



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Desarrollo y caracterización de formulaciones de ácido poliláctico con de citrato de trietilo para el desarrollo de materiales empleados en fabricación aditiva.

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería, Procesado y Caracterización de
Materiales

AUTOR/A: Lázaro Hernández, Carlos

Tutor/a: Boronat Vitoria, Teodomiro

Cotutor/a: Ivorra Martínez, Juan

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

Resumen

El presente proyecto aborda la elaboración y empleo de filamentos de ácido poliláctico (PLA) en fabricación aditiva. Se propone utilizar diferentes formulaciones de PLA modificadas mediante el uso de un plastificante como el citrato de trietilo (TEC). Para alcanzar la obtención de muestras de ensayo, se llevan a cabo varios procesos que incluyen la obtención de las formulaciones de PLA plastificadas mediante el empleo de una extrusora de doble husillo. Tras obtener las formulaciones se emplea una extrusora mono husillo con la cual fabricar el filamento calibrado. Finalmente, los diferentes filamentos empleados se destinan a la obtención de muestras de ensayo utilizando técnicas de fabricación aditiva.

Debido a las peculiaridades que ofrece el proceso de fabricación aditiva mediante deposición fundida para las diferentes formulaciones propuestas, se propone el empleo de diferentes orientaciones del patrón de impresión. Adicionalmente y debido a la versatilidad que ofrece la fabricación aditiva, también se propone intercalar diferentes formulaciones de los materiales desarrollados para comprobar su efecto. Todos estos parámetros tienen efectos sobre las propiedades mecánicas de las muestras como pueden ser el comportamiento a tracción, el comportamiento a flexión y a impacto.

Más allá de la caracterización mecánica, se propone caracterizar el comportamiento de las muestras de ensayo desde diferentes perspectivas. Se contempla examinar el comportamiento térmico de las formulaciones mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA). Otro de los estudios a realizar está relacionado con el comportamiento mecánico en condiciones dinámicas de temperatura (DMTA). Finalmente, también se propone la utilización del análisis de la morfología de la superficie de fractura mediante microscopía electrónica de barrido (FESEM) de las muestras de impacto, de esta forma se busca analizar la adhesión de las diferentes capas depositadas durante la fabricación de las muestras. Finalmente se busca explorar el comportamiento de memoria de forma de las diferentes formulaciones desarrolladas.

Palabras clave: PLA; plastificante; fabricación aditiva; aditivos naturales

Resum

El present projecte aborda l'elaboració i l'ús de filaments d'àcid polilàctic (PLA) en fabricació additiva. Es proposa utilitzar diferents formulacions d'àcid polilàctic modificades mitjançant l'ús d'un plastificant com el citrat de trietil (TEC). Per aconseguir l'obtenció de mostres d'assaig, es duen a terme diversos processos que inclouen l'obtenció de les formulacions d'àcid polilàctic plastificades mitjançant l'ús d'una extrusora de doble claveguera. Després d'obtenir les formulacions s'empra una extrusora d'una claveguera amb la qual fabricar el filament calibrat. Finalment, els diferents filaments emprats es destinen a l'obtenció de mostres d'assaig mitjançant l'ús d'una impressora 3D.

A causa de les peculiaritats que ofereix el procés de fabricació additiva mitjançant deposició fosa per a les diferents formulacions proposades, es proposa l'ús de diferents orientacions del patró d'impressió. Addicionalment i a causa de la versatilitat que ofereix la fabricació additiva, també es proposa intercalar diferents formulacions dels materials desenvolupats per a comprovar el seu efecte. Tots estos paràmetres tenen efectes sobre les propietats mecàniques de les mostres com poden ser el comportament a tracció, el comportament a flexió i a impacte.

Més enllà de la caracterització mecànica, es proposa caracteritzar el comportament de les mostres d'assaig des de diferents perspectives. Es contempla examinar el comportament tèrmic de les formulacions mitjançant calorimetria diferencial d'escombratge (DSC) i termogravimetria (TGA). Un altre dels estudis a realitzar està relacionat amb el comportament mecànic en condicions dinàmiques de temperatura (DMTA). Finalment, també es proposa la utilització de l'anàlisi de la morfologia de la superfície de fractura mitjançant microscopia electrònica d'escombratge (FESEM) de les mostres d'impacte, d'esta manera es busca analitzar l'adhesió de les diferents capes depositades durant la fabricació de les mostres. Finalment es busca explorar el comportament de memòria de forma de les diferents formulacions desenvolupades.

Paraules clau: PLA; plastificant; fabricació additiva; additius naturals

Abstract

This project deals with the development and use of polylactic acid (PLA) filaments in additive manufacturing. It is proposed to use different formulations of polylactic acid modified using a plasticizer such as triethyl citrate (TEC). In order to obtain test samples, several processes are carried out, including obtaining the plasticised polylactic acid formulations using a twin-screw extruder. After obtaining the formulations, a single-screw extruder is used to manufacture the calibrated filament. Finally, the different filaments used are used to obtain test samples by means of a 3D printer.

Due to the peculiarities offered by the additive manufacturing process by molten deposition for the different formulations proposed, the use of different orientations of the printing pattern is proposed. Additionally, and due to the versatility offered by additive manufacturing, it is also proposed to intercalate different formulations of the developed materials to check their effect. All these parameters have effects on the mechanical properties of the samples such as tensile, flexural and impact behaviour.

Beyond the mechanical characterisation, it is proposed to characterise the behaviour of the test samples from different perspectives. The thermal behaviour of the formulations will be examined using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TGA). Another of the studies to be carried out is related to the mechanical behaviour under dynamic temperature conditions (DMTA). Finally, it is also proposed the use of fracture surface morphology analysis by scanning electron microscopy (FESEM) of the impact samples, in order to analyse the adhesion of the different layers deposited during the fabrication of the samples. Finally, the shape memory behaviour of the different formulations developed is explored.

Keywords: PLA; plasticizer; additive manufacturing; natural additives.

Tabla de contenido

Resumen	1
Resum	3
Abstract	5
Listado de Figuras	11
Listado de Tablas	15
I. Introducción.....	17
I.1. Estado del arte de la impresión 3D.....	19
I.1.1. Evolución y estado actual de la tecnología de impresión 3D.	19
I.1.2. Principales métodos de impresión 3D y sus aplicaciones.	20
Estado de la materia prima SÓLIDA	20
Estado de la materia prima LÍQUIDA	21
Estado de la materia prima POLVO.....	22
I.2. Fundamentos de los polímeros en la impresión 3D.	23
I.2.1. Polímeros utilizados en impresión 3D y sus propiedades.	23
I.2.2. Ventajas y limitaciones del PLA como material de impresión 3D.	24
I.3. Uso de plastificantes en el PLA.	25
I.3.1. Teoría de plastificación.	25
I.3.2. Clasificación de plastificantes.	27
I.3.3. Citrato de trietilo, características y ejemplos de uso.	27
I.4. Propiedades ortotrópicas en la impresión 3D.	28
I.4.1. Descripción de los patrones de relleno más comunes en la impresión 3D.	28
I.4.2. Influencia de los patrones de relleno en las propiedades mecánicas de las piezas impresas.	31
I.5. Impresión 3D multimaterial y su aplicación.	31
I.5.1. Concepto y ventajas de la impresión 3D multimaterial.	31
I.5.2. Desafíos técnicos en la impresión de probetas multimaterial.	32

I.5.3.	Potencial de las combinaciones de materiales en propiedades mecánicas mejoradas.....	33
I.6.	Memoria de forma en polímeros.....	34
I.6.1.	Principios básicos del comportamiento de memoria de forma en polímeros.	34
I.6.2.	Factores que influyen la memoria de forma en materiales poliméricos.	35
I.6.3.	Aplicaciones y relevancia de la memoria de forma en el contexto de la impresión 3D.	36
II.	Objetivos	37
II.1.	Objetivo general.....	39
II.2.	Objetivos particulares.	39
II.3.	Objetivos de desarrollo sostenible.	39
III.	Experimental	41
III.1.	Materiales.	43
III.2.	Proceso de fabricación.....	44
III.3.	Técnicas y ensayos de caracterización.....	50
III.3.1.	Propiedades mecánicas.	50
III.3.2.	Caracterización térmica.	52
III.3.3.	Caracterización termo-mecánica.....	54
III.3.4.	Caracterización del índice de fluidez del material.....	55
III.3.5.	Morfología de la fractura.....	56
III.3.6.	Parámetro de solubilidad de polímeros y plastificantes.	56
III.3.7.	Caracterización de la memoria de forma de los materiales...58	
IV.	Resultados y Discusión	61
IV.1.	Estudio de solubilidad del PLA y TEC.	63
IV.2.	Estudio del efecto de la aditivación de TEC sobre el comportamiento mecánico del PLA.	64
IV.2.1.	Variación de las propiedades de tracción del PLA con diferente contenido de TEC y orientación del laminado.	64
IV.2.2.	Variación de las propiedades de flexión del PLA con diferente contenido de TEC y orientación del laminado.	68

IV.2.3.	Variación de las propiedades de impacto del PLA con diferente contenido de TEC y orientación del laminado.	72
IV.3.	Estudio del efecto de la aditivación de plastificante TEC en el comportamiento térmico del PLA.	75
IV.3.1.	Caracterización térmica mediante Calorimetría Diferencial de Barrido del PLA con distinto contenido de TEC.....	75
IV.3.2.	Caracterización térmica mediante termogravimetría del PLA con diferente contenido de TEC.	79
IV.4.	Estudio del efecto de la aditivación de plastificante TEC en el comportamiento termo-mecánico del PLA.	81
IV.4.1.	Caracterización mediante análisis térmico-dinámico-mecánico del PLA con diferente contenido de TEC y orientación de laminación.	81
IV.5.	Estudio del índice de fluidez de las diferentes formulaciones.	87
IV.6.	Estudio de la morfología de las superficies de fractura por impacto del sistema PLA+TEC.	88
IV.7.	Estudio de la programación de memoria de forma de las diferentes formulaciones y multimateriales procesados.	94
V.	Conclusiones	99
V.1.	Conclusiones	101
V.1.1.	En relación con la caracterización de las formulaciones de PLA+TEC.	101
V.1.2.	En relación con la caracterización de los multimateriales. ..	102
V.1.3.	Trabajos Futuros.	103
VI.	Referencias	105

Listado de Figuras

Figura 1. Esquema del proceso FDM [5].....	20
Figura 2. Esquema del proceso SLA [5].	21
Figura 3. Esquema del proceso 3D Plotting [7].	21
Figura 4. Esquema del proceso SLS [5].....	22
Figura 5. Esquema del proceso 3DP [5].....	22
Figura 6. Estructura básica del PLA [14].	24
Figura 7. Esquemización de las 3 teorías de plastificación comentadas [17]...26	
Figura 8. Estructura química del TEC [21].	28
Figura 9. Patrones de relleno más característicos del software Cura [27].	30
Figura 10. Ejemplo de impresora 3D multimaterial FDM [34].....	33
Figura 11. Ejemplo 1 impresión 3D multimaterial [35].....	33
Figura 12. Ejemplo 2 impresión 3D multimaterial [36].....	34
Figura 13. Esquema de un material con programación de memoria de forma [39].	35
Figura 14. Ejemplo de material con memoria de forma impreso en 3D, se trata de un actuador que actúa con la temperatura y corta la corriente [40].	36
Figura 15. Objetivos de desarrollo sostenible [43].	40
Figura 16. Muestra ácido poliláctico (PLA).....	43
Figura 17. Muestra Citrato de trietilo (TEC).	43
Figura 18. Mini-extrusora Xplore Micro Compounder MC-40.....	45
Figura 19. Material obtenido de la extrusora y granza obtenida de la molienda.	45
Figura 20. Equipo de hacer filamento, Filament Makers Composer 3devo-450. 46	
Figura 21. Filamentos obtenidos del procesado, empezando por la izquierda, PLA – PLA+10%TEC – PLA+20%TEC.	46
Figura 22. Gráfica del diámetro obtenido del procesado de material por la máquina Filament Makers Composer 3devo-450.....	47
Figura 23. Impresora 3D, Lyra3D GAMMA-350.....	47
Figura 24. Resultado del proceso de impresión.	49
Figura 25. Equipo de ensayos universal, DUOTRAC-10/1200 de Ibertest.	50

Figura 26. Accesorio de flexión del equipo de ensayos universal, DUOTRAC-10/1200 de Ibertest.....	51
Figura 27. Péndulo Charpy de Metrotec S.A.	52
Figura 28. Calorímetro diferencial de barrido, DSC 25-TA Instruments.	53
Figura 29. Equipo de ensayo termogravimétrico, TGA2050 de TA Instruments.	54
Figura 30. Equipo de ensayo termo dinámico-mecánico, DTMT1 de Mettler-Toledo.....	55
Figura 31. Equipo para medir MFI de Techlab Systems.	55
Figura 32. Equipo de FESEM, suministrado por Oxford Instruments.	56
Figura 33. Equipo utilizado para el ensayo de programación de memoria de forma.	59
Figura 34. Método de medir el ángulo de recuperación.	59
Figura 35. Diagrama de solubilidad de Bagley del PLA y TEC.....	64
Figura 36. Resultados ensayo de tracción, laminado longitudinal.	65
Figura 37. Resultados ensayo de tracción, laminado perpendicular.	66
Figura 38. Resultados ensayo de flexión, laminado longitudinal.....	69
Figura 39. Resultados ensayo de flexión laminado perpendicular.	70
Figura 40. Resultados resistencia impacto Charpy, laminado longitudinal. Nota: los * marcan los N/B, lo que indica que las probetas no han roto.	73
Figura 41. Resultados resistencia impacto Charpy, laminado perpendicular.....	74
Figura 42. Termogramas de las muestras ensayadas mediante calorimetría diferencial de barrido.	76
Figura 43. Termogramas del segundo ciclo de calentamiento.	77
Figura 44. Porcentaje de pérdida de masa.....	79
Figura 45. Derivada de pérdida de masa.....	80
Figura 46. Resultados ensayo DTMA módulo de almacenamiento E' , laminado longitudinal.....	82
Figura 47. Resultados ensayo DTMA módulo de pérdidas E'' , laminado longitudinal.....	83
Figura 48. Resultados ensayo DTMA factor de amortiguamiento $\tan(\delta)$, laminado longitudinal.....	84

Figura 49. Resultados ensayo DTMA módulo de almacenamiento E' , laminado perpendicular.	85
Figura 50. Resultados ensayo DTMA módulo de pérdidas E'' , laminado perpendicular.	85
Figura 51. Resultados ensayo DTMA factor de amortiguamiento $\tan(\delta)$, laminado perpendicular.	86
Figura 52. Resultados ensayo MFI para 190 °C (temperatura fabricante) y 210 °C (temperatura impresión).....	87
Figura 53. Imágenes FESEM a 27 aumentos. a) PLA laminado longitudinal; b) PLA laminado perpendicular. Imágenes FESEM a 500 aumentos. c) PLA laminado longitudinal; d) PLA laminado perpendicular.....	89
Figura 54. Imágenes FESEM a 27 aumentos. a) PLA+10%TEC laminado longitudinal; b) PLA+10%TEC laminado perpendicular. Imágenes FESEM a 500 aumentos. c) PLA+10%TEC laminado longitudinal; d) PLA+10%TEC laminado perpendicular.	90
Figura 55. Imágenes FESEM a 27 aumentos. a) PLA+20%TEC laminado longitudinal; b) PLA+20%TEC laminado perpendicular. Imágenes FESEM a 500 aumentos. c) PLA+20%TEC laminado longitudinal; d) PLA+20%TEC laminado perpendicular.	91
Figura 56. Imágenes FESEM a 27 aumentos. a) PLA-10-PLA laminado longitudinal; b) PLA-10-PLA laminado perpendicular. Imágenes FESEM a 100 aumentos. c) PLA-10-PLA laminado longitudinal; d) PLA-10-PLA laminado perpendicular.....	92
Figura 57. Imágenes FESEM a 27 aumentos. a) 20-PLA-20 laminado longitudinal; b) 20-PLA-20 laminado perpendicular. Imágenes FESEM a 100 aumentos. c) 20-PLA-20 laminado longitudinal; d) 20-PLA-20 laminado perpendicular.....	92
Figura 58. Imágenes FESEM a 27 aumentos. a) 20-10-20 laminado longitudinal; b) 20-10-20 laminado perpendicular. Imágenes FESEM a 100 aumentos. c) 20-10-20 laminado longitudinal; d) 20-10-20 laminado perpendicular.	93
Figura 59. Resultados del ensayo memoria de forma porcentaje ángulo recuperado, laminado longitudinal.	94
Figura 60. Resultados del ensayo memoria de forma porcentaje ángulo recuperado, laminado perpendicular.....	96

Listado de Tablas

Tabla 1. Polímeros utilizados en la impresión 3D, propiedades y aplicaciones [9].	23
Tabla 2. Composición de las mezclas utilizadas.	44
Tabla 3. Condiciones de extrusión para las diferentes formaciones en la mini-extrusora Xplore Micro Compounder MC-40.....	44
Tabla 4. Perfiles de procesamiento de cada uno de los materiales para la obtención de filamento en la Filament Makers Composer 3devo-450.....	46
Tabla 5. Parámetros estándar para todas la impresión de todas las probetas. ..	48
Tabla 6. Temperaturas de impresión de cada uno de los materiales.	49
Tabla 7. Valores obtenidos de las componentes y del parámetro de solubilidad del PLA y TEC.	63
Tabla 8. Valores de RED, R_a y δ_v del PLA y TEC.	63
Tabla 9. Resumen ensayo de tracción impreso con orientación longitudinal. (tensión máxima- σ_m ; módulo de elástico- E_t ; deformación a la rotura- ϵ_b).	64
Tabla 10. Resumen ensayo de tracción impreso con orientación perpendicular. (tensión máxima- σ_m ; módulo elástico- E_t ; deformación a la rotura- ϵ_b).	66
Tabla 11. Resumen ensayo de flexión, laminado longitudinal (tensión de máxima de flexión- σ_f ; deformación a flexión- ϵ_{fM} ; módulo de flexión- E_f).	68
Tabla 12. Resumen ensayo de flexión laminado perpendicular (tensión de máxima de flexión- σ_f ; deformación a flexión- ϵ_{fM} ; módulo de flexión- E_f).	69
Tabla 13. Resumen de los datos del ensayo de resistencia al impacto Charpy, laminado longitudinal (resistencia al impacto Charpy de probeta entallada- a_{cN}). Nota: N/B indica que las probetas no han roto en el ensayo.	72
Tabla 14. Resumen de los datos del ensayo de resistencia al impacto Charpy, laminado perpendicular (resistencia al impacto Charpy de probeta entallada- a_{cN}).	74
Tabla 15. Resumen de las propiedades térmicas obtenidas en el tercer ciclo térmico (temperatura transición vítrea- T_g ; temperatura de cristalización en frío- T_{cc} ; temperatura de fusión 1- T_{m1} ; temperatura de fusión 2- T_{m2} ; entalpía de cristalización en frío- ΔH_{cc} ; entalpía de fusión- ΔH_m ; grado cristalinidad- X_c).	77
Tabla 16. Resumen ensayo termogravimetría.	81
Tabla 17. Resumen ensayo DTMA, laminado longitudinal.	86

Tabla 18. Resumen ensayo DTMA, laminado perpendicular.	86
Tabla 19. Índice de fluidez a la temperatura que marca el fabricante, 190 °C....	87
Tabla 20. Índice de fluidez a la temperatura de impresión 3D, 210 °C.	88
Tabla 21. Resumen de los ángulos inicial y final de los diferentes materiales, laminado longitudinal.....	95
Tabla 22. Resumen de los ángulos inicial y final de los diferentes materiales, laminado perpendicular.	96

I. Introducción

I.1. Estado del arte de la impresión 3D.

La fabricación aditiva (AM) más conocida como impresión 3D, es una técnica capaz de crear una gran variedad de estructuras y geometrías complejas a partir de datos de modelos tridimensionales (3D). Este proceso implica la deposición de sucesivas capas de material, las cuales se van superponiendo para construir el objeto deseado. Se podría definir como “la fabricación de objetos a partir de datos de modelos 3D mediante la superposición de capas de material” [1, 2].

I.1.1. Evolución y estado actual de la tecnología de impresión 3D.

El primer registro sobre la impresión 3D mediante el proceso aditivo es del 1981 del inventor japonés, Hideo Kodama [1]. Inventó una máquina que mediante luces ultravioletas (UV) podía endurecer polímeros y crear objetos sólidos, este fue el antecesor de la estereolitografía (SLA).

Más tarde Charles Hull [2] en 1986 inventó la estereolitografía, un proceso que utiliza la misma tecnología que el inventor japonés para crear pequeñas versiones de los objetos para poder testarlos previo a la fabricación del producto real, es decir prototipos. El objeto se imprime capa por capa endureciendo cada una de estas mediante luz UV, se limpia con un disolvente para retirar la resina que no ha sido dura y obtener la pieza definitiva. El proceso utiliza diseños asistidos por ordenador (CAD) para crear los modelos 3D [3].

Después de la invención de Charles Hull aparecieron nuevas técnicas, como el sinterizado selectivo por láser (SLS) que es una técnica más avanzada de impresión 3D la cual fue patentada en 1988 por Carl Deckard [4]. Esta tecnología usa un haz láser para fundir el polvo polimérico de manera selectiva, capa por capa, este permite crear formas más complejas que el SLA.

El modelado por deposición fundida (FDM) fue desarrollado más tarde en 1989 por Scott Crump [4], este funciona calentando un filamento termoplástico y extruyéndolo por capas superpuestas para formar un objeto, todo esto con ayuda de un laminador de un sistema CAD. El sistema FDM es la forma más común de impresión 3D en la actualidad.

La impresión 3D ha evolucionado y avanzando en estos últimos años a pasos agigantados. Resulta asombroso poder imprimir de forma casi instantánea y desde casa cualquier modelo 3D.

La AM está desempeñando un papel revolucionario en la industria actual y promete continuar su impacto en la futura Industria 4.0. La demanda de AM se ha expandido desde sectores como la automoción hasta áreas como la construcción, la industria médica, alimentaria y espacial. Actualmente el proyecto

más nombrado es por parte de la administración nacional de aeronáutica y del espacio de EE. UU. (NASA) que está realizando experimentos para desarrollar la tecnología de impresión 3D en condiciones de ingravidez (Cero-G). Paralelamente, se está investigando en la producción de micropartículas impresas en 3D, para poder desarrollar componentes electrónicos de muy pequeño tamaño [4].

I.1.2. Principales métodos de impresión 3D y sus aplicaciones.

En este apartado se van a mostrar las tecnologías de impresión 3D, se pueden clasificar de muchas maneras, en este caso se dividirán por el estado de la materia prima utilizada, centrándose en los materiales poliméricos, aunque en la actualidad se pueden encontrar una gran variedad de materiales para este uso como puede ser los metales, hormigones, etc. Se explicará el funcionamiento de estas y sus aplicaciones en la industria.

Estado de la materia prima SÓLIDA

- *Fused Deposition Modeling* (FDM)

Esta técnica consiste en introducir un filamento termoplástico a través de una cámara de extrusión continuamente donde se sobrepasa la temperatura de fusión (T_m) del material y luego se deposita capa por capa sobre una plataforma calefactable, solidificándose rápidamente. Cada capa se adhiere a la anterior, formando la pieza deseada. Los materiales poliméricos más utilizados son los termoplásticos, más adelante se expondrán algunos de ellos. Y se utiliza para la fabricación de prototipos, moldes patrón y piezas funcionales [4-6].

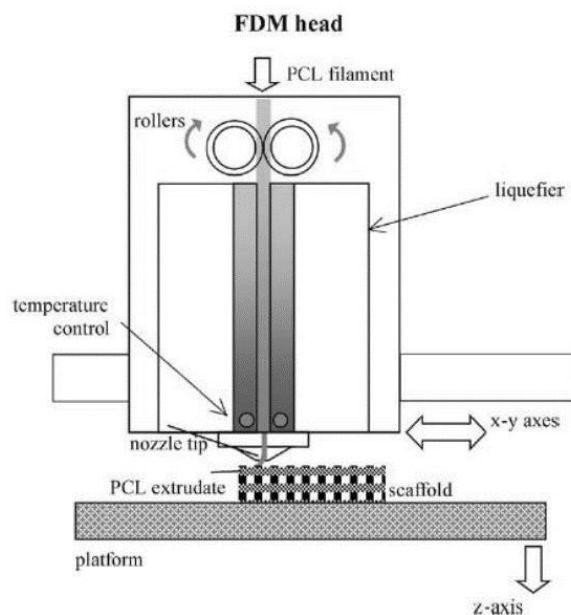


Figura 1. Esquema del proceso FDM [5].

Estado de la materia prima LÍQUIDA

- *Steriolithography (SLA)*

Esta tecnología utiliza una plataforma sumergida en resina líquida monomérica, donde un láser selectivamente cura las capas de resina siguiendo el modelo digital, repitiendo el proceso capa por capa hasta la finalización de la pieza. El material utilizado es una resina curable mediante UV. Se utiliza para la obtención de prototipos, moldes patrón y piezas decorativas [4, 5].

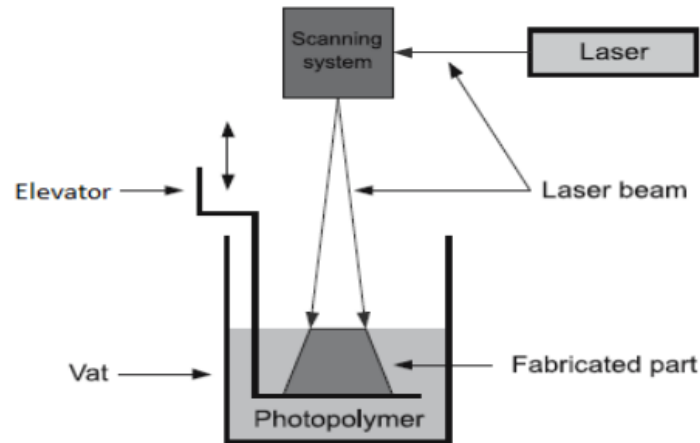


Figura 2. Esquema del proceso SLA [5].

- *3D Plotting/direct-write*

Esta técnica consiste en extruir un material viscoso desde una jeringa presurizada, el cabezal posee un movimiento tridimensional y la plataforma se mantiene fija, las capas se superponen y se unen entre ellas. Para finalizar la pieza se producen reacciones de curado que pueden ocurrir mediante componentes reactivos mezclados o activadas por calor o UV. Los materiales utilizados en esta técnica son PCI, PLA e hidrogel.

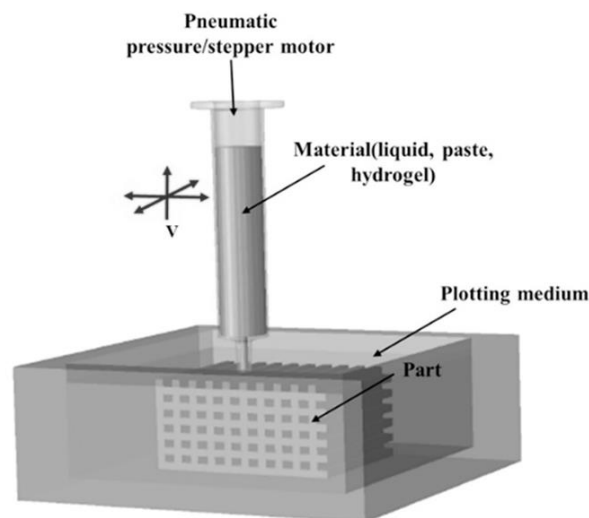


Figura 3. Esquema del proceso 3D Plotting [7].

Estado de la materia prima POLVO

- *Selective Laser Sintering (SLS)*

El proceso SLS utiliza un haz láser para fundir y fusionar selectivamente el material en polvo sobre la plataforma, formando piezas sólidas. El polvo se esparce y precalienta antes de la sinterización, donde el láser lo funde según la trayectoria, capa por capa. Los materiales utilizados son termoplásticos o mezclas de termoplásticos con metales. Se utiliza para la obtención de prototipos principalmente [4, 5, 8].

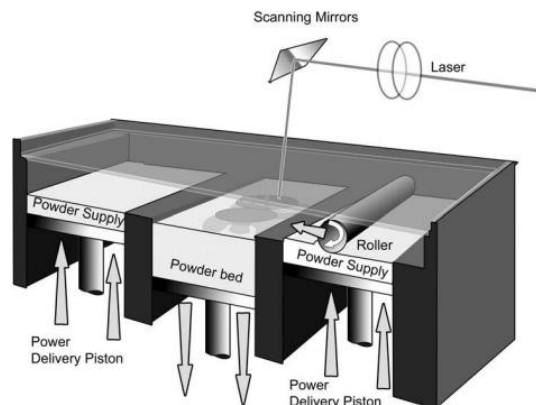


Figura 4. Esquema del proceso SLS [5].

- *Inkjet 3D Printing (3DP)*

La tecnología 3DP se basa en esparcir el material en forma de polvo sobre la plataforma y se unen selectivamente mediante la deposición de un aglutinante líquido aplicado con un cabezal de inyección de tinta. Después de formar una capa, la plataforma desciende para agregar la siguiente capa de polvo, repitiendo el proceso hasta completar la pieza. Finalmente, se retira el polvo no ligado por el aglutinante para obtener el producto final y se realiza un proceso de sinterizado. El material que utilizado es todo aquel material que pueda ser polvo y ligarse con aglutinantes [5, 7].

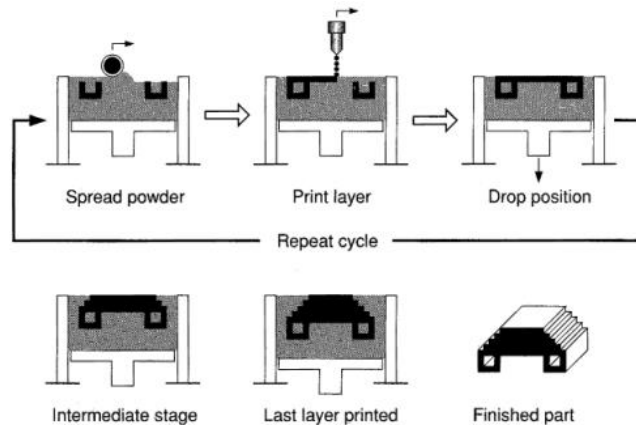


Figura 5. Esquema del proceso 3DP [5].

I.2. Fundamentos de los polímeros en la impresión 3D.

Los polímeros son el material más utilizado comúnmente dentro de la impresión 3D debido a su alta disponibilidad, bajo coste, buenas propiedades mecánicas, reducido peso y fácil adaptabilidad a las diferentes tecnologías de impresión. Por todos estos motivos son ampliamente utilizados en la AM de los sectores como automoción, salud, juguetera, etc. [3, 7].

I.2.1. Polímeros utilizados en impresión 3D y sus propiedades.

A continuación, se va a mostrar una amplia gama de los polímeros más utilizados en la impresión 3D, además de nombrar las propiedades que hacen que estos sean atractivos y una opción para la fabricación de piezas 3D. Además, en este caso se indicarán las tecnologías disponibles para cada material.

Tabla 1. Polímeros utilizados en la impresión 3D, propiedades y aplicaciones [9].

Material	Tecnologías	Propiedades	Aplicaciones
ABS	FDM - 3DPlotting SLA - 3DP	Duro, liviano, alta resolución y cierta flexibilidad	Maquetas, fabricación.
PLA	FDM - SLS - SLA	Biodegradable, liviano, buena resistencia	Prototipos, modelos funcionales, fabricación.
PET	FDM	Duro, flexible, apto para alimentos	Fabricación, modelos funcionales.
PETG	FDM	Duro, no inflamable, apto para alimentos, resistencia al medioambiente	Prototipos, modelos funcionales, fabricación.
Nylon	FDM - SLS	Duro, relativa flexibilidad, resistencia productos químicos	Prototipos, herramientas, aplicaciones médicas.
TPU	FDM - SLS	Flexible, deformable, resistente a impactos, buena amortiguación a vibraciones, estabilidad UV.	Prototipos flexibles y funcionales.

PC	FDM	Alta resistencia, transparencia.	Fabricación en el sector óptico, objetos decorativos y piezas mecánicas.
PEEK	FDM - SLS	Biocompatible, alta durabilidad y resistencia al calor.	Fabricación industria aeroespacial, química, medica.
PP	FDM	Resistencia al desgaste, buena resiliencia, relativa flexibilidad y dureza.	Fabricación industria del automóvil y textil.
HIPS	FDM - SLA	Soluble y duradero.	Material de soporte, contenedores de transporte.
PVA	FDM	Soluble.	Material de soporte.

I.2.2. Ventajas y limitaciones del PLA como material de impresión 3D.

De todos los materiales nombrados en el apartado anterior, se quiere hacer especial mención al ácido poliláctico (PLA), debido a que destaca como uno de los biomateriales más prometedores y empleados en la impresión 3D por su biocompatibilidad, facilidad de uso y capacidad de degradación en diferentes condiciones como el compost o dentro del cuerpo humano. Además, para la AM es atractivo por su baja temperatura de fusión. A continuación, se mostrarán algunas de las propiedades de este material, las cuales se comentarán para ver los puntos fuertes y débiles [10, 11].

El PLA es uno de los polímeros más empleado en una gran variedad de aplicaciones. Es un polímero termoplástico, de origen bio, biodegradable y biocompatible. El material base del PLA es el ácido láctico, el cual se produce por la fermentación de recursos renovables como el almidón. Además, de poseer unas propiedades muy similares a los termoplásticos tradicionales de origen fósil.

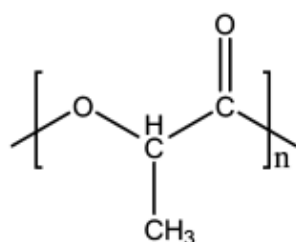


Figura 6. Estructura básica del PLA [14].

Este posee un módulo elástico y una resistencia a la tensión bastante altas. Además, la degradación de este polímero no es tóxica, dato muy a tener en cuenta para ciertas aplicaciones. El PLA actualmente está comercializado en un amplio abanico de campos y aplicaciones tecnológicamente importantes para la industria [12].

Uno de los inconvenientes es su baja resistencia al impacto y reducida elongación a la rotura, lo que hace que sea quebradizo, además posee una baja temperatura de degradación, lo que hace que tenga ciertas limitaciones. Esto lleva a que, para competir con los polímeros de bajo coste y que mejoran el rendimiento del PLA, se deba realizar una ardua investigación.

Una de las principales líneas de investigación es la incorporación de aditivos, como plastificantes, ya que estos modifican las propiedades más débiles del PLA haciendo que puedan competir contra esos materiales que se nombraron anteriormente. Los PLA plastificados muestran una mejoría al impacto y una mayor deformación a la rotura, además de incrementar su elasticidad.

I.3. Uso de plastificantes en el PLA.

I.3.1. Teoría de plastificación.

Los plastificantes se definen como “sustancia o material incorporado a un material (normalmente polimérico) para incrementar la flexibilidad, maleabilidad o distensibilidad”, esta definición la da la unión internacional de química pura y aplicada (IUPAC) [13]. La adición de estos materiales a los polímeros se hace para mejorar la ductilidad, la procesabilidad reduciendo la temperatura de transición vítrea (T_g). Hoy en día está creciendo el interés por estos debido a que se están usando de origen natural, los cuales poseen las siguientes características:

- Baja toxicidad
- Baja migración
- Buena compatibilidad
- Bajo peso molecular

La incorporación de estos hace que las propiedades mecánicas resistentes de los materiales base se reduzcan, mientras que las propiedades mecánicas dúctiles mejoren. Al añadir plastificantes hace que las cadenas poliméricas se vuelvan más flexibles, lo que hace que la viscosidad disminuya y aumente el índice de fluidez (MFI) del polímero, lo que mejora la procesabilidad. En lo referente a las propiedades térmicas se pueden ver que las temperaturas características como la de transición vítrea y fusión, se ven reducidas, esto ayuda a reducir el consumo de energía en el procesado. Y en este caso también afectaría tanto a las

propiedades ópticas, como las eléctricas y la más interesante el grado de degradabilidad [14].

Existen diferentes teorías de la plastificación, en este caso se centrará en 3 de ellas [14-16].

a) La teoría de la lubricación.

Esta teoría propone que las moléculas de plastificante se incorporan entre las cadenas poliméricas y actúan como lubricante, ya que entre cadenas poliméricas existen fuerzas de rozamiento cuando se deslizan entre ellas, entonces si se añade un lubricante se consigue que esas cadenas puedan deslizarse con mayor facilidad, en este caso el lubricante es el plastificante

b) La teoría de gel.

Esta teoría indica que los polímeros están formados por estructuras tridimensionales y tienen uniones sueltas entre moléculas en las cadenas poliméricas, esta estructura se mantiene unida mediante uniones temporales. Por lo tanto esta teoría afirma que la rigidez de los polímeros viene dada por la estructura y no por las fuerzas de fricción entre cadenas, por lo que esta teoría dice que los plastificantes ocupan los espacios entre moléculas de polímero y hacen que este sea más flexible, reduciendo la cantidad de puntos de unión entre moléculas de polímero.

c) La teoría del volumen libre.

La teoría indica que cualquier material polimérico posee un volumen libre, el cual se define como, el espacio libre en el que se pueden desplazar las cadenas, por lo que se puede deducir que los polímeros rígidos poseen muy poco volumen libre. Lo que sucede al añadir un plastificante a estos es que el volumen libre aumenta, ya que el volumen libre que poseen los plastificantes es mayor, lo que hace que se permita mayor movimiento entre cadenas poliméricas reduciendo la temperatura de transición vítrea y mejorando la flexibilidad.

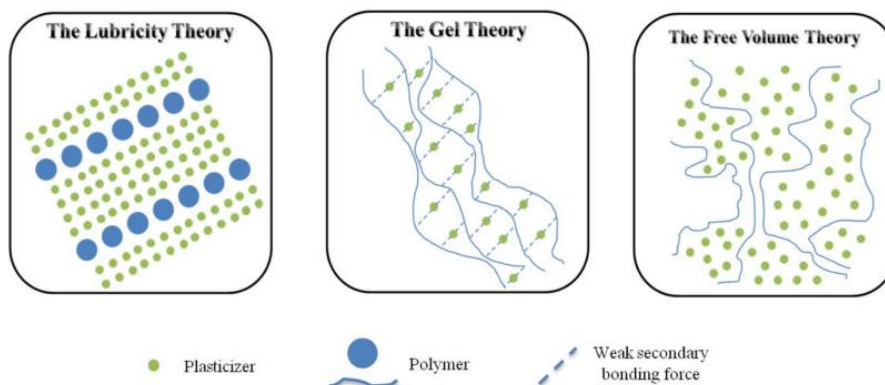


Figura 7. Esquemización de las 3 teorías de plastificación comentadas [17].

I.3.2. Clasificación de plastificantes.

Un punto clave y muy a tener en cuenta es la compatibilidad entre plastificante y polímero, ya que hay una gran cantidad de parámetros que pueden influir en la afinidad de estos. Para realizar una buena selección se puede recurrir a un estudio previo de solubilidad (δ) y parámetros de interacción (χ_T), ya que si los valores de solubilidad de ambos son similares puede ayudar a la compatibilidad entre ellos, pero no siempre es así en ocasiones son incompatibles y se produce una mala plastificación, también se debe a la mala interacción entre moléculas [18].

Por lo que una de las clasificaciones de los plastificantes se realiza según la compatibilidad con los polímeros, se dividen en primarios y secundarios. Los primarios tienen una buena miscibilidad con el polímero base, incluso en altas concentraciones de este. Por otro lado, los secundarios presentan una baja miscibilidad y tienden a migrar una vez mezclados, sirven para realizar concentraciones bajas.

Otra de las clasificaciones es según su estructura y peso molecular. Los plastificantes pueden clasificarse según si son monoméricos o poliméricos. En lo referente a los plastificantes monoméricos poseen una estructura única y simple, con un peso molecular, de 300 - 600 g/mol. Además son bastante volátiles y tienden a migrar. Por lo contrario, los plastificantes poliméricos tienen un peso molecular entre 600 - 8.000 g/mol, con una distribución específica del peso molecular. Ofrecen menor volatilidad y migración, aunque su compatibilidad es limitada [19, 20].

En este caso es interesante investigar más profundamente en los plastificantes monoméricos por su buena compatibilidad y amplio uso con el PLA. Ya que estos tienen una buena solubilidad con la matriz de PLA, debido a las interacciones polares entre los grupos éster de ambos. Dentro de estos se encuentran a los plastificantes como el glicol de polietileno, citrato de trietilo (TEC), citrato de tributilo (TBC), citrato de acetil-tri-n-butilo (ATBC), dioctil adipato (DOA), monoésteres de glucosa, ácido láctico oligomérico y glicerol [21].

I.3.3. Citrato de trietilo, características y ejemplos de uso.

Los plastificantes de ácido cítrico (CAPs) son ampliamente conocidos desde hace años por la industria polimérica, debido a que son no tóxicos y seguros en aplicaciones de la industria alimentaria, médica y juguetera [22]. Uno de los plastificantes más extendidos debido a su buena compatibilidad y mejora de las propiedades del PLA, además de ser bastante económico es el citrato de trietilo.

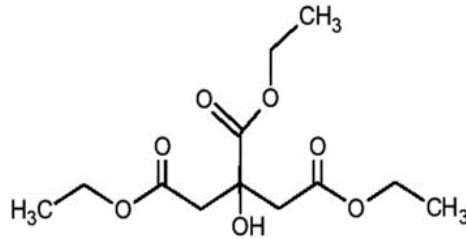


Figura 8. Estructura química del TEC [21].

El TEC es un plastificante biodegradable obtenido a partir del ácido cítrico natural. Es ampliamente utilizado por las industria del *packaging* y alimentaria debido a su buena compatibilidad con el cuerpo humano, por esto también es utilizado en ocasiones en aplicaciones médicas [23].

Su uso como plastificante es debido a que las formulaciones en las que se integra conservan la biodegradabilidad y biocompatibilidad. Diversos estudios demuestran que los ésteres de citrato tienen una buena miscibilidad con el PLA, además de mejorar ciertas propiedades de este como la elongación, tenacidad y flexibilidad. Otra parte importante es su reducida T_g , la cual hace que al mezclarse se reduzca también la del PLA y por tanto mejorar la procesabilidad de este.

I.4. Propiedades ortotrópicas en la impresión 3D.

Dentro de la impresión 3D hay muchos parámetros con los que se puede modificar las propiedades de la pieza definitiva, este caso se centrará en la tecnología FDM en el parámetro de "Orientación". Este parámetro hace referencia a cómo y en qué dirección se lamina la pieza sobre la superficie de impresión de la impresora 3D. Además, es un parámetro el cual se puede modificar desde el software laminador para poder variar por capas esta orientación y poder construir una pieza con una marcada orientación fuerte o más homogénea [24].

I.4.1. Descripción de los patrones de relleno más comunes en la impresión 3D.

A parte del parámetro indicado anteriormente hay que tener en cuenta el parámetro, *Infill Patterns*, el cual hace referencia al patrón que va a seguir el laminador para rellenar la pieza, el cual da forma a la estructura interna de esta e influye tanto en la estabilidad estructural como en las propiedades mecánicas finales de la pieza. Otro parámetro que está directamente relacionado y juega un papel crucial con este, es el *Infill Density*, el cual indica el porcentaje de llenado de material en el patrón, puede ir desde 0 hasta 100 % [25, 26].

Este apartado únicamente se centrará en los diferentes modelos de patrón que se pueden encontrar en los software de laminación, desde los más comunes hasta los más inusuales.

- *Grid*

Es un patrón de cuadrícula, presenta líneas rectas en dos direcciones lo que le hace tener mayor resistencia.

- *Lines*

Es un patrón lineal, lo que le hace tener una marcada orientación fuerte.

- *Tri-hexagon*

Es un patrón triangular, pero en vez de formar triángulos de igual tamaño, crea pequeños triángulos y hexágonos grandes. Es uno de los patrones más resistentes.

- *Triangles*

Es un patrón triangular con todos los triángulos iguales, tiene un inconveniente que son las intersecciones entre estos, es decir las conexiones en los vértices.

- *Cubic*

Este patrón consiste en cubos, tiene muy buena resistencia y evita las bolsas de aire caliente grandes, que son las que en ocasiones deforman la pieza.

- *Cubic subdivisión*

Es igual al *Cubic* pero optimiza el material y permite a la impresora funcionar más rápido.

- *Octet*

Este patrón de relleno combina tetraedros y cubos para crear relleno interno resistente. Ideal para piezas delgadas que requieren una alta resistencia.

- *Quarter cubic*

Este utiliza tetraedros y tetraedros truncados. Establece un marco interno para reducir el material, ideal para piezas finas.

- *Concentric*

Este patrón crea anillos concéntricos según las paredes externas. Tiene una mala resistencia, se utiliza normalmente para piezas flexibles o soportes.

- *ZigZag*

Es un patrón similar a *Lines*, con la diferencia de que la boquilla al encontrar un pared vuelve sobre sí misma, es más rápido pero menos resistente.

- *Cross*

Es un patrón que utiliza curvas para evitar líneas rectas y largas. Es un patrón con muy buena flexibilidad horizontal.

- *Cross 3D*

Es igual a *Cross*, pero en este caso se mejora la flexibilidad del conjunto.

- *Gyroid*

Es un patrón resistente que alterna líneas onduladas en diferentes direcciones. Es ampliamente empleado por su buena resistencia sin ser rígido, pero es un patrón complicado algorítmicamente.

- *Lightening*

Es un patrón que rellena con soportes el interior de la pieza según va necesitando, reduciendo el material y tiempo de impresión.

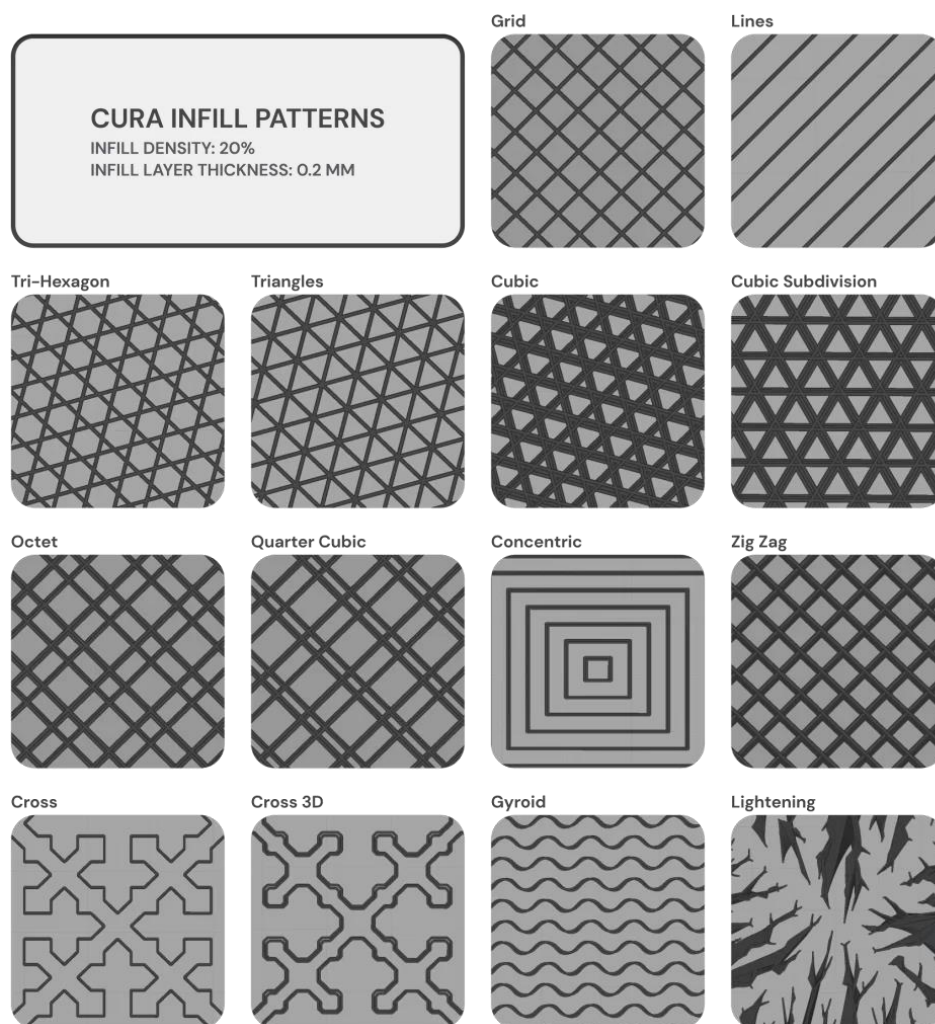


Figura 9. Patrones de relleno más característicos del software Cura [27].

I.4.2. Influencia de los patrones de relleno en las propiedades mecánicas de las piezas impresas.

Como se ha observado en el apartado anterior hay una gran variedad de patrones mediante los cuales poder rellenar una pieza, dependiendo de la aplicación que se le vaya a dar se deberá seleccionar uno u otro; y en muchas otras ocasiones únicamente influirá el tiempo de impresión y la cantidad de material que se desee gastar, pero este caso se centrará en cómo pueden afectar a las propiedades mecánicas los diferentes tipos de relleno. El parámetro comentado en el apartado anterior, *Infill Density*, también es crucial para determinar las propiedades mecánicas finales [25, 28].

Los parámetros ya comentados, *Infill Patterns* e *Infill Density*, influyen especialmente en las propiedades mecánicas debido a que muchos de los patrones nombrados anteriormente tienen una marcada dirección de trabajo, más a parte dependiendo del porcentaje de relleno podrá soportar mayores o menores cargas, en cuanto a esfuerzos de tracción [28].

Del mismo modo la resistencia a impacto mejora cuando el relleno tiene bolsas de aire en el interior y sus líneas son de pequeña longitud y con diferente orientación, ya que esto ayuda a que sea complicado la propagación de la grieta, mientras que si es un material continuo la grieta se propaga rápidamente [28].

En lo referente a la orientación de patrones también le influye la dirección de aplicación de la carga, ya que si la dirección de la carga está orientada de manera paralela al patrón podrá ser mayor, mientras que si es de manera perpendicular esta se reduce debido a que la resistencia la da la adhesión entre capas y no las líneas de deposición de material [29].

Por lo tanto a la hora de realizar una impresión 3D la cual requiera de ciertas propiedades mecánicas, hay que tener en cuenta tanto el patrón de relleno, la orientación de este y la densidad para trabajar en la dirección requerida por la pieza.

I.5. Impresión 3D multimaterial y su aplicación.

I.5.1. Concepto y ventajas de la impresión 3D multimaterial.

El concepto de impresión 3D multimaterial (MMAM) como su nombre indica se trata de imprimir una única pieza de manera continua con diversos materiales. Que no se debe confundir con la impresión 3D multicolor, ya que esta imprime el mismo material pero con diferentes colores [30].

En la impresión multimaterial también se puede combinar colores, pero lo que realmente la hace interesante es que al combinar materiales se pueden obtener mejoras en las propiedades de la pieza definitiva, debido a que cada uno

de los materiales aporta unas propiedades distintas. Así de esta manera se puede sacar el máximo provecho a la pieza obtenida en su aplicación final.

La tecnología FDM en la cual se está centrando el proyecto es una de las más sencillas de aplicar la tecnología MMAM, y no solo eso sino también de las más efectivas y productivas a la hora de combinar materiales. Debido a la gran variedad de termoplásticos que podemos encontrar en el mercado y la facilidad de uso de esta [31, 32].

Y como se ha comentado anteriormente la principal ventaja que posee esta tecnología es la combinación de propiedades en la pieza impresa definitiva, debido a la combinación de diferentes materiales.

I.5.2. Desafíos técnicos en la impresión de probetas multimaterial.

El principal desafío técnico que se encuentran a la hora de implementar esta tecnología es la combinación de materiales, es decir, cómo encajar ambos materiales en la misma pieza, se pueden superponer o combinar en la misma capa. Ya que hay que tener en cuenta las diferentes propiedades de los filamentos, las cuales pueden ayudar a que se combinen o se produzca un rechazo en entre ellos [33].

Algo a tener muy en cuenta también son las temperaturas de trabajo de los diferentes filamentos, ya que si estas difieren entre ellas será complicado utilizarlos a la vez. Esto no hace referencia solo a la temperatura de extrusión, sino también en las contracciones del material, que en muchas ocasiones crea problemas de adhesión entre la cama y el material [32].

La velocidad de impresión también es un parámetro muy reseñable, ya que este puede hacer que el uno de los filamentos se atasque debido a lo comentado anteriormente de las diferentes temperaturas de trabajo, y relacionado con este están las retracciones que realiza la máquina para cambiar de capas o zonas de trabajo, si se trata de un material flexible no es recomendable el uso de estas.

Al igual que se recomienda siempre realizar una limpieza de la boquilla para obtener el material lo más homogéneo posible cada vez que se realice un cambio, para realizar una correcta impresión y reparto de materiales según la laminación previa realizada por el *software*.

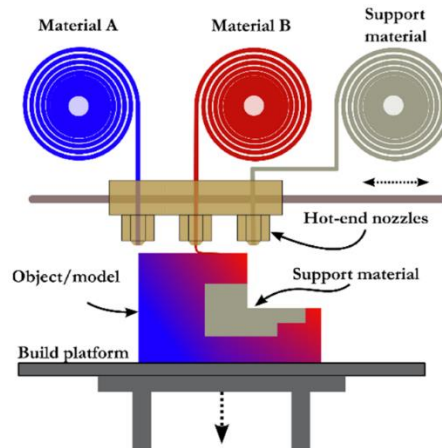


Figura 10. Ejemplo de impresora 3D multimaterial FDM [34].

I.5.3. Potencial de las combinaciones de materiales en propiedades mecánicas mejoradas.

Lo comentado anteriormente se extrapola hasta las propiedades mecánicas finales, ya que todo influye en la pieza final. Este tipo de tecnología es muy interesante, ya que permite obtener piezas con diferentes materiales, depositando el material más idóneo en cada caso en cada una de las partes seleccionadas, por ejemplo, si se busca flexibilidad en una zona concreta y el resto que sea un material más rígido, se puede conseguir gracias a la laminación por partes y al cambio de material del sistema FDM.

Un ejemplo de esto puede ser el siguiente. Se puede observar el potencial de esta tecnología, la cual en este caso ha combinado un material flexible (Color negro) para poder realizar el movimiento de abrir y cerrar; y luego el color verde que se trata de un material más resistente para evitar que se rompan los dientes al presionar.



Figura 11. Ejemplo 1 impresión 3D multimaterial [35].

Otro ejemplo en el que se muestra cómo se puede combinar y obtener un abanico más amplio de propiedades puede ser el siguiente, que al igual que en el caso anterior consta de 2 materiales. Se trata de un cojinete con su soporte, el color blanco se trata de un material resistente a la fricción y el de color negro es un material más rígido para poder anclar y que se mantenga fijo.



Figura 12. Ejemplo 2 impresión 3D multimaterial [36].

Por lo comentado y mostrado se puede determinar el gran potencial que tiene la tecnología MMAM a la hora de crear piezas con un abanico de propiedades más amplio.

I.6. Memoria de forma en polímeros.

A la hora de hablar de polímeros con programación de memoria de forma (SPMs) se hace referencia a aquellos que pueden memorizar una forma diferente a la que se ha procesado, mantenerla en el tiempo de manera fija y bajo ciertas condiciones volver a su forma original [37]. Este tipo de materiales ha despertado una gran motivación en investigadores y sobre todo en la industria. A continuación, se mostrará los principios generales de estos y su relevancia en impresión 3D.

I.6.1. Principios básicos del comportamiento de memoria de forma en polímeros.

El principio básico del comportamiento de memoria de forma es encontrar la programación de este. Este es el primer paso para un ciclo de memoria de forma, es decir, como programar el polímero para que tenga memoria de forma y porque vía hacerlo [38].

Este proceso conlleva 3 etapas las cuales son: deformación de la forma, fijación de esta y evacuar tensiones externas. Previamente a realizar la programación se debe aplicar calor externo, para ayudar a la deformación, ya que aumentar la temperatura hace que el movimiento entre cadenas sea más sencillo, la temperatura debe ser cercana a la transición vítrea (T_g). Una vez aplicada la deformación se debe reducir la temperatura pero manteniendo la presión externa para mantener la deformación. Dentro de esta deformación se incluyen cambios tanto físicos como químicos, por lo tanto se obtendrá una forma temporal al enfriarse y retirar la tensión externa [39, 40].

La forma temporal se puede mantener sin estímulo externo, pero es más inestable que la forma original, debido al estrés y energía almacenada durante la deformación.

Por lo tanto cuando se aplica un estímulo concreto para este, se libera la energía interna y el estrés almacenado, permitiendo recuperar la flexibilidad y movilidad de las cadenas poliméricas, recuperando al forma original de este. Es posible repetir varias veces el proceso de programación, así de esta manera se puede obtener diversas formas temporales para una única forma original [39].

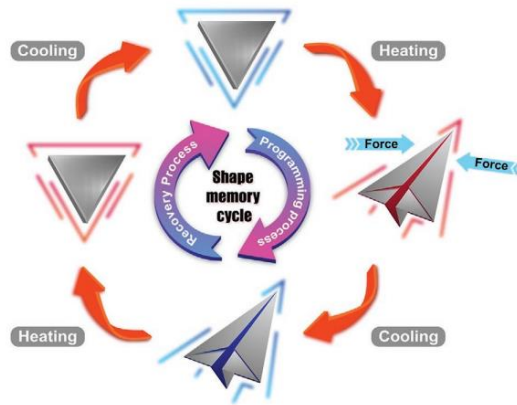


Figura 13. Esquema de un material con programación de memoria de forma [39].

I.6.2. Factores que influyen la memoria de forma en materiales poliméricos.

A la hora de seleccionar el material polimérico se debe de tener en cuenta ciertos factores que influyen en la programación de la memoria de forma. Estos factores van asociados a las propiedades del material. El principal parámetro a tener en cuenta es la viscoelasticidad, ya que es una de las principales características que le aporta la capacidad de recuperar la forma una vez deformado, debido a que esto le permite almacenar energía para volver a la forma original [39, 41].

Otros parámetros que influyen son la T_g y T_m del material, ya que existen 3 mecanismos diferentes de programación de memoria forma: estado dual (DSM), compuesto dual (DCM) y transición parcial (PTM) [41].

- DSM

Se trata de llevar el material hasta su T_g y una vez aquí deformarlo, logrando que mantenga la forma aun quitando la fuerza externa y temperatura, para volver al estado original únicamente hace falta volverlo a llevar a su T_g .

- DCM

Este suele aplicarse a materiales que tiene partes blandas y duras. Al aumentar la temperatura cerca de la T_g o T_m hace que la parte dura sea el elemento elástico y almacene la energía.

- PTM

En este caso se calienta el material a un rango de temperatura cercano a la T_g haciendo que la parte blanda actúe como elemento de transición, y la parte más dura actúe como componente elástico almacenado energía. De esta forma al volver a calentar esa parte elástica hará que vuelva la forma original.

Por lo tanto a la hora de fabricar nuevos materiales se tienen muy en cuenta estas propiedades para mejorar su comportamiento en lo referente a la memoria de forma, además de mejorar la conductividad térmica, para reducir el tiempo de recuperación de la forma o que los estímulos externos no sean únicamente térmicos sino también a impulsos eléctricos, aplicación de luz UV, uso de campos magnetismo o cambios en los niveles de humedad.

I.6.3. Aplicaciones y relevancia de la memoria de forma en el contexto de la impresión 3D.

En lo referente a la AM hay que destacar la aparición de un nuevo concepto de impresión 3D, que al combinar esta con los materiales inteligentes, en este caso los SPMs da lugar a la tecnología conocida como Impresión 4D [40]. Y además la mayoría de los polímeros con memoria de forma están disponibles para la impresión 3D por lo que hace aún más sencilla la aplicabilidad de la tecnología 4D. Este proyecto se centrará en la impresión 3D FDM, la cual trabaja especialmente con los materiales con memoria de forma termosensibles.

La relevancia que tiene la impresión 3D junto con estos materiales es muy grande debido al abanico de aplicaciones en el que se mueve, ya que esta tecnología permite fabricar piezas únicas y con gran complejidad de manera rápida y económica.

Se utilizan en industria como la biomédica para actuadores, catéteres u ortodoncia. Eléctrica para dispositivos de corte por exceso de temperatura, circuitos flexibles. Robótica en la fabricación de minirobots para utilizarlos en aplicaciones médicas. Sector alimentario en la creación de alimentos que pueden cambiar de color y forma, este es un sector que está experimentando [40, 42].

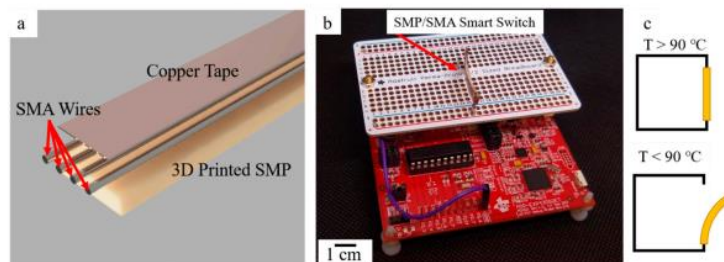


Figura 14. Ejemplo de material con memoria de forma impreso en 3D, se trata de un actuador que actúa con la temperatura y corta la corriente [40].

II. Objetivos

II.1. Objetivo general.

El objetivo general del trabajo es desarrollar y caracterizar formulaciones de ácido poliláctico con citrato de trietilo para desarrollar materiales y poder emplearlos en fabricación aditiva.

II.2. Objetivos particulares.

Los objetivos particulares los cuales son las líneas de acción mediante las que se obtendrá el objetivo general se describen a continuación.

O1. Realizar un estudio del estado del arte sobre la fabricación aditiva y los materiales empleados. Se emplean referencias de *Web of Science* y Google académico que se gestionan mediante *Endnote*.

O2. Extruir, fabricar filamento e impresión 3D de PLA plastificado con TEC (10%TEC y 20%TEC) para la obtención de probetas.

O3. Combinar formulaciones mediante la impresión 3D para obtener nuevos materiales con el concepto de multimaterial.

O4. Estudiar y comparar las diferentes orientaciones de los patrones de relleno, en particular los unidireccionales.

O5. Caracterizar los nuevos materiales obtenidos mediante ensayos mecánicos, térmicos, termo-mecánicos, termo-mecánicos-dinámicos y morfología de la fractura.

O6. Estudiar y caracterizar la programación de la memoria de forma de las formulaciones de PLA con TEC y multimaterial procesados mediante impresión 3D.

O7. Analizar y sintetizar los diferentes resultados obtenidos para la elaboración de conclusiones.

II.3. Objetivos de desarrollo sostenible.

Comentar que este proyecto está relacionado con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), los cuales son unos objetivos globales interconectados entre ellos, que se han marcado de manera mundial para lograr un futuro mejor y más sostenible. Estos objetivos entran dentro de la conocida Agenda 2030, desarrollada por la asamblea general de la Organización de las Naciones Unidas (ONU) el 25 de septiembre de 2015. Se establecieron 17 objetivos, como se puede ver en la Figura 15 [43].



Figura 15. Objetivos de desarrollo sostenible [43].

Como se ha comentado, el presente proyecto está relacionado con los ODS, ya que se enfoca en aspectos tan importantes como en la innovación de la industria, producción y sostenibilidad. Por lo tanto se pueden remarcar dos objetivos claramente relacionados con este proyecto, los objetivos 9 y 12.

- Objetivo 9. Industria, innovación e infraestructura.

Contribuyendo a la industrialización sostenible y la innovación tecnológica. Tanto con el desarrollo de materiales innovadores como con la implementación de estos a la tecnología de impresión 3D por deposición fundida. Para un mejor aprovechamiento de los recursos y menor desecho de material. Pudiendo de esta manera fabricar bajo demanda con un bajo coste y gasto energético.

- Objetivo 12. Producción y consumo responsable.

Buscar una mejora en la seguridad y sostenibilidad de los materiales procesados. En este caso los materiales a desarrollar son de origen bio, lo que ayuda a mejorar la seguridad de estos y además de utilizar materias primas más sostenibles.

III. Experimental

III.1. Materiales.

Para este proyecto se ha utilizado un polímero termoplástico aditivado con un plastificante natural. En cuanto al termoplástico se trata de un biopolímero, ácido poliláctico (PLA).

El PLA seleccionado es suministrado por Ercros (Barcelona, España), con referencia ErcrosBio LL 712. Posee una densidad de $1,25 \text{ g/cm}^3$ y un índice de fluidez (MFI) de 4 g/10 min . En lo referente a las temperaturas características de este, la fusión (T_m) se produce a $155 \text{ }^\circ\text{C}$ y una temperatura de transición vítrea (T_g) de $58 \text{ }^\circ\text{C}$. Además de poseer unas características mecánicas como, alargamiento a la rotura de un 3% , un módulo de Young de 3.000 MPa y resistencia a la tracción de 65 MPa .

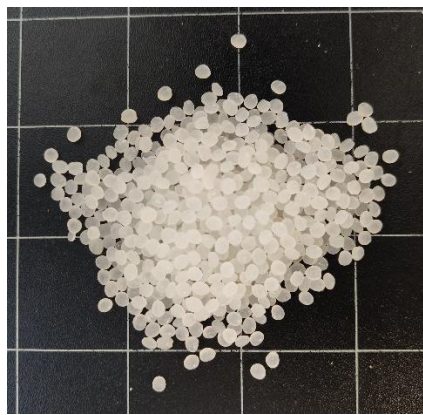


Figura 16. Muestra ácido poliláctico (PLA).

El citrato de trietilo (TEC), se encuentra en forma líquida. Este material es suministrado por Sigma-Aldrich (Madrid, España), con referencia W308307. La estructura química es $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_7$ con un peso molecular de $276,28 \text{ g/mol}$. Su punto de fusión se sitúa por debajo de $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ y posee una densidad de $1,14 \text{ g/cm}^3$.



Figura 17. Muestra Citrato de trietilo (TEC).

La adición de diferentes proporciones de TEC al PLA permite la obtención de dos formulaciones nuevas con las que comparar las propiedades del polímero base. La composición de las formulaciones obtenidas se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición de las mezclas utilizadas.

Referencia	PLA (% en peso)	TEC (% en peso)
PLA	100	0
PLA+10%TEC	95	5
PLA+20%TEC	90	10

III.2. Proceso de fabricación.

Para la fabricación de las diferentes formulaciones, el primer paso es realizar un secado al material para eliminar la humedad, en este caso únicamente se realiza al PLA que viene en forma de granza. Para ello se introduce esta granza en la estufa deshumidificadora de Industrial Marsé (Barcelona, España) durante 6 horas a una temperatura de 85 °C, según indica el fabricante en la ficha técnica del material.

Tras el secado del material se procede a la preparación de las formulaciones en bandejas tipo flaneras. La cantidad de cada una de las bandejas es de 17 g en total. En la bandeja se realiza un premezclado de forma manual para favorecer el correcto mezclado dentro de la extrusora.

Tras la elaboración de las diferentes formulaciones se procede a realizar el proceso de extrusión. Para ello se introducen las diferentes formulaciones en una mini-extrusora de doble husillo co-rotante suministrada por Xplore Instruments (Sittard, Países Bajos). Para la fusión y correcta mezcla del material, se aplican diferentes condiciones de trabajo según la formulación a procesar, las cuales se muestran en la Tabla 3. Para un correcto mezclado se controlaba la velocidad de los husillos, 110 rpm, con un par máximo de 40 N·m.

Tabla 3. Condiciones de extrusión para las diferentes formaciones en la mini-extrusora Xplore Micro Compounder MC-40.

Denominación	T ^a _{inicio} (°C)	T ^a _{intermedio} (°C)	T ^a _{final} (°C)	Tiempo remanencia (s)
PLA	190	190	190	120
PLA+10%TEC	190	185	180	90
PLA+20%TEC	190	180	170	90



Figura 18. Mini-extrusora Xplore Micro Compounder MC-40.

Gracias al doble husillo co-rotante y el tiempo de remanencia, se consigue homogeneizar las formulaciones y obtener un buen material final. El resultado de la extrusión se lleva al molino de Silmisa maquinaria SL (Onil, España), para triturarlo y obtener la granza que se introducirá en la máquina de hacer filamento (Figura 20).



Figura 19. Material obtenido de la extrusora y granza obtenida de la molienda.

Mediante otro proceso de extrusión acompañado de un bobinado se obtuvieron los filamentos de cada uno de los materiales. Para este proceso se empleó el equipo Filament Makers Composer 3devo-450 (Utrecht, Países Bajos). Se emplea un perfil de trabajo para cada uno de los filamentos, debido a que las temperaturas de trabajo de cada uno de ellos eran diferentes y para evitar la degradación de los plastificantes.



Figura 20. Equipo de hacer filamento, Filament Makers Composer 3devo-450.

Para la creación de los perfiles de extrusión para filamento se utilizó como base el perfil de procesado que traía por defecto la máquina para PLA. Además, se debió incorporar un ventilador en la boca de la tolva para evitar altas temperaturas y aglomeraciones del material a la hora de entrar en el husillo. En la Tabla 4 se muestran los perfiles de procesado para obtener un diámetro de filamento de $1,75 \pm 0,10$ mm, este diámetro es estándar para las impresoras 3D y uno de los más empelados.

Tabla 4. Perfiles de procesado de cada uno de los materiales para la obtención de filamento en la Filament Makers Composer 3devo-450.

Denominación	T ^a inicio (4) (°C)	T ^a 3 (°C)	T ^a 2 (°C)	T ^a final (1) (°C)	Velocidad husillo (rpm)
PLA	170	185	190	170	3,5
PLA+10%TEC	145	180	185	170	3,5
PLA+20%TEC	145	180	180	165	3,5



Figura 21. Filamentos obtenidos del procesado, empezando por la izquierda, PLA – PLA+10%TEC – PLA+20%TEC.

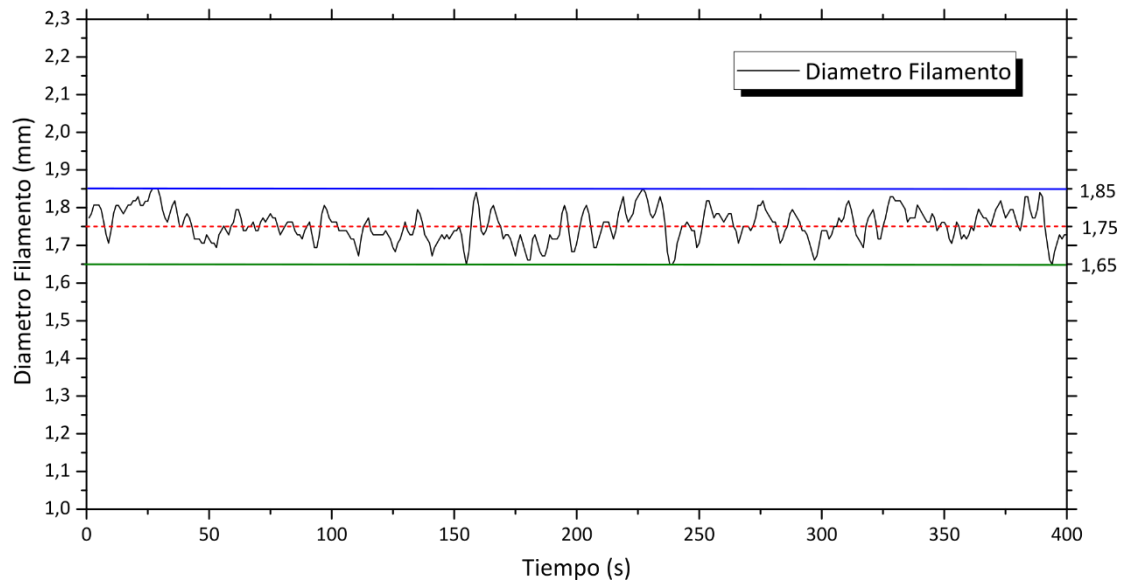


Figura 22. Gráfica del diámetro obtenido del procesamiento de material por la máquina Filament Makers Composer 3devo-450.

Finalmente, una vez se tienen los filamentos se pasa a la impresión 3D para la obtención de las probetas, se utiliza la siguiente impresora 3D del fabricante Lyra3D (Ibi, España).



Figura 23. Impresora 3D, Lyra3D GAMMA-350.

El laminador utilizado ha sido Simplify3D Versión 4.1.2 (Cincinnati, Estados Unidos), ya que permite laminar de forma direccional. Las probetas a fabricar son las requeridas por los ensayos a realizar que más adelante se mostrarán, las cuales se diseñaron con el programa informático SolidWorks 2023 SP02.1 (Suresnes, Francia).

A la hora de laminar las probetas se tuvieron en cuenta ciertos parámetros como, la orientación de la deposición de filamento que se realizó de manera perpendicular y longitudinal a una carga de tracción, además de quitar los perímetros que recubrían las recubrían, para intentar tener la mayor homogeneidad posible en el laminado. La disposición de capas puede verse en la Figura 24. Se ha realizado de esta manera para comprobar la resistencia a de adherencia entre capas (Laminación Perpendicular) y la resistencia del material (Laminación Longitudinal).

Otro parámetro modificado es el de relleno, el cual se ha eliminado y se han dispuesto capas sólidas para completar el espesor de las probetas. Y por último, el parámetro de las retracciones, el cual se ha eliminado, ya que al trabajar con materiales plastificados podrían provocar atascos en el *hotend*, para evitar el desperdicio de material se le dio un salto de 5 mm en los cambios de posición (*Coasting Distance*).

A continuación, en la Tabla 5 se muestran los parámetros de laminación de las probetas.

Tabla 5. Parámetros estándar para todas la impresión de todas las probetas.

Parámetro	Valor	Unidad
Diámetro boquilla	0,4	mm
Altura de capa	0,2	mm
Anchura de capa	0,4	mm
Perímetros	0	s/n
Capas sólidas arriba	9.999	s/n
Capas sólidas abajo	9.999	s/n
Velocidad impresión 1ª capa	12	mm/s
Velocidad impresión	24	mm/s

Además de los parámetros ya comentados, hay que tener en cuenta que cada uno de los filamentos necesita unas temperaturas de impresión diferente debido a sus propiedades, por lo que en Tabla 6 se muestran las temperatura de trabajo de cada uno de los materiales.

Tabla 6. Temperaturas de impresión de cada uno de los materiales.

Material	T _{CAMA} (°C)	T _{EXTRUSOR} (°C)
PLA	60	200
PLA+10%TEC	60	210
PLA+20%TEC	60	210

**Figura 24.** Resultado del proceso de impresión.

Y por último, se realizó impresión multimaterial, por lo que se tuvo que modificar los *G-Codes* del laminador para poder hacer cambios de material. Se realizaron probetas tipo sándwich, es decir la primera y última capa de un mismo material y la parte central de otro, con una distribución lo más uniforme posible, con 1/3 para cada uno de los cambios. Todos los parámetros comentados anteriormente se mantuvieron sin modificaciones. Las combinaciones de material realizadas son las siguientes:

- PLA – PLA+10%TEC – PLA (PLA-10-PLA)
- PLA – PLA+20%TEC – PLA (PLA-20-PLA)
- PLA+10%TEC – PLA – PLA+10%TEC (10-PLA-10)
- PLA+20%TEC – PLA – PLA+20%TEC (20-PLA-20)
- PLA+10%TEC – PLA+20%TEC – PLA+10%TEC (10-20-10)
- PLA+20%TEC – PLA+10%TEC – PLA+20%TEC (20-10-20)

III.3. Técnicas y ensayos de caracterización.

En este apartado, se mostrarán las técnicas de caracterización realizadas a los materiales procesados. Se indicarán los equipos empleados, así como las condiciones de trabajo de cada una de las técnicas.

III.3.1. Propiedades mecánicas.

Para caracterizar el comportamiento mecánico de las formulaciones obtenidas se realizan ensayos de tracción, flexión e impacto con péndulo Charpy. Una de las condiciones estándar para todos los ensayos es la temperatura ambiente.

Ensayo de tracción

En lo referente al ensayo de tracción se ha realizado siguiendo la normativa ISO 527-2:2012. Para el cual se emplea el equipo de ensayos universales DUOTRAC-10/1200 de Ibertest (Madrid, España), Figura 25 la cual cumple la normativa UNE-EN ISO 527-1. Las condiciones de trabajo para el ensayo:

- Velocidad de aplicación de la carga de 5 mm/min
- 10 probetas ensayadas de cada material, 5 por cada orientación.
- Célula de carga de 10 kN, para los materiales más flexibles se tuvo que utilizar la de 0,1 kN.

Las probetas utilizadas para este ensayo han sido las tipo 1BA siguiendo la normativa UNE-EN ISO 527-2, se han impreso con cada una de las nuevas formulaciones.



Figura 25. Equipo de ensayos universal, DUOTRAC-10/1200 de Ibertest.

Ensayo de flexión

En cuanto al ensayo de flexión se realiza siguiendo las consideraciones de la normativa UNE-EN ISO 178:2011. En este caso también se utiliza el equipo universal de ensayos DUOTRAC-10/1200 de Ibertest (Madrid, España), Figura 26. Las condiciones de ensayo utilizadas son:

- Velocidad de aplicación de la carga de 2 mm/min.
- Distancia entre soportes de 70 mm.
- Distancia desde el punto de aplicación y soporte es de 35 mm.
- Célula de carga de 10 kN, para los materiales más flexibles se tuvo que utilizar la de 0,1 kN.
- 10 probetas por cada material, 5 por cada orientación.

Las probetas utilizadas para este ensayo han sido las recomendadas por la UNE-EN ISO 178, se han impreso con cada una de las nuevas formulaciones y con multimaterial. Para la impresión multimaterial se ha aplicado cambios de material en el *G-Codes* en las capas 6 y 13, para obtener una distribución uniforme.



Figura 26. Accesorio de flexión del equipo de ensayos universal, DUOTRAC-10/1200 de Ibertest.

Ensayo de impacto Charpy

Los ensayos de impacto se han realizado según la normativa UNE-EN ISO 179-1:2010, en el que se cuantifica la energía absorbida en el impacto mediante el péndulo Charpy. Se emplea el equipo de Metrotec S.A. (San Sebastián, España). Las condiciones de ensayo son las siguientes:

- Péndulo de 6 J.
- 10 probetas ensayadas por cada material estudiado, 5 por cada orientación.
- Las probetas ensayadas presentan entalla tipo A normalizada.

Las probetas utilizadas para este ensayo son las que muestra la normativa UNE-EN ISO 179-1, se han impreso con cada una de las nuevas formulaciones y con multimaterial. Para la impresión multimaterial se ha aplicado cambios de

material en el *G-Codes* en las capas 6 y 13, para obtener una distribución uniforme. Y posteriormente se realizaron las entallas a todas las probetas.



Figura 27. Péndulo Charpy de Metrotec S.A.

III.3.2. Caracterización térmica.

Para conocer cómo se comportan a diferentes temperaturas y conocer sus temperaturas características, se realizan ensayos de calorimetría diferencia de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA).

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Este ensayo permite identificar los diferentes fenómenos térmicos que le suceden al material a diferentes temperaturas. El ensayo se realiza en un Calorímetro Diferencial de Barrido DSC 25 de TA Instruments (Delaware, Estados Unidos), Figura 28. Las condiciones de ensayo son las siguientes:

- Masa de la muestra ensayada entre 5 - 6 mg.
- Temperaturas inicial y final del ensayo de -50 °C y 210 °C, respectivamente.
- 3 rampas de temperatura:
 - 1ª Rampa de -50 °C a 210 °C, con incremento de 10 °C/min.
 - 2ª Rampa de 210 °C a -50 °C, con incremento de 10 °C/min.
 - 2ª Rampa de -50 °C a 210 °C, con incremento de 10 °C/min.
- Atmósfera controlada con nitrógeno con un caudal de 50 mL/min.

Se realizaron 3 rampas de temperatura, en la cual la primera llega al punto de fusión, en la segunda vuelve a estado sólido y se borra el historial térmico del material para posteriormente realizar una tercera rampa hasta la fusión de nuevo.

Además para calcular el grado de cristalinidad (X_c) obtenido por los materiales se utilizó la siguiente fórmula. Donde, ΔH_m - entalpía de fusión, ΔH_{cc} - entalpía de cristalización en frío, ΔH_m^0 - entalpía de fusión PLA 100% cristalino y W_f - fracción de peso del aditivo. La entalpía del PLA 100% cristalino tiene un valor de $\Delta H_m^0=93$ J/g [44].

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0 \cdot (1 - W_f)} \cdot 100 \quad \text{Ec (1)}$$



Figura 28. Calorímetro diferencial de barrido, DSC 25-TA Instruments.

Termogravimetría (TGA)

Este ensayo determina el proceso de degradación del material gracias a la aplicación de un ciclo térmico. El equipo empleado es la termobalanza modelo TGA2050 de TA Instruments (New Castle, Estados Unidos), Figura 29. Y las condiciones de ensayo son las siguientes:

- Masa de la muestra ensayada entre 5 mg y 6 mg.
- Temperaturas inicial y final del ensayo de 30 °C y 700 °C, respectivamente.
- Rampa de temperatura 20 °C/min.
- Atmósfera controlada con nitrógeno con un caudal de 25-30 mL/min.



Figura 29. Equipo de ensayo termogravimétrico, TGA2050 de TA Instruments.

III.3.3. Caracterización termo-mecánica.

Para comprender el comportamiento mecánico de las formulaciones a distintas temperaturas, se llevan a cabo ensayos térmicos-dinámicos-mecánicos (DTMA).

Ensayo térmico-dinámico-mecánico (DTMA)

Este ensayo pretende determinar cómo evolucionan las propiedades viscoelásticas del material en función de la temperatura. Por lo que se analizan los módulos de almacenamiento E' y pérdidas E'' , además del ángulo de desfase $\tan(\delta)$. El equipo empleado para este ensayo es el DTMT1 de Mettler-Toledo (Columbus, Estados Unidos). Las condiciones de trabajo son:

- Probeta con las siguientes dimensiones $20 \times 4 \times 2 \text{ mm}^3$.
- Deflexión máxima $10 \text{ }\mu\text{m}$.
- Frecuencia sinusoidal 2 Hz .
- Temperaturas inicial y final del ensayo de $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ y $100 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.
- Rampa de temperatura $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Además se utilizarán las siguientes ecuaciones para los cálculos de los módulos de pérdidas (E''), almacenamiento (E') y complejo (E^*)

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{Ec (2)}$$

$$E^* = E' + E'' \cdot i \quad \text{Ec (3)}$$

Las probetas utilizadas para este ensayo se han impreso con las nuevas formulaciones, con los laminados perpendicular y longitudinal.



Figura 30. Equipo de ensayo termo dinámico-mecánico, DTMT1 de Mettler-Toledo.

III.3.4. Caracterización del índice de fluidez del material.

El objetivo de este ensayo es conocer los índices de fluidez (MFI) de cada una de las formulaciones procesadas y ver como influyen los plastificantes en este. Se realizan dos ensayos uno a la temperatura de impresión y otro a la temperatura que el fabricante de PLA marca en la ficha técnica. Para ello se dispone del equipo de Techlab Systems (Lezo, España). Para la realización del ensayo se configuraron los siguientes parámetros:

- 7 g por muestra.
- Obtención de muestras cada 30 s.
- Pesa de 2,16 kg.
- Temperatura de ensayo 190 °C y 210 °C.



Figura 31. Equipo para medir MFI de Techlab Systems.

III.3.5. Morfología de la fractura.

Para estudiar la morfología de la fractura de las distintas formulaciones y multimateriales, se examina la sección de rotura de las probetas del ensayo de impacto. Se analizan utilizando microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM). El equipo empleado ha sido suministrado por Oxford Instruments (Abingdon, Reino Unido) con un voltaje de aceleración de electrones de 2,0 kV. Para una correcta inspección de las muestras se realiza un recubrimiento oro-paladio con un proceso llamado *sputtering*, para ello se emplea el equipo, SC7620 suministrado por Quorum Technologies Ltd (East Sussex, UK).



Figura 32. Equipo de FESEM, suministrado por Oxford Instruments.

III.3.6. Parámetro de solubilidad de polímeros y plastificantes.

El fenómeno de la plastificación está estrechamente relacionado con la capacidad del polímero para formar mezclas homogéneas con el plastificante, permitiendo que este se integre en su estructura, generalmente en las zonas amorfas. Es crucial que el plastificante sea soluble en la matriz del polímero, lo cual depende directamente de la compatibilidad entre las estructuras químicas de ambos materiales.

La similitud entre estructuras químicas, polímero y plastificante, favorece la creación de sistemas plastificados muy eficientes. Por lo tanto, si los parámetros de solubilidad del polímero (δ_{pol}) y del plastificante (δ_{plast}) son similares, es probable que se logre un buen efecto de plastificación. De esta manera, es posible determinar si un compuesto orgánico es adecuado como plastificante para un polímero específico al analizar sus parámetros de solubilidad.

Para calcular la interacción entre el PLA y TEC, se empleará el método de contribución de grupo de Hoftzyer y Van Krevelen [45]. Este método permite estimar las distintas componentes del parámetro de solubilidad (δ), a partir de la estructura química del polímero y plastificante. A continuación, se muestran las ecuaciones que se van a utilizar para obtener las diferentes componentes del δ y como se relacionan entre ellas para obtener este parámetro. Las componentes a calcular son: el parámetro disperso de las fuerzas de dipolos no polares (δ_d), el parámetro polar de grupos polares (δ_p) y el parámetro de los puentes de hidrogeno (δ_h).

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \quad \text{Ec (4)}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \quad \text{Ec (5)}$$

$$\delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{V}} \quad \text{Ec (6)}$$

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad \text{Ec (7)}$$

Siendo:

- F_{pi} , la constante de atracción molar ligada a las fuerzas dispersivas.
- F_{di} , la constante de atracción molar ligada a las fuerzas polares.
- E_{hi} , la energía de cohesión ligada a las fuerzas por puentes de hidrógeno.
- V , el volumen molar de la sustancia.

Para determinar si estos valores de solubilidad son similares entre si, y se obtiene una buena miscibilidad entre ambos materiales, se utiliza la diferencia relativa de energía (RED), que se define como la relación entre el parámetro de distancia de solubilidad del aditivo evaluando (R_a), y el radio del espacio de Hansen del material base (R_0). Para ellos se emplean las siguientes ecuaciones:

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{d\ adit} - \delta_{d\ base})^2 + (\delta_{p\ adit} - \delta_{p\ base})^2 + (\delta_{h\ adit} - \delta_{h\ base})^2} \quad \text{Ec (8)}$$

$$RED = \frac{R_a}{R_o} \quad \text{Ec (9)}$$

Siendo:

- $\delta_{d \text{ base}}$, componente dispersiva del material base.
- $\delta_{d \text{ adit}}$, componente dispersiva del aditivo.
- $\delta_{p \text{ base}}$, componente polar del material base.
- $\delta_{p \text{ adit}}$, componente polar del aditivo.
- $\delta_{h \text{ base}}$, componente puentes de hidrogeno del material base.
- $\delta_{h \text{ adit}}$, componente puentes de hidrogeno del aditivo.

Para ratificar la buena miscibilidad entre ambos materiales se utiliza el espacio de Hansen, el cual es una región esférica característica del material base, el centro de la región lo establecen las componentes δ_d , δ_p y δ_h (x,y,z); mientras que el radio viene definido por R_o . Este espacio es un sistema tridimensional, pero gracias al cálculo del parámetro, δ_v , se puede asignar a un sistema de coordenadas bidimensional. Ahora el centro está definido por δ_v y δ_h como coordenadas x e y respectivamente, y el radio de la circunferencia se mantiene igual que en el espacio de Hansen 3D. Este se representará en el gráfico de Bagley.

$$\delta_v = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2} \quad \text{Ec (10)}$$

III.3.7. Caracterización de la memoria de forma de los materiales.

El objetivo de este ensayo es caracterizar y conocer la programación de memoria de forma de los materiales procesados. Para ello se realiza el proceso de programación de los materiales con la ayuda de una placa calefactora digital con sonda de la marca OVAN (Badalona, España). A continuación se detallan las condiciones del ensayo:

- Tamaño de probeta 50x10x1,8 mm³.
- Tiempo de programación 30 s.
- Temperatura de programación 70 °C.
- Tiempo de activación 5 min.
- Temperatura de activación 60 °C.
- Radio curvatura de la herramienta 5 mm.

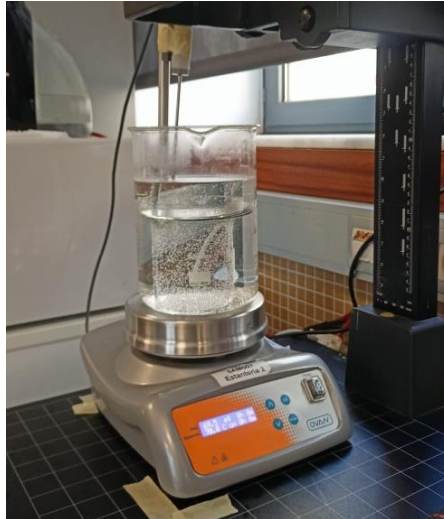


Figura 33. Equipo utilizado para el ensayo de programación de memoria de forma.

Las probetas utilizadas para este ensayo se han impreso con cada una de las nuevas formulaciones y con multimaterial. Para la impresión multimaterial se han aplicado cambios de material en el *G-Code*s en las capas 3 y 6, para obtener una distribución uniforme de los materiales, ya que estas probetas tenían una altura de 9 capas.

Para ello se utilizó el método de flexión para evaluar el comportamiento, se imprimieron moldes con radio de curvatura de 5 mm para deformar las probetas y deformarlos 180 °. La obtención de los ángulos de recuperación se realizó mediante la captación de un video mientras los materiales recuperaban la forma y posteriormente se realizaba un cálculo de los ángulos mediante el *software* KINOVEA, el cual permite realizar un seguimiento de los ángulos. El ángulo se mide como se muestra a continuación.

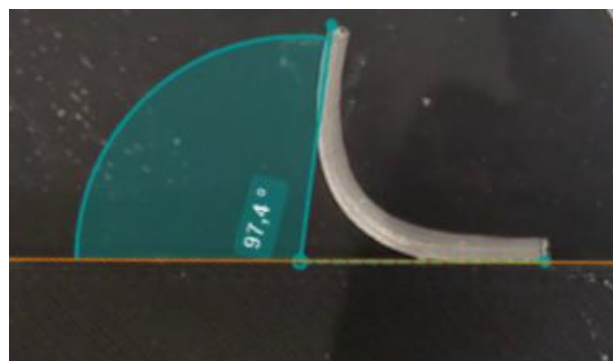


Figura 34. Método de medir el ángulo de recuperación.

Además se ha calculado el porcentaje de recuperación (R_r) con la siguiente ecuación, siendo el ángulo inicial (θ_i) y ángulo final (θ_f):

$$R_r(\%) = \frac{(\theta_i - \theta_f)}{\theta_i} \cdot 100 \quad \text{Ec (11)}$$

IV. Resultados y Discusión

IV.1. Estudio de solubilidad del PLA y TEC.

En este apartado se van a mostrar los valores obtenidos del estudio de solubilidad del PLA y TEC. Para comprobar su miscibilidad y compatibilidad, ya que es muy importante para obtener un buen resultado final y obtener así las características que tiene adicionar plastificante a un polímero.

A continuación, en la Tabla 7 se detallan los valores de las diferentes componentes y el valor del parámetro de δ tanto del PLA como del TEC. Estos valores se han obtenido aplicando las fórmulas mostradas en el apartado experimental.

Tabla 7. Valores obtenidos de las componentes y del parámetro de solubilidad del PLA y TEC.

Referencia	δ_d (MJ·m ⁻³) ^{1/2}	δ_p (MJ·m ⁻³) ^{1/2}	δ_h (MJ·m ⁻³) ^{1/2}	δ (MJ·m ⁻³) ^{1/2}
PLA	15,33	8,44	10,98	20,66
TEC	16,50	4,90	12,00	20,98

El parámetro de δ del PLA puro tiene un valor de 20,66 (MJ·m⁻³)^{1/2}, el cual coincide con los datos descritos en la literatura [46, 47]. El parámetro de δ del TEC considerado como un potencial plastificante para el PLA tiene un valor de 20,98 (MJ·m⁻³)^{1/2}, siendo un valor muy cercano al del PLA puro. Por lo tanto, al poseer valores de solubilidad similares entre ellos, se puede concluir que tendrán una buena miscibilidad.

La miscibilidad se puede cuantificar mediante la RED, en la Tabla 8 se muestran los datos obtenidos mediante las ecuaciones indicadas en el apartado experimental. El valor de R_0 para el PLA según la investigación llevada por Auras *et.al* [48], el valor de este parámetro es 10,70 (MJ m⁻³)^{1/2}.

Tabla 8. Valores de RED, R_a y δ_v del PLA y TEC.

Referencia	δ_v (MJ·m ⁻³) ^{1/2}	R_0 (MJ·m ⁻³) ^{1/2}	R_a (MJ·m ⁻³) ^{1/2}	RED
PLA	17,50	10,70	-	-
TEC	17,21	-	4,36	0,41

El valor obtenido de RED es menor que 1, por lo tanto se puede asegurar la buena miscibilidad entre el TEC y el PLA. Además, se puede observar en la Figura 35, mediante la representación del diagrama de Bagley, las coordenadas del TEC (δ_v , δ_h) se encuentran en el espacio de Hansen del PLA, ratificando lo comentado.

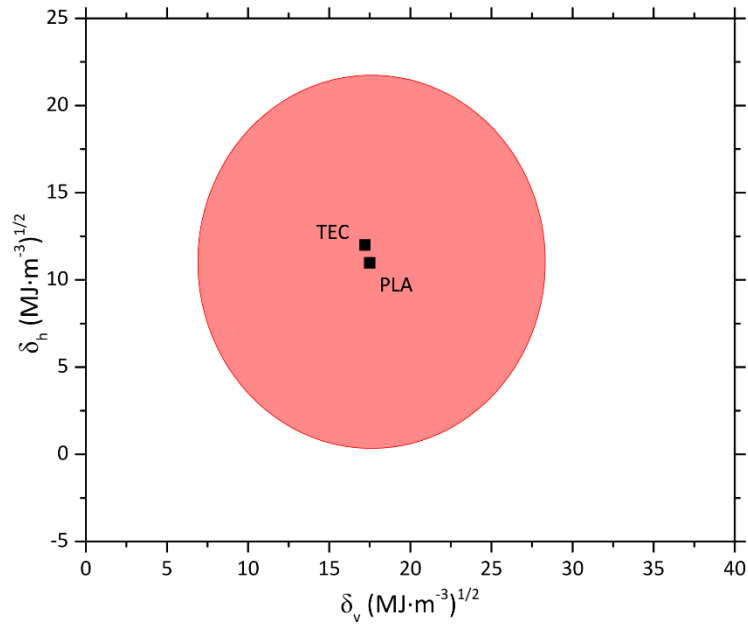


Figura 35. Diagrama de solubilidad de Bagley del PLA y TEC.

IV.2. Estudio del efecto de la aditivación de TEC sobre el comportamiento mecánico del PLA.

Realizando los distintos ensayos mecánicos comentados en el apartado anterior, se han obtenido los datos de las propiedades mecánicas del comportamiento a tracción, flexión e impacto Charpy.

IV.2.1. Variación de las propiedades de tracción del PLA con diferente contenido de TEC y orientación del laminado.

En la Tabla 9 se muestran los resultados obtenidos del ensayo de tracción con laminación longitudinal y en la Tabla 10 se muestran los resultados del laminado perpendicular, en la Figura 36 y Figura 37 se muestra la media y la desviación de cada una de las formulaciones para determinar el efecto que produce la adición de TEC en la matriz de PLA y observar la tendencia resultante.

Tabla 9. Resumen ensayo de tracción impreso con orientación longitudinal. (tensión máxima- σ_m ; módulo de elástico- E_t ; deformación a la rotura- ϵ_b).

Referencia	σ_m (MPa)	ϵ_b (%)	E_t (MPa)
PLA	68,7±0,5	2,6±0,1	3.224±180
PLA+10%TEC	41,7±1,4	1,9±0,1	2.573±91
PLA+20%TEC	14,2±0,9	174,4±19,7	368±21

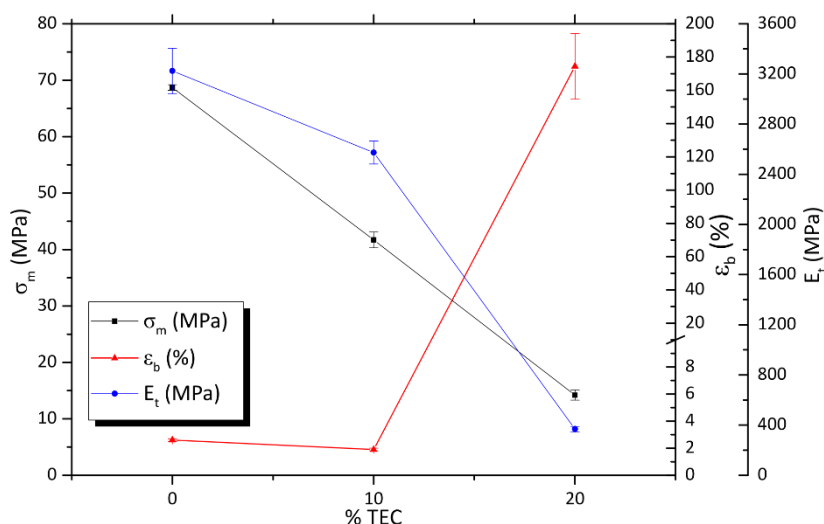


Figura 36. Resultados ensayo de tracción, laminado longitudinal.

Hay que comentar que en el laminado que concierne a estos resultados es el longitudinal, en el cual se deposita el material en la misma dirección que la fuerza de tracción, por lo tanto los resultados obtenidos son los característicos de cada material, además de ser los más similares a los obtenidos se obtuviesen las probetas mediante inyección.

En la Figura 36, se muestra que la tensión de rotura obtenida de los ensayos decrece con el aumento de cantidad de TEC, esto se debe a que si se observa desde una perspectiva molecular la adición de plastificante en la matriz de PLA, el plastificante se introduce entre las cadenas macromoleculares del PLA y disminuye las fuerzas intermoleculares entre estas, es decir se produce una menor interacción molecular [49-51]. El polímero base tiene una tensión máxima de 68,7 MPa, con un 10 % de TEC disminuye a 41,7 MPa, y por último con un 20 % de TEC disminuye hasta 14,2 MPa, siendo una reducción del 79,3 % respecto a la tensión del polímero base, Imelda Harte *et.al* [52], mostraron una tendencia similar en su investigación, en la que la resistencia a la tracción disminuía a medida que aumenta el contenido de éster de citratos sobre el PLA.

Otro de los resultados a tener en cuenta es la respuesta dúctil de las diferentes formulaciones que se cuantifica con el parámetro de alargamiento a la rotura. Si se observa la Figura 36 se puede ver que el alargamiento del PLA es del 2,6 % y con un 10 % TEC se reduce en cierta parte hasta un 1,9 %, esto es debido al fenómeno de antiplasticidad, el cual produce que el material reduzca su alargamiento a la rotura. Se ha observado en diversos polímeros este fenómeno, que cuando se le adiciona bajas cantidades de plastificante se produce antiplasticidad [53]. Por otro lado, el 20 % TEC obtiene un alargamiento del 174,4 % mejorando sustancialmente el alargamiento del PLA virgen. En el trabajo realizado por Cécile Courgneau *et.al* [54], obtuvieron una tendencia similar en la

IV. Resultados y Discusión

que el bajo porcentaje de plastificante reducía el alargamiento a la rotura, mientras que a porcentajes superiores a 10 % aumentaba en gran medida, en este caso utilizaron plastificantes derivados de los éster de citrato.

Por último, hay que destacar la variación que se produce en el módulo elástico con la adición de TEC, a mayor cantidad se produce un disminución de este. El PLA virgen tiene un valor de 3.224 MPa, el 10% de 2.573 MPa y el 20 % un valor de 368 MPa, esto nos indica que los materiales plastificados van adquiriendo flexibilidad y disminuyendo su rigidez. Esta tendencia se ha visto en otros trabajo como el que muestran Massimo Baiardo *et.al* [55], en el que adicionan éster de citrato con diferentes pesos moleculares a la matriz de PLA y obtienen que a mayor porcentaje de plastificante se reduce la rigidez y se vuelve más dúctil.

Tabla 10. Resumen ensayo de tracción impreso con orientación perpendicular. (tensión máxima- σ_m ; módulo elástico- E_t ; deformación a la rotura- ϵ_b).

Referencia	σ_m (MPa)	ϵ_b (%)	E_t (MPa)
PLA	41,4±2,4	1,8±0,2	2.530±149,8
PLA+10%TEC	24,3±3,0	1,5±0,3	2.384±145,8
PLA+20%TEC	13,3±1,7	27,3±2,1	255±12,9

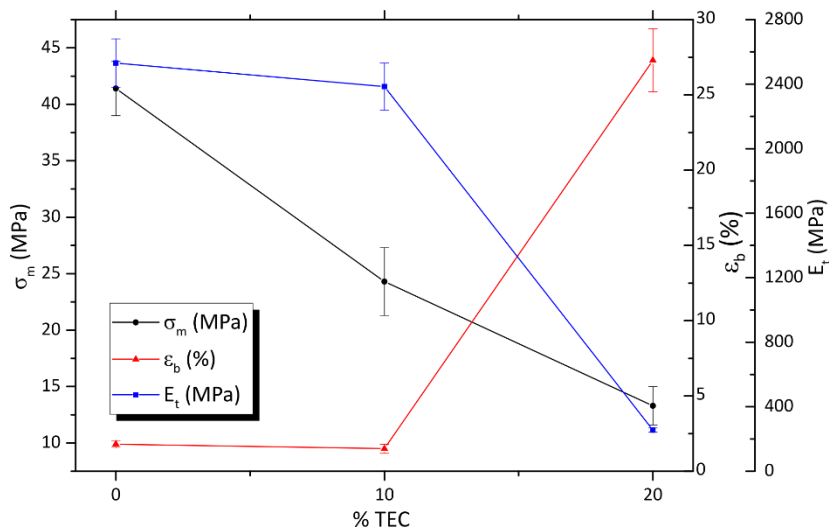


Figura 37. Resultados ensayo de tracción, laminado perpendicular.

Por otro lado, el laminado que concierne a estos resultados es el perpendicular, en el cual se deposita el material en dirección perpendicular a la fuerza de tracción, por lo tanto los resultados obtenidos son los característicos de la adhesión entre capas de cada material. Esto se debe a que a la hora de imprimir si se habla de los ejes de impresión hay que tener en cuenta el eje de la dirección

de deposición y el eje perdido, en el que el eje de deposición es el que marca la direccionalidad de aplicabilidad de la carga, esto ha sido investigado por Shi Dai *et.al* [56], en su trabajo sobre el comportamiento ortotrópico de materiales procesados por FDM.

En la Figura 37, se observa que la tensión de rotura obtenida de los ensayos, al igual que en el caso anterior, decrece con el aumento de cantidad de TEC. El polímero base tiene una tensión máxima de 41,1 MPa, con un 10 % de TEC disminuye a 24,3 MPa, y por último con un 20 % de TEC disminuye hasta 13,3 MPa, siendo una reducción del 67,6 % respecto a la tensión del polímero base.

Otro de los resultados es la respuesta dúctil de las diferentes formulaciones que se cuantifica con el alargamiento a la rotura. Si observa la Figura 37, PLA posee un alargamiento del 1,8 % y con un 10 % TEC se reduce en cierta parte hasta un 1,5 %, esto es debido al fenómeno comentado anteriormente, antiplasticidad [57]. En cambio el 20 % TEC obtiene un alargamiento del 27,3 % mejorando el alargamiento del PLA virgen.

Por último, hay que comentar el módulo elástico con la adición de TEC, a mayor cantidad de TEC se produce una disminución de este. El PLA virgen tiene un valor de 2.530 MPa, el 10 % de 2.384 MPa y el 20 % un valor de 255 MPa, esto nos indica que los materiales plastificados van adquiriendo flexibilidad.

Una vez comentados ambos laminados por separado, se va a realizar una comparativa entre ambos, para la cual se utilizan la Tabla 9 y Tabla 10.

En lo referente a la tensión de rotura se observa que es mayor en el laminado longitudinal en todas las formulaciones, la mayor diferencia se encuentra en el PLA virgen del orden de los 27,3 MPa, mientras que el 20 % TEC difiere únicamente 0,9 MPa. De igual manera sucede con el alargamiento a la rotura, en el que el laminado longitudinal obtiene mayores valores en todos los ensayos. La mayor diferencia se da en el 20 % TEC, en el que el laminado longitudinal obtiene un valor de 174,4 % mientras que el perpendicular 27,3 %. Por último, comentar que al igual que los resultados anteriores el laminado perpendicular es menor, en lo referente al módulo elástico también lo son. De esto se puede destacar que la reducción del módulo del laminado perpendicular es debido a que hace falta menor energía para realizar una deformación.

Las muestras de laminado perpendicular muestran una rotura más frágil en el PLA que las laminadas longitudinalmente, esto se debe a que el laminado perpendicular permite que las capas se despeguen unas de otras al aplicar la tensión, por este motivo se encuentra una rotura menos dúctil [58, 59]. Pero en cambio se puede ver una mejora de las propiedades a medida que aumenta el

porcentaje de TEC y la diferencia entre ambos laminados es menor, esto se debe a que al adicionar plastificante se produce una mejora de la adhesión entre capas también, por lo tanto el laminado perpendicular comienza a obtener mejores resultados y se asemeja más al laminado longitudinal.

El efecto de reducción de la tensión de rotura y modulo elástico, además del aumento de alargamiento a la rotura se debe a la adición de TEC a la matriz de PLA, el cual ayuda a mejorar el movimiento entre cadenas, las cuales ofrecen una menor resistencia al movimiento, ya que se la reducen las fuerzas de atracción entre las cadenas poliméricas, lo cual indica que hace falta menos energía para crear la distorsión, y por otra parte permiten una mayor distorsión entre ellas lo que ayuda a mejorar el alargamiento [60].

Esto se ha mostrado en diversas investigaciones, que la adición de plastificante al PLA hace que se reduzcan la tensión y el módulo, y aumente el alargamiento a la rotura [61, 62].

IV.2.2. Variación de las propiedades de flexión del PLA con diferente contenido de TEC y orientación del laminado.

La Tabla 11 resume los resultados del ensayo de flexión con laminado longitudinal y la Tabla 12 con laminado perpendicular. Para una mejor interpretación del comportamiento a flexión de las diferentes formulaciones y multimateriales, se representan en la Figura 38 y Figura 39.

Tabla 11. Resumen ensayo de flexión, laminado longitudinal (tensión de máxima de flexión- σ_f ; deformación a flexión- ϵ_{fM} ; módulo de flexión- E_f).

Referencia	σ_f (MPa)	ϵ_{fM} (%)	E_f (MPa)
PLA	101,8±2,5	3,8±0,2	3.094±6
PLA+10%TEC	59,1±3,1	3,5±0,1	2.541±215
PLA+20%TEC	12,0±1,8	7,9±0,5	224±57
PLA-10-PLA	74,0±1,7	3,7±0,3	2.175±99
PLA-20-PLA	85,8±1,9	4,0±0,1	2.015±73
10-PLA-10	77,7±2,0	4,4±0,1	3.114±70
20-PLA-20	18,1±1,1	8,5±0,6	384±12
10-20-10	55,6±1,1	3,2±0,4	2.705±9
20-10-20	16,0±0,5	8,1±0,6	327±10

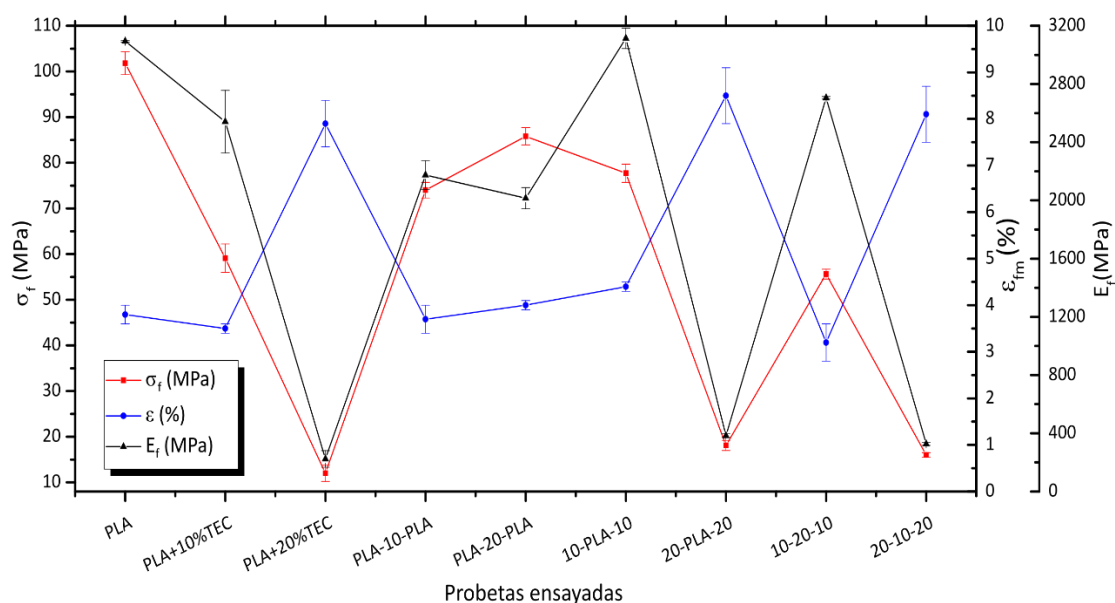


Figura 38. Resultados ensayo de flexión, laminado longitudinal.

Tabla 12. Resumen ensayo de flexión laminado perpendicular (tensión de máxima de flexión- σ_f ; deformación a flexión- ϵ_{fm} ; módulo de flexión- E_f).

Referencia	σ_f (MPa)	ϵ_{fm} (%)	E_f (MPa)
PLA	48,7±1,9	1,3±0,5	2.295±238
PLA+10%TEC	42,1±3,7	2,7±0,5	1.930±148
PLA+20%TEC	13,5±0,7	8,1±0,3	208±66
PLA-10-PLA	32,1±3,8	1,6±0,1	1.993±331
PLA-20-PLA	35,0±1,8	2,0±0,4	2.002±29
10-PLA-10	39,0±3,8	3,0±0,8	2.496±367
20-PLA-20	14,2±1,6	7,4±0,6	374±6
10-20-10	37,0±4,4	2,0±0,3	1.589±79
20-10-20	16,0±0,9	8,2±0,3	310±31

IV. Resultados y Discusión

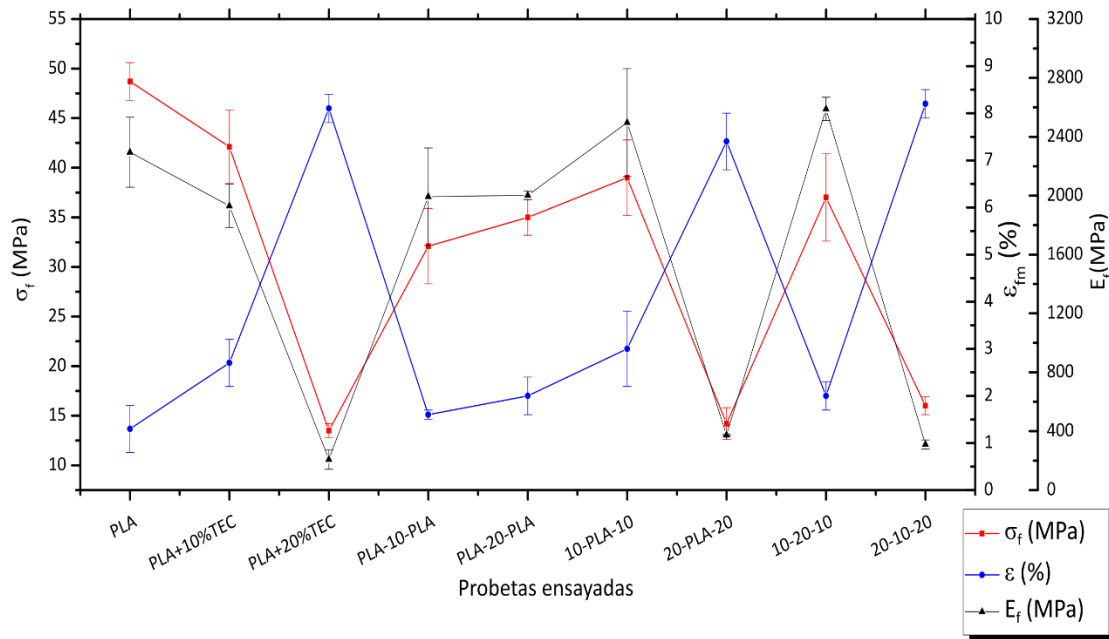


Figura 39. Resultados ensayo de flexión laminado perpendicular.

En este ensayo se diferenciará en dos partes, una primera en la que se hablará de las probetas monomaterial (PLA, PLA+10%TEC y PLA+20%TEC) y la segunda la cual tratará los multimateriales, en ambos casos se tendrá en cuenta la dirección de laminación.

Primero comentar que al igual que en el ensayo de tracción, la adición de TEC disminuye la rigidez del material. Los valores obtenidos de los ensayos muestran una reducción del módulo y tensión de flexión con el aumento de TEC, esto se debe a que las fuerzas intermoleculares se reducen y aumenta la movilidad entre cadenas por la adición de plastificante [63]. Y de igual manera aumenta la deformación en este caso a flexión. También como en el caso de tracción el laminado longitudinal posee mejores resultados que el perpendicular, pero no difieren tanto entre ellos como los resultados de tracción, como indica Cicala *et.al* [64], en su investigación sobre los termoplásticos de ingeniería para fabricación aditiva. Al igual que en el caso anterior la dirección perpendicular tiende a separarse las capas debido a la tensión, esto también se ha encontrado en otros casos, como el que reporta Ji Zhao *et.al* [65], en el estudio de ABS y PEEK impreso en diferentes direcciones.

Seguidamente hay que comentar que para este ensayo se utilizan multimateriales obtenidos de la combinación de las nuevas formulaciones, la combinación de las nuevas formulaciones es muy interesante, ya que se obtienen una combinación de las propiedades de cada una de estas. Dentro de los multimateriales se dividirán en 3 grupos los cuales están identificados por las capas exteriores que los componen.

Es interesante mencionar que los materiales dominantes en estos multimateriales son los que se encuentran en las partes exteriores como se comentará a continuación. Esto es debido a disposición tipo sándwich, comentada en el apartado experimental, en el cual las partes exteriores soportan los esfuerzos y el núcleo aporta ciertas propiedades, pero no con una alta relevancia.

El multimaterial PLA–X–PLA posee principalmente las propiedades del PLA virgen como se puede observar en la Tabla 11 y Tabla 12, pero con la adición de una capa intermedia de PLA+10%TEC se obtiene una mejora en la deformación a flexión, reduciéndose la tensión. Con la adición de la capa de PLA+20%TEC se obtiene una mejora de la deformación, además de mejorar la tensión del PLA+10%TEC. En ambos casos se reduce el módulo de flexión, de esta manera se certifica que el material se vuelve más dúctil. En lo referente a la orientación de laminación para este caso se observa al igual que en casos anteriores la laminación longitudinal posee un mejor comportamiento que la perpendicular, pero hay que tener en cuenta que en el caso de perpendicular el comportamiento entre el multimaterial y el material base es más similar, es decir posee valores más cercanos entre ellos.

El multimaterial 10–X–10, primero comentar que este material combinado con PLA virgen, en lo referente al laminado longitudinal se puede observar una mejora tanto en el aumento de la tensión y deformación de flexión, esto se debe a que al incorporar cierta parte de PLA las propiedades del PLA+10%TEC se han visto mejoradas. En cambio en el laminado perpendicular se puede observar una reducción de la tensión, pero la cual es muy cercana a la de PLA+10%TEC, la deformación aumentó, esto es debido a lo mismo que en el caso de laminación longitudinal. En cuanto al módulo de flexión hay que comentar que se ha visto incrementado en ambos casos respecto al material base, lo que indica que se ha vuelto más rígido. Por otro lado comentar la combinación con PLA+20%TEC, en ambas orientaciones de laminación se reduce tanto la tensión como deformación de flexión, en el caso de la tensión es normal debido a que el PLA+20%TEC posee mayor cantidad de plastificante y esto ayuda a la movilidad entre cadenas, por lo que no hace falta tanta energía para provocar la deformación; pero en cambio la deformación se ve reducida esto puede ser debido al fenómeno de antiplastificación que produce el PLA+10%TEC. Por último el módulo de flexión en todos los casos es mayor que el del PLA+10%TEC, por lo tanto se determina que es un material más rígido que este.

El multimaterial 20–X–20, en este caso hay que comentar que tanto la combinación con PLA y con PLA+10%TEC incrementan la tensión y deformación a

flexión, de igual manera que en la que aumenta el módulo de flexión haciendo así a este multimaterial más rígido que el PLA+20%TEC.

Los multimateriales se desarrollan para ajustarse al comportamiento de necesidades específicas, ya que con la combinación de estos e pueden obtener un comportamiento diferente al de un único material [66]. Esto se ha logrado efectivamente, como se puede comprobar en los resultados obtenidos de los ensayos a flexión.

IV.2.3. Variación de las propiedades de impacto del PLA con diferente contenido de TEC y orientación del laminado.

Los datos obtenidos del ensayo de impacto Charpy que se representan en la Tabla 13 son probetas con laminado longitudinal y en la Tabla 14 con laminado perpendicular. Para un correcto análisis de los resultados, estos se representan en la Figura 40 y Figura 41.

Tabla 13. Resumen de los datos del ensayo de resistencia al impacto Charpy, laminado longitudinal (resistencia al impacto Charpy de probeta entallada- a_{cN}). Nota: N/B indica que las probetas no han roto en el ensayo.

Referencia	a_{cN} (kJ/m ²)
PLA	3,4±0,5
PLA+10%TEC	2,4±0,4
PLA+20%TEC	N/B
PLA-10-PLA	3,3±0,3
PLA-20-PLA	6,6±0,7
10-PLA-10	3,1±0,1
20-PLA-20	N/B
10-20-10	4,4±0,4
20-10-20	8,1±0,6

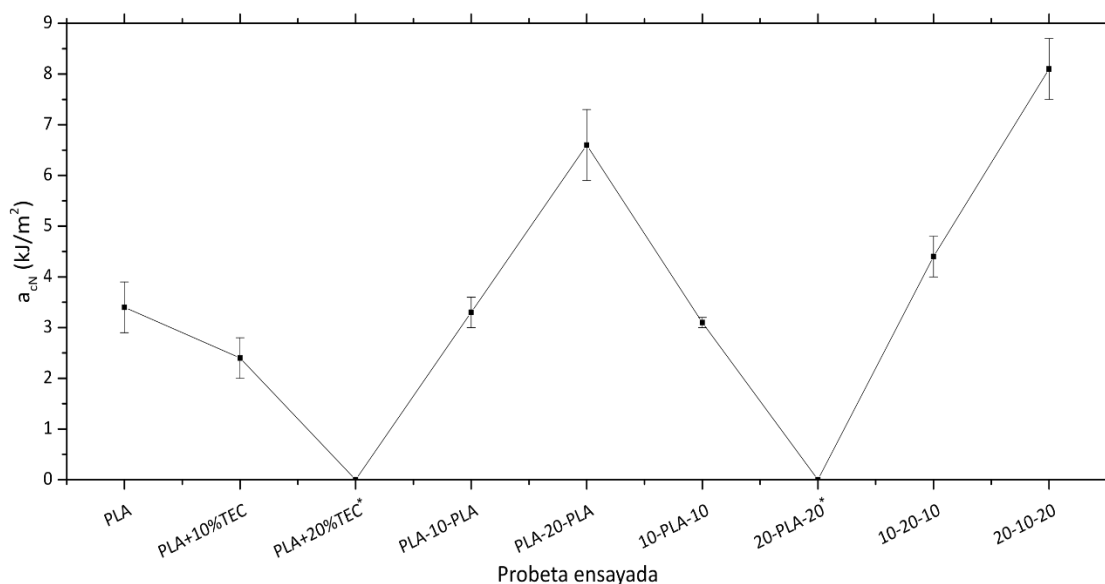


Figura 40. Resultados resistencia impacto Charpy, laminado longitudinal. Nota: los * marcan los N/B, lo que indica que las probetas no han roto.

En lo referente al laminado longitudinal como se puede observar en la Figura 40 centrándose únicamente en las nuevas formulaciones, el PLA+10%TEC ($2,4 \text{ kJ/m}^2$) tiene un resultado menor que el PLA virgen ($3,4 \text{ kJ/m}^2$), esto es debido a lo comentado en apartados anteriores, antiplastificación [57]. Por lo contrario al observar el PLA+20%TEC no obtiene valor, debido a que no ha roto (N/B), por lo tanto se puede deducir que posee una alta resiliencia, se debe a la plastificación del polímero y el consecuente aumento de la cristalinidad, en la investigación llevada a cabo por Tejada-Oliveros *et.al* [67], muestra un comportamiento similar para el PLA plastificado con monoterpenoides no ésteres.

En cuanto a los multimateriales, si se compara PLA-10-PLA con 10-PLA-10 se puede determinar que poseen una resiliencia parecida, igualando la del PLA y superando la del PLA+10%TEC. En cambio, si se cambia el PLA+10%TEC por el PLA+20%TEC en ambos multimateriales se puede observar un incremento de la resiliencia importante, incluso llegando a no romper en el 20-PLA-20. Por otro lado si comparamos 10-20-10 y 20-10-20 se puede concluir que estos tienen unos buenos resultados de absorción de la energía.

IV. Resultados y Discusión

Tabla 14. Resumen de los datos del ensayo de resistencia al impacto Charpy, laminado perpendicular (resistencia al impacto Charpy de probeta entallada- a_{cN}).

Referencia	a_{cN} (kJ/m ²)
PLA	1,9±0,3
PLA+10%TEC	1,5±0,2
PLA+20%TEC	14,1±1,5
PLA-10-PLA	1,1±0,2
PLA-20-PLA	2,5±0,4
10-PLA-10	1,9±0,3
20-PLA-20	6,5±0,9
10-20-10	3,0±0,2
20-10-20	4,8±0,7

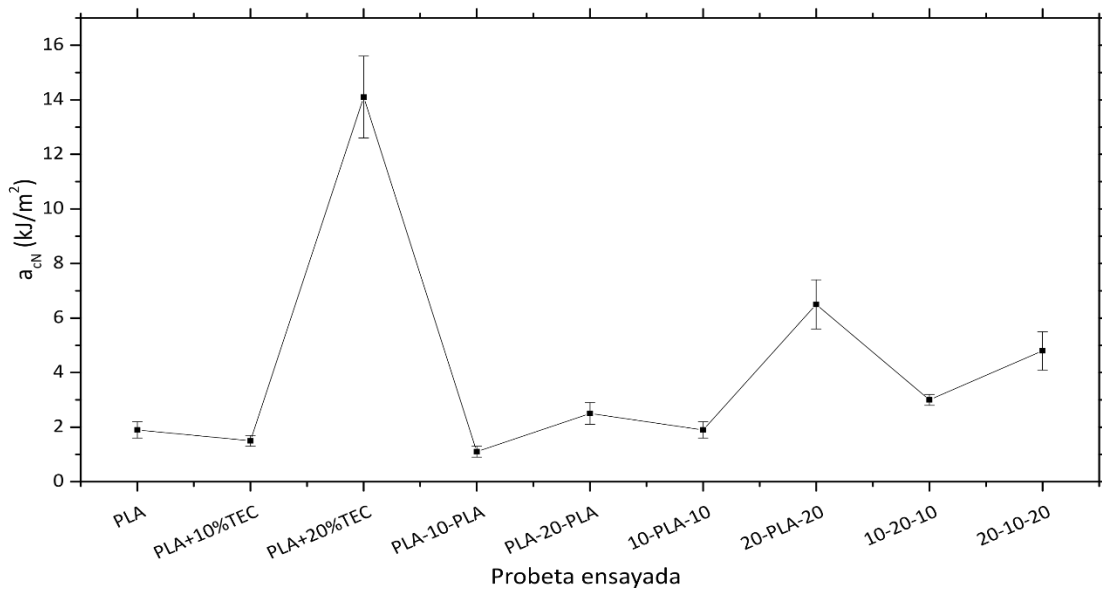


Figura 41. Resultados resistencia impacto Charpy, laminado perpendicular.

En lo referente al laminado perpendicular como se puede observar en la Figura 41 centrándose únicamente en las nuevas formulaciones, el PLA+10%TEC (1,5 kJ/m²) tiene un resultado menor que el PLA virgen (1,9 kJ/m²), al igual que en casos anteriores este produce el fenómeno de antiplastificación. Por lo contrario al observar el PLA+20%TEC obtiene un valor de 14,1 kJ/m² por lo tanto se puede deducir que posee una alta resiliencia, esto se debe a la plastificación del PLA, al igual que se ha comentado en el ensayo de tracción y flexión al adicionar plastificante se mejora la adhesión entre capas. En el trabajo

realizado por Weilong Cong *et.al* [68], comenta que al aumentar la temperatura de impresión se mejora la adhesión entre capas, lo que mejora la absorción de la energía de impacto.

Observando los multimateriales se puede determinar una clara tendencia de aumento de la resiliencia siempre que se combina el PLA+20%TEC, este le proporciona al conjunto mayor capacidad de absorber la energía de impacto.

Por otro lado si se compara la dirección de laminación con las Tabla 13 y Tabla 14, se puede determinar que la dirección longitudinal es capaz de absorber mayor energía de impacto, debido a su longitud de deposición y actuar con las propiedades del material, mientras que la laminación perpendicular se ve reducida sustancialmente, ya que en este caso actúa con la adhesión entre capas. La laminación perpendicular es menor también, ya que la entalla estaba en la misma dirección de laminación, y en este caso utilizando entalla hace que la propagación de la grieta sea más rápida y con menor energía [69].

Con relación a la adición de TEC al PLA puro se puede determinar que la adición de TEC aumenta la tenacidad, ya que está directamente relacionada con la capacidad de absorción durante la deformación-rotura, por lo tanto puede estimarse con el área bajo la curva de tensión-deformación, y al aumentar el porcentaje de TEC esta curva aumenta por lo tanto con ella la tenacidad de los materiales [60].

IV.3. Estudio del efecto de la aditivación de plastificante TEC en el comportamiento térmico del PLA.

Mediante la realización de los ensayos térmicos descritos en el apartado anterior, se puede determinar el comportamiento de las formulaciones de PLA+TEC a distintas temperaturas.

IV.3.1. Caracterización térmica mediante Calorimetría Diferencial de Barrido del PLA con distinto contenido de TEC.

En los termogramas de la Figura 42 se muestran los diferentes materiales estudiados durante los tres ciclos térmicos empleados. El primer calentamiento [-50 °C, 210 °C] elimina el historial térmico de los materiales generado durante las diferentes etapas de procesado. El segundo tramo de enfriamiento [210 °C, -50 °C] permite al material enfriarse de manera controlada y constante. En el tercer tramo de calentamiento [-50 °C, 210 °C] es donde se obtienen las transiciones térmicas características de los materiales.

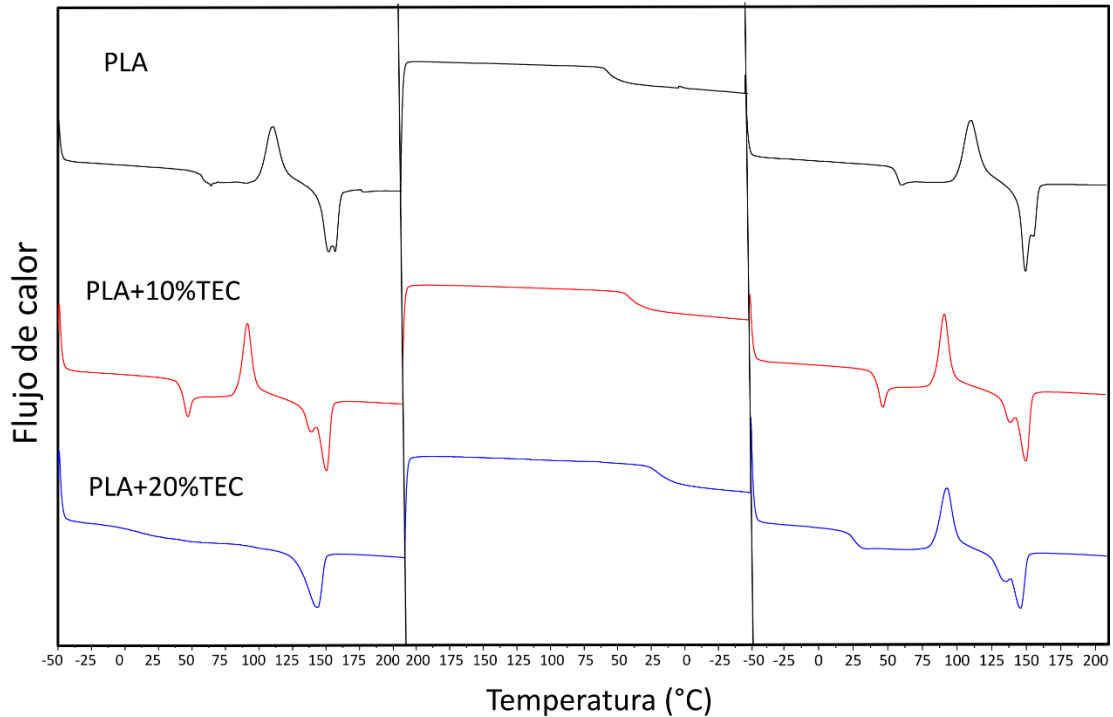


Figura 42. Termogramas de las muestras ensayadas mediante calorimetría diferencial de barrido.

Si se realiza un análisis y comparativa de la Figura 42, se puede observar que en el primer calentamiento tanto el PLA como PLA+10%TEC son muy similares entre ellos, el único que difiere es el PLA+20%TEC en el que no se produce una cristalización en frío, esto se debe a que la cristalización de esta formulación ocurre durante el procesado del material y por lo tanto por más que se aplique calor no consigue aumentar su cristalinidad [70]. Si se observa el enfriamiento no se ve ninguna diferencia entre ellos. Y por último, si se examina el segundo calentamiento no se aprecia ninguna variación tampoco.

Para el analizar los resultados se toma de la Figura 43, la cual representa el segundo calentamiento. Para el PLA se puede observar un cambio de línea base la cual marca el inicio de la T_g en 55 °C aproximadamente, se puede observar un pico de cristalización en frío entorno a los 110 °C y por último se observa la fusión de este a 150 °C. En cuanto al PLA+10%TEC el cambio de línea base y por tanto inicio de la T_g se da a 45 °C, posteriormente se produce una cristalización en frío a 100 °C y el punto de fusión con dos picos muy marcados a 150 °C. Por último el PLA+20%TEC inicia su T_g a 25 °C, con un posterior pico de cristalización en frío a 100 °C y su punto de fusión a 145 °C, con dos picos pero no muy diferenciados entre ellos.

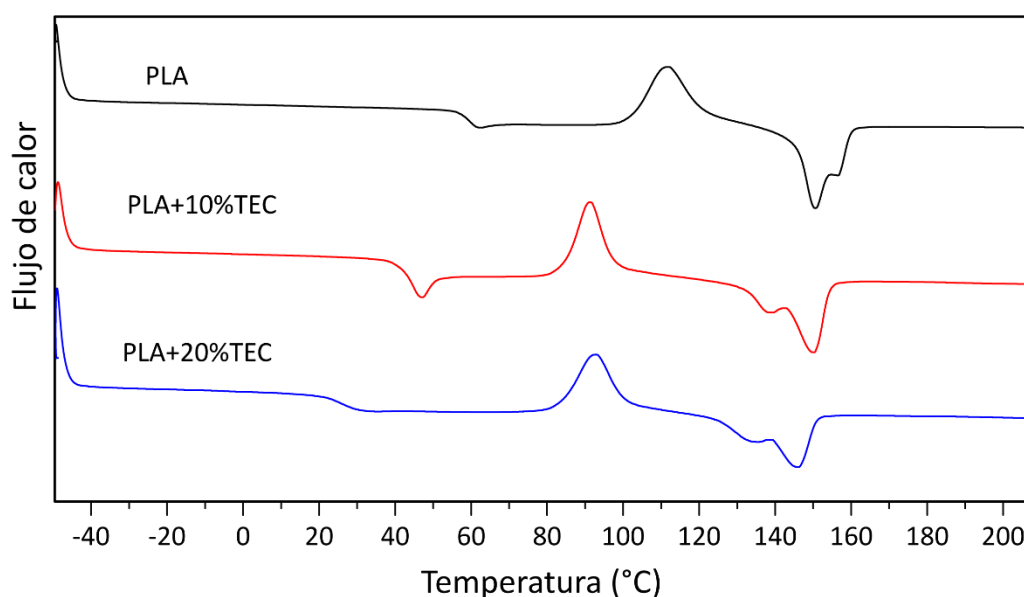


Figura 43. Termogramas del segundo ciclo de calentamiento.

Para analizar los resultados, se tienen en cuenta las temperaturas características, a las cuales se producen fenómenos térmicos, así como las diferentes entalpías de estos fenómenos. Finalmente se calcula la cristalinidad de las diferentes formulaciones analizadas. Para ello, se toma como referencia la entalpía del PLA 100% cristalino $\Delta H_m^0 = 93 \text{ J/g}$ [44], y se utiliza la Ec (1) detallada en el apartado experimental.

Tabla 15. Resumen de las propiedades térmicas obtenidas en el tercer ciclo térmico (temperatura transición vítrea- T_g ; temperatura de cristalización en frío- T_{cc} ; temperatura de fusión 1- T_{m1} ; temperatura de fusión 2- T_{m2} ; entalpía de cristalización en frío- ΔH_{cc} ; entalpía de fusión- ΔH_m ; grado cristalinidad- X_c).

Referencia	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PLA	59,2±0,4	111,4±0,2	150,7±0,4	156,3±0,3	26,8±0,4	28,1±0,4	1,7±0,2
PLA+10%TEC	44,3±0,3	101,0±0,3	142,6±0,2	152,2±0,2	24,6±0,5	26,9±0,4	2,7±1,0
PLA+20%TEC	26,3±0,3	92,8±0,3	134,9±0,3	145,9±0,2	19,7±0,4	21,3±0,5	2,2±0,8

*Entalpías normalizadas con la fracción en peso del PLA

Un cambio muy significativo que se puede observar en las gráficas obtenidas del DSC es la disminución de la T_g con el aumento de porcentaje de TEC, se ve una reducción de 32,9 °C del PLA puro al PLA+20%TEC. Este es uno de los valores térmicos más afectados por la adición de plastificante. Por encima de esta temperatura los materiales poseen una movilidad restringida y una vez la sobrepasan alcanzan un estado de alta movilidad; al adicionar plastificante se mejora la movilidad entre las cadenas por lo que se necesita menos energía para que se muevan, por lo tanto por eso la T_g es menor al adicionar plastificante, esto se ha observado en otras investigaciones también [71, 72]. En este caso al

adicionar TEC como se observa, permite al PLA adoptar un estado con mayor ductilidad que el estado original, el cual es y frágil.

Otra temperatura característica a tener en cuenta es la temperatura de cristalización en frío T_{cc} , la cual también se ve reducida al aumentar el porcentaje de TEC, se ve reducida en un 18,6 °C. En este caso al trabajar con un PLA semicristalino con alta cristalinidad como se demuestra con el gran pico de fusión que posee, tiene una tendencia a cristalizar con facilidad y mediante la adición de plastificante se intensifica esta acción. La entalpía de cristalización en frío aumenta durante el enfriamiento, ya que la matriz polimérica tiene la capacidad de reordenarse con mayor facilidad, debido a que la adición de plastificante facilita el movimiento entre cadenas como se ha comentado, entonces finalmente este reordenamiento se traduce en un aumento de la cristalinidad del polímero [73]. Aunque si se observa la entalpía de cristalización se observa que disminuye con la adición de TEC, pero aumentando el grado de cristalinidad, esto también se vio reflejado en la investigación de Kyung-man Chio *et.al* [74].

Por otro lado los cambios en las T_m no son significativos, ya que la variación no es muy grande, la adición de plastificante las redujo en cierta parte. Y lo destacable en lo referente a las T_m de los materiales plastificados es la aparición de un pico de fusión previo al máximo, mientras que en el PLA puro aparece justo después de este. Este fenómeno según lo propuesto por Viamonte-Aristazábal *et al.* [75], la aparición de varios picos de fusión se debe a que se forman diferentes tipos de cristales como α y β , los cuales funden a diferentes temperaturas y dependiendo de la proporción de ellos el pico máximo aparece antes o después. Otras investigaciones han corroborado lo comentado, además de añadir que la formación de estos cristales es durante la cristalización en frío, como indica la investigación llevada a cabo por Miroslaw Pluta *et.al* [76].

La adición de plastificante como se ha comentado anteriormente ayuda a que la cristalización sea más rápida, por lo tanto se formarán mayor cantidad de cristales β , los cuales funden a mayor temperatura como se puede observar en la Figura 43, en el que el pico máximo de fusión es el segundo para los materiales plastificados; mientras que en el PLA puro el pico máximo aparece antes, debido a que posee mayor cantidad de cristales α , que funden a menor temperatura, este tendrá mayor cantidad de estos por la velocidad de cristalización que posee.

En lo referente a las entalpías y cristalización producidas, hay que comentar previamente que el PLA puro posee diferentes fases de cristalización dependiendo de la temperatura, si es por debajo de los 100 °C se produce una cristalización α' , la cual es menos ordenada; por encima de 120 °C se produce la cristalización α , la cual es más ordenada; y si se encuentra entre ambas temperaturas se produce una combinación de ambas fases [77].

Si se observa la Tabla 15 se puede determinar que el PLA puro ha cristalizado a una fase intermedia debido a la temperatura a la que se encuentra el pico 111,4 °C, por lo tanto se encuentra compuesto tanto de fase α como α' .

IV.3.2. Caracterización térmica mediante termogravimetría del PLA con diferente contenido de TEC.

El proceso de degradación térmica de las nuevas formulaciones se realiza mediante análisis termogravimétrico. Los termogramas que se presentan son porcentajes de pérdida de masa frente a temperatura, se realiza una comparativa de las diferentes formulaciones en la Figura 44, y la derivada de la curva termogravimétrica en la Figura 45. Además de mostrar los resultados más característicos en la Tabla 16.

En la Figura 44, se puede observar que el PLA puro tiene un proceso de degradación térmica en un único salto. Si se observa el termograma, este presenta un tramo a bajas temperaturas horizontal, debido a que en este no hay ninguna pérdida de masa. Para determinar el inicio del periodo de degradación, se toma el criterio que la mayoría de los trabajos toman como base de esta técnica, el cual es tomar la temperatura de inicio de degradación, T_0 , cuando se ha producido una pérdida de masa del 5 % [78]. La temperatura de inicio de degradación para el PLA virgen es de 339,4 °C.

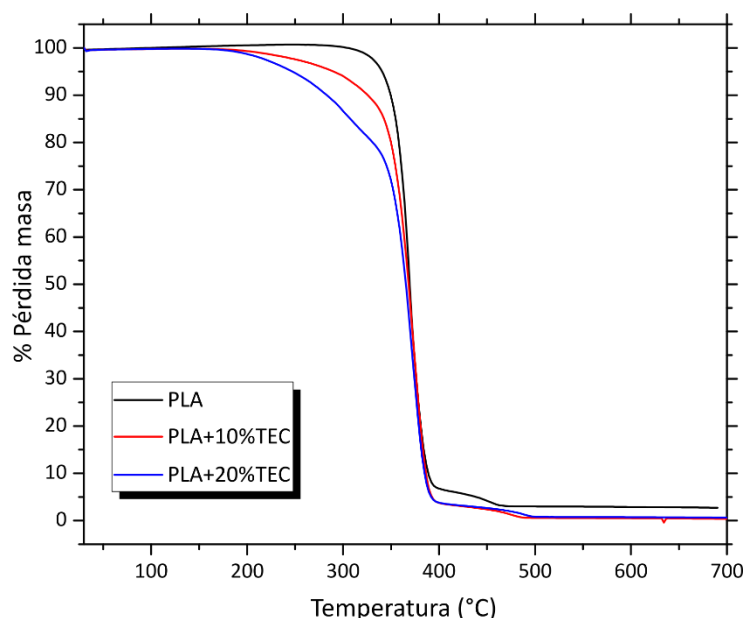


Figura 44. Porcentaje de pérdida de masa.

Se puede determinar que la muestra de PLA ensayada se trata de un polímero puro, ya que el residuo restante al terminar el ensayo es del 2,7 %. Como se muestra en otros trabajos [79].

En la Figura 45 se representa la derivada de la pérdida de masa respecto a la temperatura, esta indica a que temperatura se produce la máxima velocidad de degradación, la del PLA (T_{max}) es 368,0 °C. El proceso de degradación es un proceso continuo, hasta que cambia la pendiente del termograma, alrededor de 440 °C, donde se produce un estado estable donde no se produce pérdida de masa. En la investigación llevada a cabo por Lidong Feng *et.al* [79], se obtuvieron temperaturas similares y una única etapa de degradación para el PLA puro. En la Tabla 16 se muestran los datos comentados de todas las formulaciones.

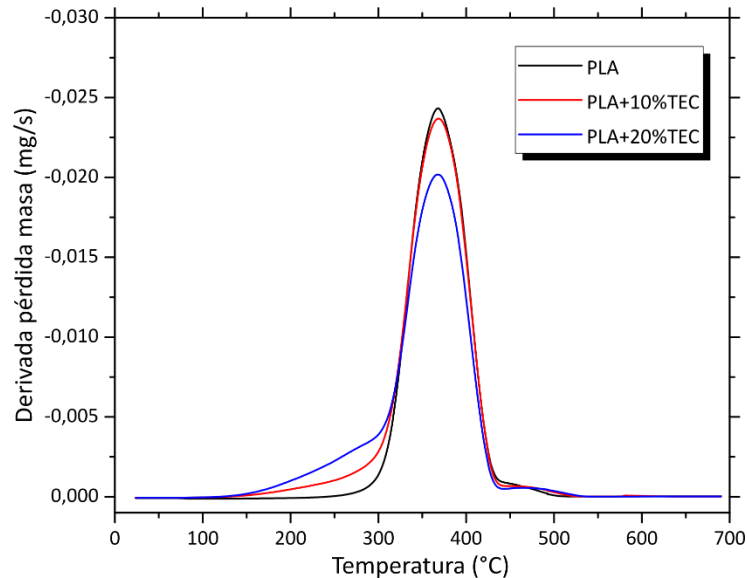


Figura 45. Derivada de pérdida de masa.

Al adicionar distintas cantidades de plastificante TEC al polímero PLA, los termogramas que se obtienen son muy similares entre sí. La degradación de los plastificante sucede a menor temperatura debido a su alta volatilidad y baja estabilidad térmica, lo que hace que la degradación térmica de las formulaciones de PLA+TEC se realice en dos etapas, una primera etapa en la que se degrada el plastificante y una segunda en la cual se degrada el PLA, Figura 45. Por lo comentado la formulación con mayor porcentaje de plastificante posee una mayor inestabilidad térmica. Las T_0 para el 10%TEC y 20%TEC se adelantan con respecto a la del PLA, con valores de 287,9 °C y 245,3 °C, respectivamente. De igual forma los valores de T_{max} , se mantienen constante sin variación respecto al polímero puro. Ivorra-Martínez J. *et.al* [60], mostraron un comportamiento similar de pérdida de masa para PLA plastificado con un diester de ácido itacónico, de esta manera confirmando que la incorporación de plastificantes está ligada a sustancias volátiles. Esto se debe a que se utilizan plastificantes de bajo peso molecular que poseen temperaturas de ebullición relativamente bajas, cercanas a las de trabajo del PLA. Cabe destacar que, para lograr una óptima

plastificación, es necesario utilizar plastificantes de bajo peso molecular, como sugieren las teorías de plastificación.

Tabla 16. Resumen ensayo termogravimetría.

Referencia	T _{5%} (°C)	T _{max} (°C)	% Residuo
PLA	339,4±1,2	368,0±0,9	2,7±0,1
PLA+10%TEC	287,9±0,7	368,3±0,3	0,4±0,1
PLA+20%TEC	245,3±0,4	366,0±0,4	0,6±0,1

En lo referente al residuo que ha quedado tras la degradación, se puede observar que los porcentajes obtenidos son bajos, sobre todo los PLA+TEC, en este caso donde mayor cantidad residual ha quedado es en PLA puro con un 2,7 %. También se puede afirmar por los datos obtenidos que el plastificante TEC no deja residuo al degradarse, ya que se obtiene un residuo menor que el PLA puro. Este comportamiento también se observó en la investigación llevada a cabo por Sessini *et al.* sobre formulaciones de PLA plastificado [80].

IV.4. Estudio del efecto de la aditivación de plastificante TEC en el comportamiento termomecánico del PLA.

IV.4.1. Caracterización mediante análisis térmico-dinámico-mecánico del PLA con diferente contenido de TEC y orientación de laminación.

Una de las propiedades características de los polímeros es la viscoelasticidad, esto significa que combinan un comportamiento viscoso y elástico. Mediante el ensayo DTMA, se obtienen los módulos de la componente viscosa y elástica. Analizando la evolución de los módulos en función de la temperatura permite observar los efectos que tienen las transiciones térmicas en el material.

En la realización de este ensayo se aplica una deformación según las condiciones dinámicas establecidas en el apartado experimental. Al generar una deformación ϵ , se produce una tensión σ , Ec (2). Además el módulo E^* se puede definir también como la suma del módulo de almacenamiento E' (comportamiento elástico) y por un módulo de pérdidas E'' (comportamiento viscoso), Ec (2).

Durante el ensayo el ciclo térmico aplicado ayuda a detectar las transiciones térmicas que se producen. Cuando un material se calienta y llega a la T_g , pasa de un estado sólido-duro a un estado sólido-blando, donde el módulo de almacenamiento E' tiende a valores cercanos a 0. La variación en la mejora de movilidad entre cadenas poliméricas involucra que el desfase entre la tensión y la deformación sea mayor dando lugar a un incremento de la $\tan(\delta)$.

Se presentan los resultados obtenidos de los ensayos realizados, el módulo de almacenamiento se puede ver en la Figura 46 y Figura 49, el módulo de pérdidas en la Figura 47 y Figura 50, y finalmente el factor de amortiguamiento en la Figura 48 y Figura 51. En este ensayo se han realizados ensayos a los laminados longitudinal (Figura 46-48) y perpendicular (Figura 49-51).

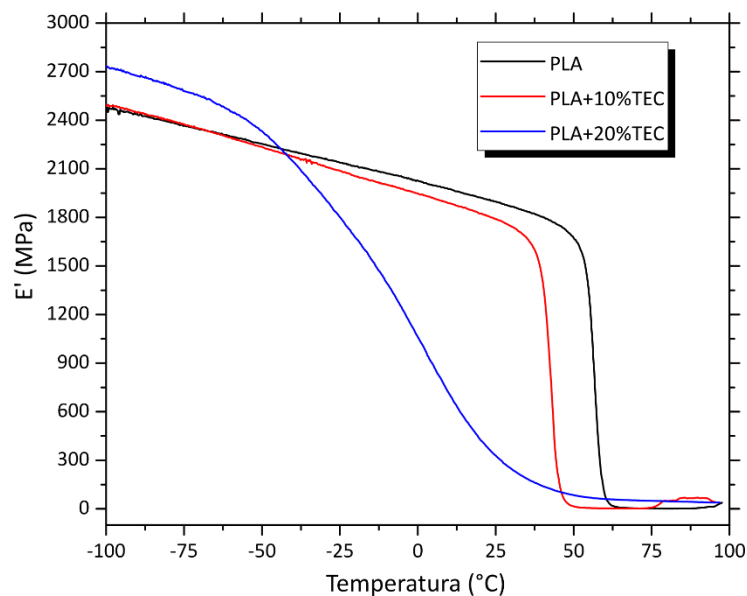


Figura 46. Resultados ensayo DTMA módulo de almacenamiento E' , laminado longitudinal.

Los valores obtenidos de E' para las nuevas formulaciones a bajas temperaturas son elevados, esto se debe al comportamiento sólido-rígido del material al estar por debajo de su T_g . A medida que aumenta la temperatura esta rigidez va disminuyendo, hasta llegar a su T_g que pasa a tener un comportamiento sólido-viscoso de manera más acusada [81].

El porcentaje de plastificante afecta en gran medida al E' , como se puede observar en Figura 46, se puede ver como cuando aumenta el porcentaje de TEC el E' va adquiriendo valores por debajo de la T_g debido al aumento de la movilidad de las cadenas causado por la adición de plastificante. Como se muestra en este caso el PLA+20%TEC posee menor estabilidad mientras que el PLA+10%TEC posee un comportamiento similar, pero menor que el PLA puro. Las formulaciones con TEC muestran una meseta más corta que el PLA, esto es debido a la reducción de la estabilidad termo-mecánica por la adición de plastificante, el cual reduce la

rigidez del material, como se ha mostrado en los resultados obtenidos de la caracterización mecánica. La investigación llevada a cabo por Maiza M. *et al* [82], mostró un comportamiento similar para formulaciones de PLA plastificadas con citratos.

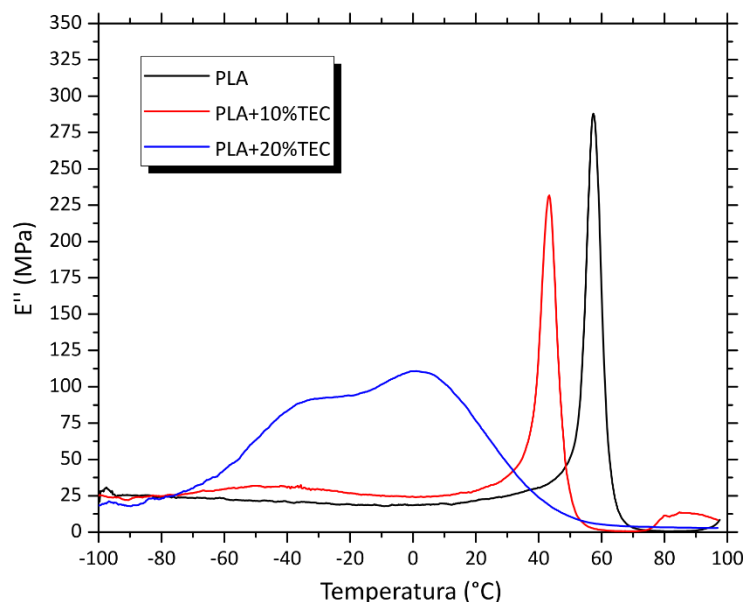


Figura 47. Resultados ensayo DTMA módulo de pérdidas E'' , laminado longitudinal.

A bajas temperaturas el E'' toma valores bajos, debido a que el material posee un comportamiento sólido-rígido. Para el PLA y PLA+10%TEC se puede observar un pico máximo, el cual indica que se ha sobrepasado la T_g del material y este comienza a comportarse como viscoelástico. Tras la T_g se produce un reblandecimiento brusco y por consiguiente se reduce el módulo. En este caso si se observa el PLA+20%TEC, muestra un comportamiento viscoelástico desde bajas temperaturas, esto se puede relacionar con la separación de fases, es decir se ha sobre saturado el PLA con plastificante, por lo tanto se produce una separación de estos provocando así la aparición de dos picos, lo que hace que tenga pérdidas desde bajas temperaturas y una transición en un rango más amplio, ya que la T_g del plastificante es muy baja [83].

Se puede observar en la Figura 47, que a temperaturas inferiores a la T_g , el aumento de TEC conlleva a un aumento del E'' mayor, esto demuestra que las formulaciones son capaces de fluir debido a reducción de la rigidez del material por a la adición de plastificante. Esto ocurrió de manera similar en la investigación llevada a cabo por Llanes *et al*. [84], en formulaciones de PLA plastificado con isómeros de maleato de dibutilo.

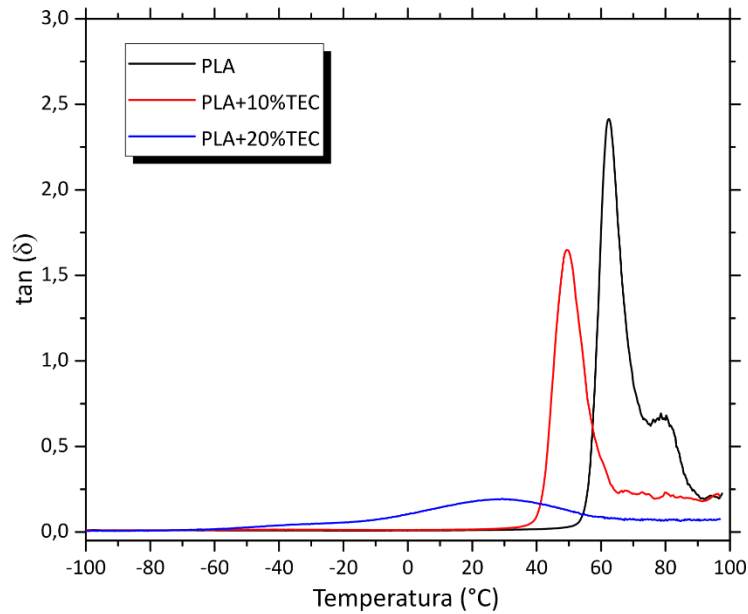


Figura 48. Resultados ensayo DTMA factor de amortiguamiento $\tan(\delta)$, laminado longitudinal.

Cuando se habla del factor de amortiguamiento $\tan(\delta)$, se habla de la relación entre ambos módulos. En la Figura 48 se observan los picos resultantes, los cuales indican el comportamiento del material, si se trata de un pico estrecho el cambio de comportamiento se realiza de manera brusca, mientras que, si el pico es amplio el cambio se realiza de manera progresiva. Se puede observar que el PLA y PLA+10%TEC tiene un comportamiento muy similar entre ellos, en los que a bajas temperaturas se mantiene estable, hasta que se acercan a su T_g y se produce un aumento que llega a su máximo en su T_g 64,5 °C para PLA y 49,3 °C para PLA+10%TEC. El comportamiento de estas dos formulaciones es muy similar, teniendo un cambio de vítreo a gomoso rápido, pero en este caso el PLA+10%TEC necesitará menor energía para realizar este cambio, ya que su pico es de menor valor.

Cambiando al PLA+20%TEC, se observa un pico muy amplio, lo cual indica que el material realiza un cambio progresivamente, lo que hace que incluso por debajo del máximo de $\tan(\delta)$ se comporte como un material dúctil, el máximo al igual que en las demás formulaciones coincide con su T_g , la cual es 29,4 °C. Ivorra-Martinez *et.al* [70], mostraron en su investigación sobre el PLA plastificado con itaconato de dibutilo procesado mediante REX una tendencia similar.

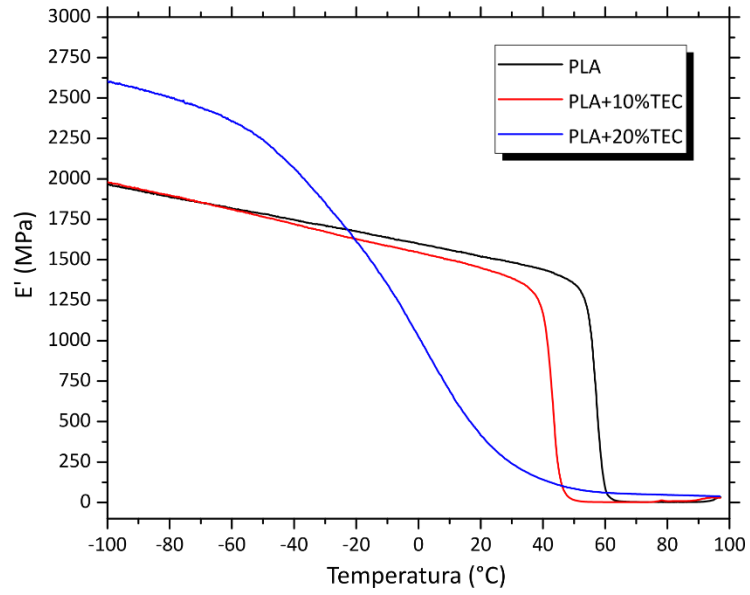


Figura 49. Resultados ensayo DTMA módulo de almacenamiento E' , laminado perpendicular.

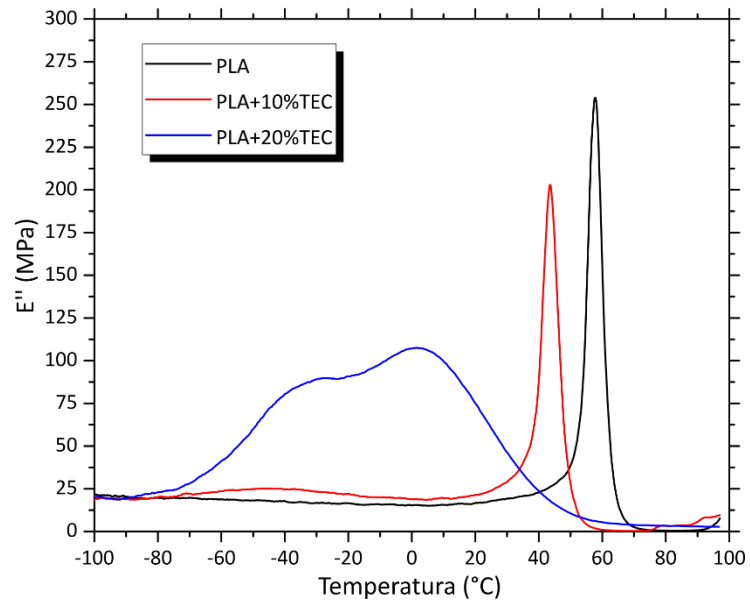


Figura 50. Resultados ensayo DTMA módulo de pérdidas E'' , laminado perpendicular.

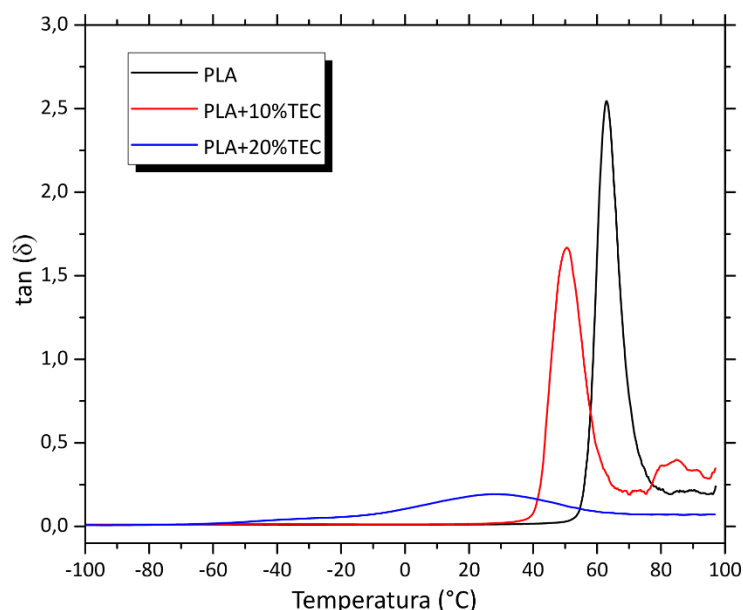


Figura 51. Resultados ensayo DTMA factor de amortiguamiento $\tan(\delta)$, laminado perpendicular.

Hay que comentar que los resultados obtenidos de la laminación perpendicular son iguales, pero con cierta variación en los valores. Por lo tanto la laminación longitudinal como la perpendicular en este ensayo obtiene valores iguales entre sí.

La Tabla 17 y Tabla 18 muestran algunos datos característicos de los ensayos realizados, la T_g se obtiene mediante el máximo de cada una de las curvas de $\tan(\delta)$. Se toman datos del módulo de almacenamiento a -40°C , 40°C y 70°C , los cuales están cerca de las T_g de las diferentes formulaciones.

Tabla 17. Resumen ensayo DTMA, laminado longitudinal.

Referencia	$T_g(^\circ\text{C})$	$E'_{-40^\circ\text{C}}$ (MPa)	$E'_{40^\circ\text{C}}$ (MPa)	$E'_{70^\circ\text{C}}$ (MPa)
PLA	$62,5 \pm 1,2$	2.206 ± 6	1.804 ± 3	$3,4 \pm 0,1$
PLA+10%TEC	$49,3 \pm 0,8$	2.176 ± 6	1.355 ± 3	$2,6 \pm 0,1$
PLA+20%TEC	$29,4 \pm 0,4$	2.148 ± 8	140 ± 1	$52,0 \pm 0,9$

Tabla 18. Resumen ensayo DTMA, laminado perpendicular.

Referencia	$T_g(^\circ\text{C})$	$E'_{-40^\circ\text{C}}$ (MPa)	$E'_{40^\circ\text{C}}$ (MPa)	$E'_{70^\circ\text{C}}$ (MPa)
PLA	$63,0 \pm 0,9$	1.748 ± 8	1.439 ± 3	$2,4 \pm 0,1$
PLA+10%TEC	$50,6 \pm 0,8$	1.721 ± 8	1.159 ± 3	$1,6 \pm 0,1$
PLA+20%TEC	$27,9 \pm 0,6$	2.068 ± 7	141 ± 2	$52,0 \pm 0,6$

En ambas tablas se puede observar que a medida que aumenta el porcentaje de TEC, disminuye el módulo de almacenamiento para las temperaturas marcadas. Se observa que el módulo del PLA+20%TEC a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ es mayor que el del propio PLA, una vez aumenta la temperatura hasta los $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ el PLA mantiene en cierta media el módulo y el PLA+20%TEC lo ha reducido en un 90 % aproximadamente. Esto es debido a la adición de plastificantes y con la consecuente mejora de movilidad entre cadenas.

IV.5. Estudio del índice de fluidez de las diferentes formulaciones.

Una de las propiedades que más afecta a la hora de procesar un material es el índice de fluidez, ya que al adicionar plastificantes se modifica este parámetro e indica a qué velocidad fluye en estado fundido.

Por lo tanto en la Tabla 19 y Tabla 20 se muestran los índices de fluidez de cada una de las nuevas formulaciones, este ensayo se ha realizado según los criterios establecidos en el apartado de Experimental. Además se puede realizar una comparativa en la Figura 52.

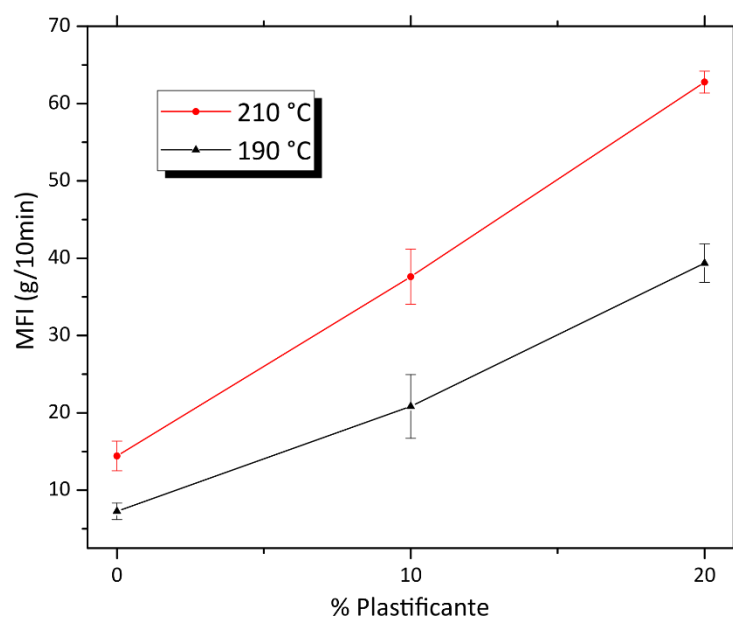


Figura 52. Resultados ensayo MFI para $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura fabricante) y $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura impresión).

Tabla 19. Índice de fluidez a la temperatura que marca el fabricante, $190\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Referencia	MFI (g/10min)
PLA	7,3±1,1
PLA+10%TEC	20,8±4,1
PLA+20%TEC	39,4±2,5

Tabla 20. Índice de fluidez a la temperatura de impresión 3D, 210 °C.

Referencia	MFI (g/10min)
PLA	14,4±1,9
PLA+10%TEC	37,6±3,6
PLA+20%TEC	62,8±1,4

Como se puede observar tanto en la Tabla 19 y Tabla 20 como en la Figura 52, el aumento de TEC aumenta el MFI. Esto se debe a la mejora de la movilidad de las cadenas poliméricas, ya que las moléculas de TEC se intercalan entre las cadenas de PLA, haciendo que entre estas se produzca un deslizamiento [85].

Y en cuanto a las diferentes temperaturas se quería conocer la variación que tenía este parámetro entre la temperatura de procesamiento del fabricante a la temperatura de impresión. Se puede observar que a mayor temperatura el MFI también aumenta también, comentar que a mayor cantidad de plastificante la diferencia entre el MFI de cada temperatura aumenta.

Hay que tener en cuenta este parámetro a la hora de procesar el material, ya que como se ha comentado el aumento de porcentaje de plastificante aumenta el MFI de la formulación, para una misma temperatura, por lo que como se ha mostrado en el apartado experimental en los perfiles de extrusión del material, se ha ajustado la temperatura para evitar que el material fluya en exceso.

Este parámetro es importante tenerlo en cuenta, ya que para la impresión 3D a mayor MFI la adhesión entre capas mejora, esto se vio demostrado por la investigación llevada a cabo por Abeykoon *et.al* [86], en la que realizaba un análisis de la adhesión entre capas para materiales impresos a diferentes temperaturas y se observó que mejoraba con el aumento de la temperatura.

Esto explica y ayuda a visualizar las imágenes obtenidas mediante FESEM, además de los resultados obtenidos en los apartados anteriores.

IV.6. Estudio de la morfología de las superficies de fractura por impacto del sistema PLA+TEC.

En apartados anteriores, se ha realizado un análisis de los resultados obtenidos en la caracterización mecánica, térmica y termo-mecánica de las nuevas formulaciones y multimateriales en los que se basa el presente trabajo, PLA+TEC. Todas las variaciones en el comportamiento observadas al incorporar

distintas cantidades de plastificante TEC, a una matriz de PLA, se deben a un cambio en la estructura interna de este. Para obtener mayor detalle y analizar los cambios estructurales, se analiza la morfología de la superficie de fractura de los materiales ensayados. Para este caso, la superficie a analizar es la de fractura por impacto Charpy de las nuevas formulaciones y multimaterial, teniendo en cuenta la orientación de laminación, mediante microscopía FESEM.

En las siguientes figuras se muestran las diferentes micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de las diferentes formulaciones. Del análisis de las superficies de fractura se puede extraer que a mayor cantidad de plastificante la superficie se vuelve más rugosa debido a la deformación plástica, representativa de las roturas dúctiles [87]. Además el análisis permite observar la deposición y distribución de capas de material mediante impresión 3D, en la que se puede ver la reducción de bolsas de aire a medida que aumenta el MFI de las formulaciones, que este aumenta con el porcentaje de plastificante, como se ha podido observar en el apartado anterior. Esto se vio de manera similar en el trabajo realizado por Claire Benwood *et.al* [88].

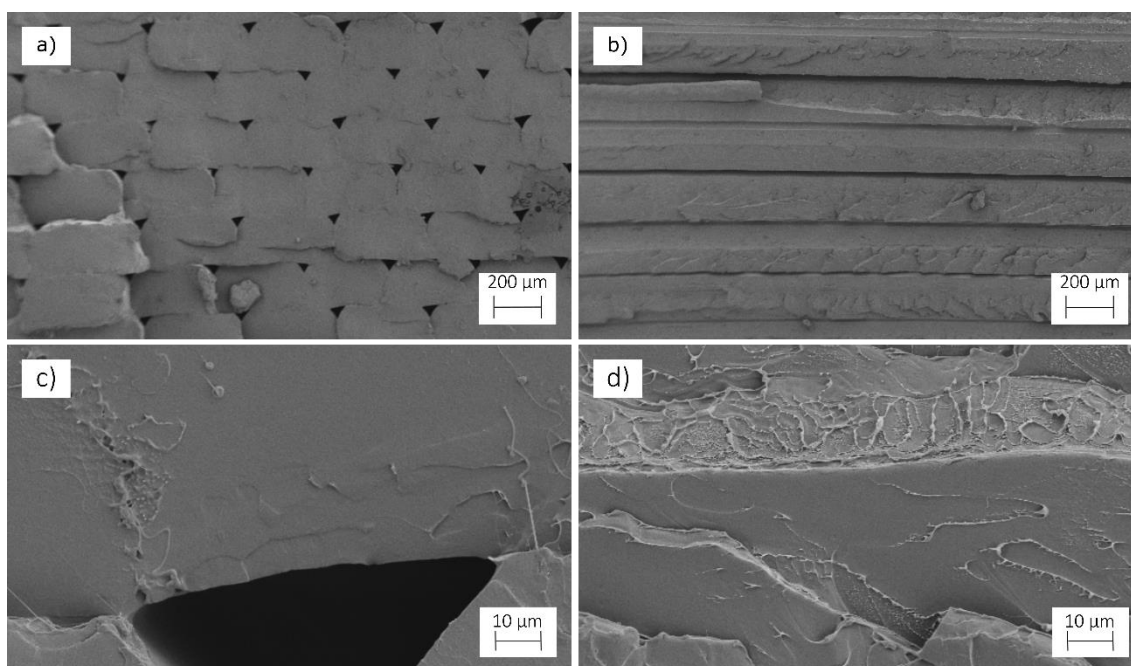


Figura 53. Imágenes FESEM a 27 aumentos. a) PLA laminado longitudinal; b) PLA laminado perpendicular. Imágenes FESEM a 500 aumentos. c) PLA laminado longitudinal; d) PLA laminado perpendicular.

Si se analiza la superficie del PLA la cual coincide con la Figura 53, imagen c), se puede observar una superficie lisa y laminada, lo que indica un comportamiento frágil como se ha podido ver en los resultados de los ensayos mecánicos. En relación con la deposición de material se puede observar la Figura 53, imágenes a) y b) las cuales es complementan, ya que en la a) se observa la gran cantidad de bolsas de aire que hay entre deposiciones de filamento, en forma de triángulo, mientras que en la b) se puede ver claramente la separación

entre deposiciones de filamento, en forma de líneas rectas. Y por último si se observa la Figura 53, imagen d), se puede complementar la información de que la adhesión de capas no es realmente buena ya que se observa un despegue de las capas.

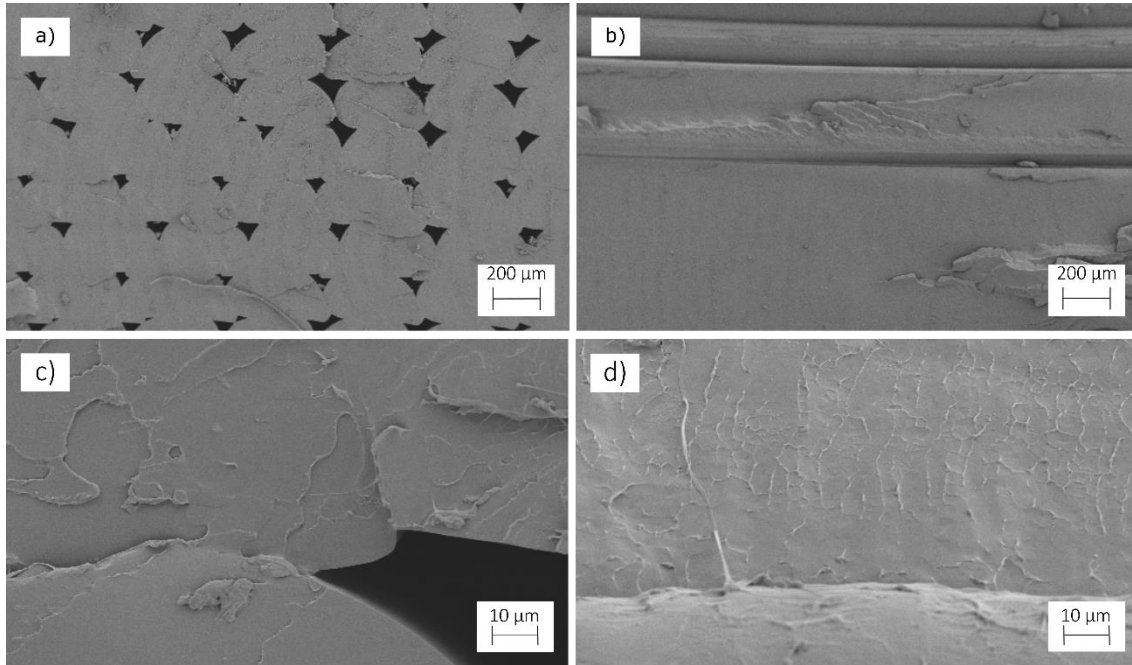


Figura 54. Imágenes FESEM a 27 aumentos. a) PLA+10%TEC laminado longitudinal; b) PLA+10%TEC laminado perpendicular. Imágenes FESEM a 500 aumentos. c) PLA+10%TEC laminado longitudinal; d) PLA+10%TEC laminado perpendicular.

Si se observa la superficie de fractura de las probetas de PLA+10%TEC, la cual coincide con la Figura 54, imagen c), se puede observar una superficie bastante lisa y laminada, pero con la aparición de rugosidades, lo que indica un comportamiento frágil, pero cierta plastificación, en este caso como se ha visto en los resultados mecánicos en este material sucedió el fenómeno de antiplasticidad. En relación con la deposición de material se puede observar la Figura 54, imágenes a) y b), en la a) se observa la gran cantidad de bolsas de aire que hay entre deposiciones de filamento, pero con menor tamaño que en el PLA puro debido a la aumento del MFI, mientras que en la b) se puede ver claramente una mejora en la adhesión entre capas, ya que es más difícil diferenciar la separación entre estas.

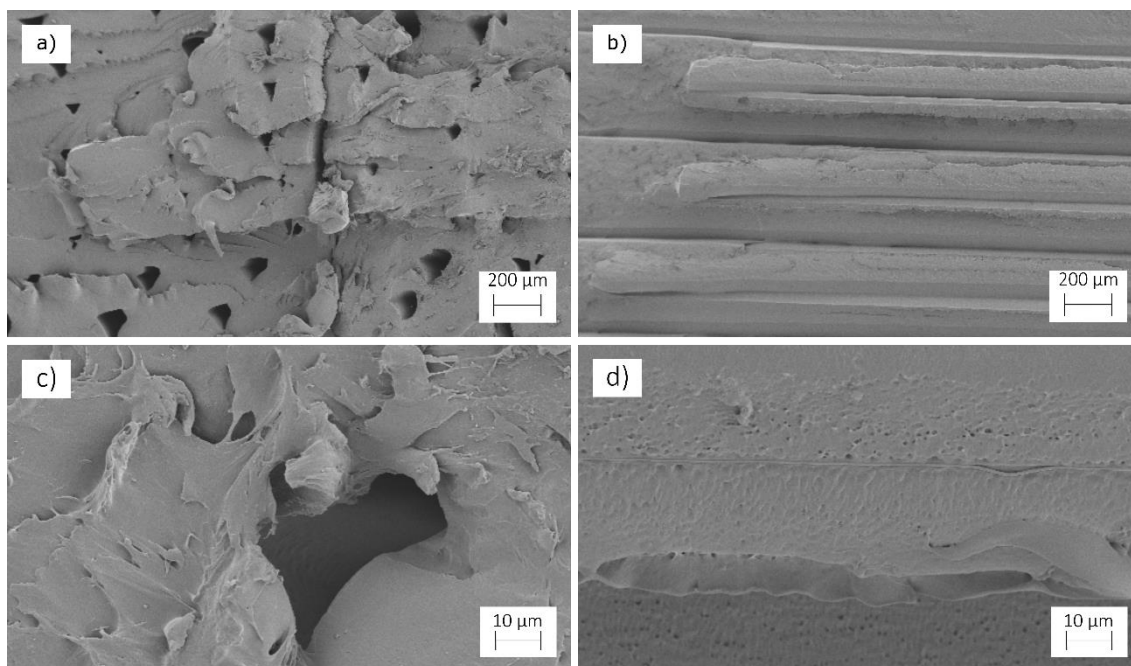


Figura 55. Imágenes FESEM a 27 aumentos. a) PLA+20%TEC laminado longitudinal; b) PLA+20%TEC laminado perpendicular. Imágenes FESEM a 500 aumentos. c) PLA+20%TEC laminado longitudinal; d) PLA+20%TEC laminado perpendicular.

Observando la superficie de fractura de las probetas de PLA+20%TEC, la cual coincide con la Figura 55, imagen c), se puede observar una superficie muy rugosa, lo que indica un comportamiento dúctil debido a la adición de plastificante. En relación con la deposición de material se puede observar la Figura 55, imágenes a) y b), en la a) se observa que la cantidad de bolsas de aire se ha reducido, además con menor tamaño que en el PLA puro debido a la aumento del MFI y por lo tanto la mejora de adhesión entre capas, mientras que en la b) se puede ver la mejora comentada anteriormente. A parte de lo comentado se puede ver en la Figura 55, imagen d), la aparición de microcavidades las cuales se deben al exceso de plastificante.

A continuación, se va a mostrar las superficies de fractura de algunos de los multimateriales procesado, en este caso se analizará la adhesión entre capas entre las diferentes formulaciones, ya que es parámetro muy a tener en cuenta porque cuantifica con que homogeneidad se han fusionado los materiales. Los multimateriales presentados son los más característicos de las combinaciones, de esta manera se presentan todas las combinaciones posibles estos, es decir, PLA-PLA+10%TEC, PLA-PLA+20%TEC y PLA+10%-PLA+20%TEC.

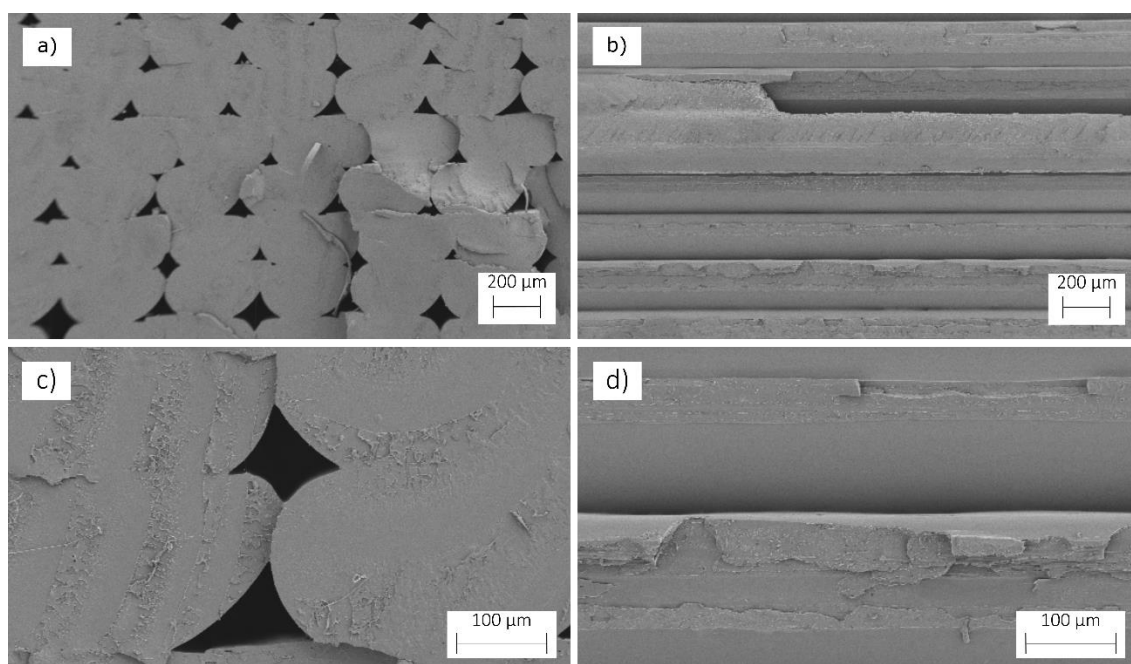


Figura 56. Imágenes FESEM a 27 aumentos. a) PLA-10-PLA laminado longitudinal; b) PLA-10-PLA laminado perpendicular. Imágenes FESEM a 100 aumentos. c) PLA-10-PLA laminado longitudinal; d) PLA-10-PLA laminado perpendicular.

Para el multimaterial, PLA-10-PLA, no se observa diferencia entre ambos materiales, en la Figura 56, imagen a), se ve un aumento de rugosidad en la parte derecha central, indicando la presencia de PLA+10%TEC. En la Figura 56, imagen d), se ve ser un cambio en la superficie del laminado inferior presentando rugosidad, PLA+10%TEC, mientras que la superior tiene una superficie lisa, que corresponde con rotura frágil del PLA puro.

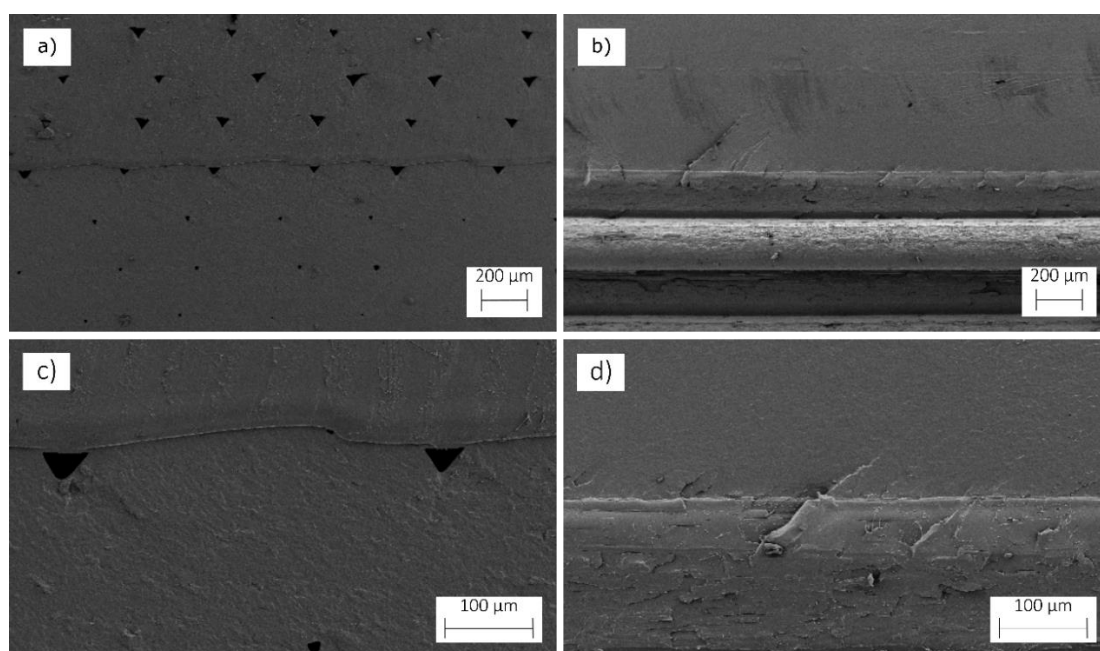


Figura 57. Imágenes FESEM a 27 aumentos. a) 20-PLA-20 laminado longitudinal; b) 20-PLA-20 laminado perpendicular. Imágenes FESEM a 100 aumentos. c) 20-PLA-20 laminado longitudinal; d) 20-PLA-20 laminado perpendicular.

Si se observa la Figura 57, la cual corresponde al multimaterial 20-PLA-20, se observa una clara diferenciación entre ambos materiales, en las imágenes a) y c) se puede observar que el PLA+20% se encuentra en la parte inferior debido a la reducción de las bolsas de aire por la mejora de la adhesión entre capas debido al aumento de plastificante comentada anteriormente. Mientras que en la Figura 57, imágenes b) y d), se observa el PLA puro en la parte inferior de la imagen, por la clara separación entre capas, en este caso se encuentra mayor rugosidad en la parte del PLA es debido a que en esta imagen se compara la adhesión entre capas y todas esas rugosidades son provocadas por la separación por las líneas de unión entre estas.

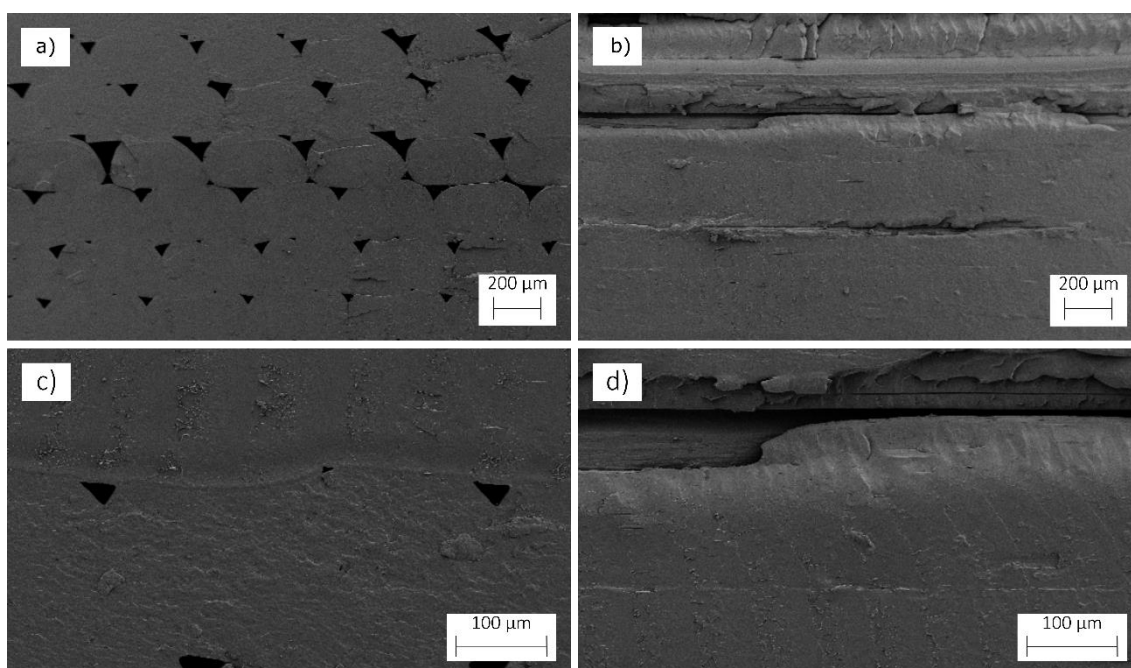


Figura 58. Imágenes FESEM a 27 aumentos. a) 20-10-20 laminado longitudinal; b) 20-10-20 laminado perpendicular. Imágenes FESEM a 100 aumentos. c) 20-10-20 laminado longitudinal; d) 20-10-20 laminado perpendicular.

Por último, la Figura 58 muestra el multimaterial 20-10-20, en este caso también se observa una clara diferenciación entre ambos materiales, debido a lo comentado anteriormente del PLA+20%TEC, además de la aparición de una línea que separa ambos como se observa en la imagen c). En estas figuras el PLA+20%TEC se encuentra en la parte inferior de todas ellas.

IV.7. Estudio de la programación de memoria de forma de las diferentes formulaciones y multimateriales procesados.

Además de la caracterización ya comentada en apartados anteriores, se quería conocer como respondían las nuevas formulaciones y multimateriales a la tecnología de programación de memoria de forma. Para analizar de qué manera afectaba la adicción de TEC en la matriz de PLA y la orientación de laminación de las diferentes muestras.

Diversos autores proponen diferentes técnicas para caracterizar el comportamiento de memoria de forma, como puede ser tracción o DMA [89, 90]. Pero en este caso como se comentó en el apartado experimental, se va a utilizar la técnica de flexión por su sencillez de aplicación.

A continuación, la Figura 59 y Figura 60 muestran la variación del porcentaje de ángulo de recuperado respecto al tiempo y en la Tabla 21 y Tabla 22 se muestra el ángulo inicial y final, además del porcentaje de recuperación de cada una de las muestras ensayadas.

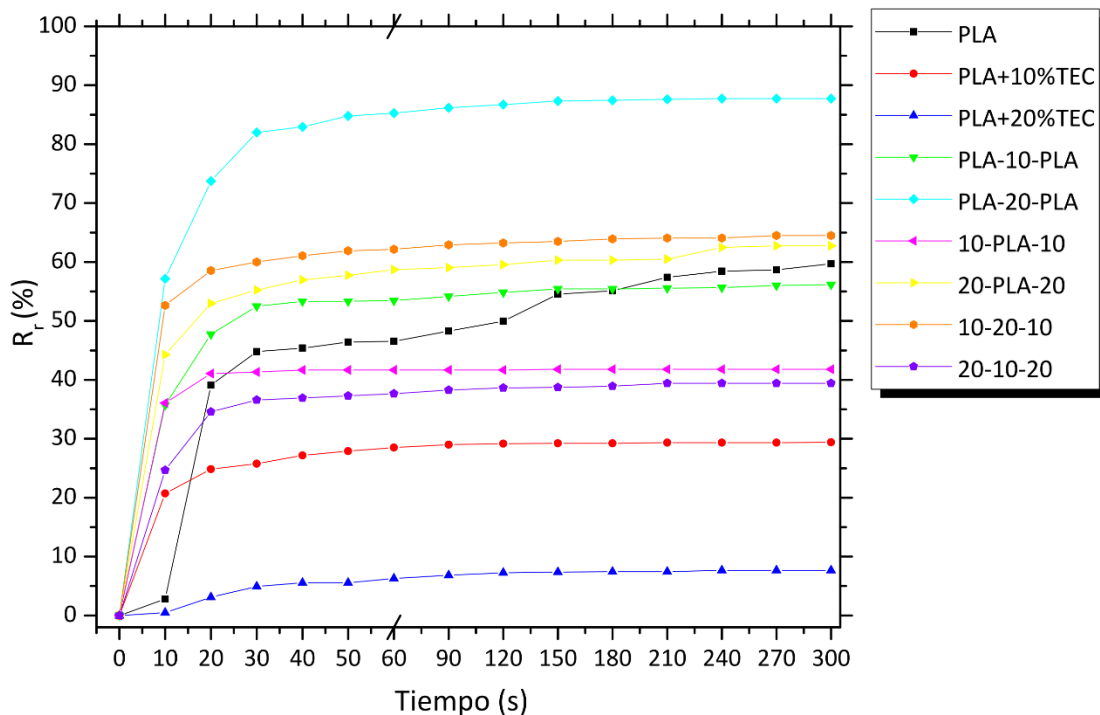


Figura 59. Resultados del ensayo memoria de forma porcentaje ángulo recuperado, laminado longitudinal.

Tabla 21. Resumen de los ángulos inicial y final de los diferentes materiales, laminado longitudinal.

Referencia	θ_i (°)	θ_f (°)	R_r (%)
PLA	180,0	72,5	59,7
PLA+10%TEC	180,0	127,1	29,4
PLA+20%TEC	166,8	154,0	7,7
PLA-10-PLA	180,0	78,9	56,2
PLA-20-PLA	180,0	22,1	87,2
10-PLA-10	180,0	104,8	41,8
20-PLA-20	115,7	43,1	62,7
10-20-10	119,7	42,5	64,7
20-10-20	103,0	62,4	39,4

Primeramente se hablará de las probetas laminadas de manera longitudinal de las nuevas formulaciones. Se puede observar en la Figura 59 que el PLA es el material de las nuevas formulaciones que mayor porcentaje recupera, un 59,7 %, luego se encuentra el PLA+10% TEC con un 29,4 % y por último se encuentra el PLA+20%TEC con 7,7 %. Por lo tanto se puede determinar que ha mayor porcentaje de TEC la recuperación será menor, esto se debe a que la parte que permite almacenar energía al material es la elástica y como se ha visto anteriormente en el ensayo de DMA en el factor de amortiguamiento ($\tan(\delta)$) de los materiales plastificados tenían un pico amplio lo que les hacía ser materiales con mayor comportamiento viscoso [89, 91].

Seguidamente se comentarán los resultados de los multimateriales de las probetas laminadas longitudinalmente. Se puede observar que el comportamiento que muestran es muy variado, esto se debe a la unión de propiedades, específicamente las viscoelásticas, de la combinación de las nuevas formulaciones. En este caso el PLA-20-PLA obtiene unos valores de recuperación de 87,2 %, seguido del 10-20-10 con un porcentaje del 64,7 %; los cuales superan el porcentaje de recuperación del PLA puro. Como se ha comentado para recuperar la forma es muy importante la parte elástica, que es la que almacena energía, con la combinación de las nuevas formulaciones se obtiene una mayor capacidad de retención de energía, lo que le permite volver al estado inicial.

IV. Resultados y Discusión

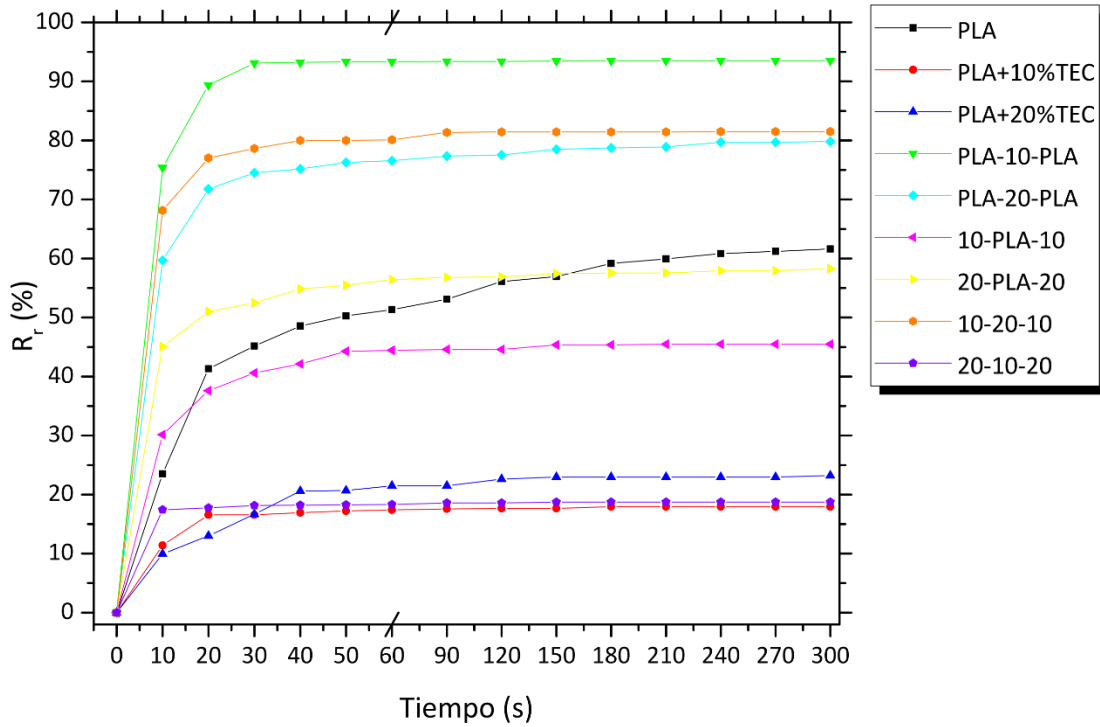


Figura 60. Resultados del ensayo memoria de forma porcentaje ángulo recuperado, laminado perpendicular.

Tabla 22. Resumen de los ángulos inicial y final de los diferentes materiales, laminado perpendicular.

Referencia	θ_i (°)	θ_f (°)	R_r (%)
PLA	180,0	69,1	61,6
PLA+10%TEC	180,0	147,7	17,9
PLA+20%TEC	114,5	87,9	23,2
PLA-10-PLA	180,0	11,7	93,5
PLA-20-PLA	180,0	36,3	79,8
10-PLA-10	155,9	85,0	45,5
20-PLA-20	106,9	44,6	58,3
10-20-10	161,0	29,8	81,5
20-10-20	156,6	127,3	18,7

En cuanto a las nuevas formulaciones con laminado perpendicular se puede observar en la Figura 60 que el PLA es el que mayor porcentaje de recuperación tiene, 61,6 %, como en el laminado longitudinal, pero en este caso el PLA+20%TEC posee un porcentaje de recuperación mayor que el PLA+10%TEC.

En el caso de los multimateriales ocurre lo mismo que en el caso anterior, pero el multimaterial que mejor comportamiento tiene en este caso es el PLA-10-PLA con una recuperación del 93,5 %, seguido al igual que en el caso anterior del 10-20-10 con 81,5 %.

Como se ha comentado anteriormente la construcción de los multimateriales es tipo sándwich y que los materiales depositados en el exterior son los dominantes, en este caso si se observa la Tabla 21 y Tabla 22, se puede comparar la recuperación de los monomateriales y los multimateriales. Y de igual manera se ve que los ángulos de los materiales depositados en el exterior son similares a los de su monomaterial. Aunque en este caso el material que se encuentra en el núcleo posee mayor relevancia, sobre todo el PLA puro, al tener un comportamiento mayormente elástico, con capacidad de almacenar energía.

Si se realiza una comparativa entre ambas laminaciones se puede llegar a determinar que en lo referente a memoria de forma, no tiene gran importancia este valor, ya que como se puede observar y comparar en la Tabla 21 y Tabla 22, los valores de cada una de las nuevas formulaciones y multimateriales no varía en gran medida [92, 93].

V. Conclusiones

V.1. Conclusiones

V.1.1. En relación con la caracterización de las formulaciones de PLA+TEC.

Mediante el proceso de caracterización de las formulaciones de PLA+TEC se han podido determinar las propiedades de materiales con muy buenas capacidades para su uso en fabricación aditiva. Además se ha podido observar el gran abanico de posibilidades que permite la impresión 3D y con la adición de plastificante se abre otro nuevo mundo en el que los materiales básicos para impresión 3D puedan llegar a un nuevo nivel de adaptabilidad más amplio.

- En lo referente a los ensayos de tracción y flexión, se observa que la incorporación de plastificante TEC dentro de la matriz del PLA ayuda a mejorar la capacidad de movimiento entre cadenas poliméricas, debido a la acción de lubricación que tiene el plastificante. Como consecuencia se tiene un material con mayor ductilidad, por lo tanto el alargamiento a la rotura se ve incrementado en gran medida; pero en contra la propiedades resistentes de este se ven reducidas drásticamente, como la tensión de rotura y módulo elástico. Hay que tener en cuenta que la adición de bajas cantidades de TEC producen el fenómeno de antiplastificación, el cual hace que el material resultante tenga peores propiedades que el material base, además de no mejorar las propiedades dúctiles. Se observa que a mayor cantidad de plastificante la tensión y el módulo elástico se ven reducidos, mientras el alargamiento obtiene mayores resultados. En cuanto a las diferentes direcciones de laminación se ve claramente que los materiales impresos tienen una clara dirección resistente, por lo que el laminado longitudinal, la cual coincide las propiedades del material, presenta mejores resultados que el perpendicular, la cual presenta las características de la adhesión entre capas. A medida que se aumenta el porcentaje de plastificante los resultados son capaces de compararse entre ellos, lo que indica que la adición de plastificante mejora la adhesión entre capas.

- La resiliencia aumentó con el incremento del porcentaje de TEC que se incorpora. Esto se debe a que en los materiales plastificados se reducen las fuerzas intermoleculares y se permite mayor movilidad entre las cadenas poliméricas, lo que facilita la deformación y absorción de energía antes de fracturarse. Y al igual que en el caso anterior la adición de porcentajes bajos de plastificante produce el fenómeno de antiplastificación. En este caso al igual que en el apartado anterior el laminado longitudinal obtiene mejores resultados que el perpendicular, debido a la orientación de las capas.

- La incorporación cantidades de TEC actúa como agente lubricante dentro de la matriz polimérica, permitiendo así mejorar la ordenación de las cadenas y

consecuentemente el grado de cristalinidad del sistema, además de reducir la T_g de las formulaciones. Las entalpías de cristalización y fusión son menores que las del PLA puro debido a la adición del TEC, como se ha comentado actúa como lubricante y por lo tanto hace falta menos energía para mover las cadenas. Además la adición de este reduce la temperatura de degradación de las formulaciones, lo que refleja menor estabilidad térmica, pero permitiendo la fabricación de los materiales de manera satisfactoria.

- Los ensayos termo-mecánicos, muestran que la adición de TEC disminuye los módulos de almacenamiento y pérdidas, lo que refleja una mejora del comportamiento viscoelástico del material y reducción de su rigidez. Además se observa que la adición de mayor porcentaje de plastificante hace que el factor de amortiguamiento tenga un comportamiento más progresivo, lo que indica mayor ductilidad y menor cantidad de energía necesaria para el cambio de estado. En este caso la dirección de laminación no es importante.

- Los ensayos de MFI muestran que la incorporación de plastificante aumenta el índice de fluidez, especialmente para concentraciones altas. Un mayor MFI mejora la adhesión entre las capas, lo beneficia al conjunto de la pieza impresa en 3D.

- Con respecto a lo comentado en el MFI, en las imágenes tomadas en FESEM se muestra que la adición de TEC mejora la adhesión entre capas y la reducción de bolsas de aire. Además se observa un cambio en la superficie de rotura, en la que el PLA presenta una superficie lisa, mientras que los materiales plastificados muestran una superficie más rugosa.

- Por último, comentar el ensayo de memoria de forma que el aumento del porcentaje de TEC reduce la capacidad de recuperar la forma inicial, esto se debe a la reducción de las propiedades elásticas que son las que permiten almacenar energía, y mediante la adición de TEC el material tiene un comportamiento más viscoso.

V.1.2. En relación con la caracterización de los multimateriales.

Las conclusiones que se pueden extraer del procesado mediante impresión 3D de multimateriales después de su caracterización, es el amplio abanico que ofrecen una vez se combinan, ya que estos permiten obtener materiales con propiedades de ambas formulaciones. De esta manera se pueden llegar a adaptar a un rango más amplio de aplicaciones. Además la aplicación de este concepto mediante impresión 3D es muy sencillo, este caso se ha realizado en formato sándwich, donde se utiliza un material en las capas exteriores y otro en la parte central.

Como se ha mostrado en el apartado de resultados, se puede observar el gran abanico de combinaciones que se obtienen al combinar las 3 formaciones, con su gran variedad de propiedades cada uno de los multimateriales.

Uno de los resultados más característicos obtenidos es el aumento del ángulo de recuperación en los materiales plastificados, con núcleo de PLA virgen. Otro resultado óptimos es el aumento de la energía absorbida en el impacto, en multimateriales con PLA+20%TEC.

V.1.3. Trabajos Futuros.

De cara a futuros trabajos sería interesante realizar un diseño de experimentos para poder probar mayor cantidad de porcentajes de plastificante, para poder optimizar las formulaciones.

En lo referente a la impresión 3D realizar un estudio de los parámetros de impresión de los nuevos filamentos, para optimizar la fabricación de piezas, reducir el tiempo de impresión, mejorar la calidad de la impresión 3D.

En cuanto a la aplicabilidad de los filamentos procesados sería interesante aplicarlos a una situación real, para comprobar su comportamiento ante estas situaciones y aplicaciones.

VI. Referencias

1. Wong, K.V. and A. Hernandez, *A review of additive manufacturing*. International scholarly research notices, 2012. **2012**.
2. Ngo, T.D., et al., *Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges*. Composites Part B: Engineering, 2018. **143**: p. 172-196.
3. Bhatia, A. and A.K. Sehgal, *Additive manufacturing materials, methods and applications: A review*. Materials Today: Proceedings, 2023. **81**: p. 1060-1067.
4. Abdulhameed, O., et al., *Additive manufacturing: Challenges, trends, and applications*. Advances in Mechanical Engineering, 2019. **11**(2): p. 1687814018822880.
5. Negi, S., S. Dhiman, and R.K. Sharma, *Basics, applications and future of additive manufacturing technologies: A review*. Journal of Manufacturing Technology Research, 2013. **5**(1/2): p. 75.
6. Bhuvanesh Kumar, M. and P. Sathiya, *Methods and materials for additive manufacturing: A critical review on advancements and challenges*. Thin-Walled Structures, 2021. **159**: p. 107228.
7. Wang, X., et al., *3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective*. Composites Part B: Engineering, 2017. **110**: p. 442-458.
8. Prakash, K.S., T. Nancharaih, and V.V.S. Rao, *Additive Manufacturing Techniques in Manufacturing -An Overview*. Materials Today: Proceedings, 2018. **5**(2, Part 1): p. 3873-3882.
9. *Materiales de impresión 3D*. Disponible en: <https://markforged.com/es/resources/learn/3d-printing-basics/how-do-3d-printers-work/3d-printing-materials>.
10. Liao, Y., et al., *Effect of porosity and crystallinity on 3D printed PLA properties*. Polymers, 2019. **11**(9): p. 1487.
11. Joseph, T.M., et al., *3D printing of polylactic acid: recent advances and opportunities*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2023. **125**(3): p. 1015-1035.
12. Farah, S., D.G. Anderson, and R. Langer, *Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications—A comprehensive review*. Advanced drug delivery reviews, 2016. **107**: p. 367-392.
13. Altenhofen da Silva, M., et al., *Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid*. Polymer Testing, 2011. **30**(5): p. 478-484.
14. Wypych, G., *Plasticizer types*. Handbook of plasticizers, 2004: p. 7-71.
15. Mekonnen, T., et al., *Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(43): p. 13379-13398.
16. Wypych, G., *Handbook of nucleating agents*. 2016: Elsevier.
17. Bocqué, M., et al., *Petro-based and bio-based plasticizers: chemical structures to plasticizing properties*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2016. **54**(1): p. 11-33.
18. Arrieta, M.P., et al., *Combined effect of poly (hydroxybutyrate) and plasticizers on polylactic acid properties for film intended for food packaging*. Journal of Polymers and the Environment, 2014. **22**: p. 460-470.
19. Kfoury, G., et al., *Recent advances in high performance poly (lactide): from “green” plasticization to super-tough materials via (reactive) compounding*. Frontiers in chemistry, 2013. **1**: p. 32.
20. Vieira, M.G.A., et al., *Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review*. European Polymer Journal, 2011. **47**(3): p. 254-263.

21. Maiza, M., M.T. Benaniba, and V. Massardier-Nageotte, *Plasticizing effects of citrate esters on properties of poly (lactic acid)*. Journal of Polymer Engineering, 2016. **36**(4): p. 371-380.
22. Alhanish, A. and M. Abu Ghalia, *Developments of biobased plasticizers for compostable polymers in the green packaging applications: A review*. Biotechnology Progress, 2021. **37**(6): p. e3210.
23. Ke, T. and X.S. Sun, *Thermal and mechanical properties of poly (lactic acid)/starch/methylenediphenyl diisocyanate blending with triethyl citrate*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **88**(13): p. 2947-2955.
24. Chacón, J.M., et al., *Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection*. Materials & Design, 2017. **124**: p. 143-157.
25. Sriya Ambati, S. and R. Ambatipudi, *Effect of infill density and infill pattern on the mechanical properties of 3D printed PLA parts*. Materials Today: Proceedings, 2022. **64**: p. 804-807.
26. Suteja, J., *Effect of infill pattern, infill density, and infill angle on the printing time and filament length of 3D printing*. Jurnal Rekayasa Mesin, 2021. **12**(1): p. 145-152.
27. Frend, T. *14 Cura Infill Patterns: Strongest To Weakest*. 2023; Disponible en: <https://3dprintinggeek.com/cura-infill-patterns/>.
28. Ambade, M.V.V., M.V. Padole, and M.B. Badole, *Effect of infill density, infill pattern and Extrusion temperature on mechanical properties of part produced by 3D printing FDM technology using ABS, PLA and PETG filament: a critical review*, 2023.
29. Ivorra-Martinez, J., et al., *The effects of processing parameters on mechanical properties of 3D-printed polyhydroxyalkanoates parts*. Virtual and Physical Prototyping, 2023. **18**(1): p. e2164734.
30. Nazir, A., et al., *Multi-material additive manufacturing: A systematic review of design, properties, applications, challenges, and 3D printing of materials and cellular metamaterials*. Materials & Design, 2023. **226**: p. 111661.
31. Shaukat, U., E. Rossegger, and S. Schlögl, *A review of multi-material 3D printing of functional materials via vat photopolymerization*. Polymers, 2022. **14**(12): p. 2449.
32. Han, D. and H. Lee, *Recent advances in multi-material additive manufacturing: methods and applications*. Current Opinion in Chemical Engineering, 2020. **28**: p. 158-166.
33. An, J. and K.F. Leong, *Multi-material and multi-dimensional 3D printing for biomedical materials and devices*. Biomedical Materials & Devices, 2023. **1**(1): p. 38-48.
34. Hasanov, S., et al., *Review on additive manufacturing of multi-material parts: Progress and challenges*. Journal of Manufacturing and Materials Processing, 2021. **6**(1): p. 4.
35. Marchante, A. *Guía completa: La impresión 3D multimaterial, ¿te explicamos todo!* 2024; Disponible en: <https://www.3dnatives.com/es/quia-completa-impresion-3d-multimaterial-070220242/#!>
36. Ros, G.d. *Impresión 3D en múltiples materiales*. 2022; Disponible en: <https://blog.igus.es/impresion-3d-en-multiples-materiales/>.
37. Liu, C., H. Qin, and P. Mather, *Review of progress in shape-memory polymers*. Journal of materials chemistry, 2007. **17**(16): p. 1543-1558.
38. Hu, J., et al., *Recent advances in shape-memory polymers: Structure, mechanism, functionality, modeling and applications*. Progress in polymer science, 2012. **37**(12): p. 1720-1763.

39. Xia, Y., et al., *A review of shape memory polymers and composites: mechanisms, materials, and applications*. *Advanced materials*, 2021. **33**(6): p. 2000713.
40. Cersoli, T., et al., *3D printed shape memory polymers produced via direct pellet extrusion*. *Micromachines*, 2021. **12**(1): p. 87.
41. Mehrpouya, M., et al., *4D printing of shape memory polylactic acid (PLA)*. *Polymer*, 2021. **230**: p. 124080.
42. Khalid, M.Y., et al., *4D printing of shape memory polymer composites: A review on fabrication techniques, applications, and future perspectives*. *Journal of Manufacturing Processes*, 2022. **81**: p. 759-797.
43. *Organización de las Naciones Unidas, Objetivos de Desarrollo sostenible, Agenda 2030*. 2015; Disponible en: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>.
44. Phetwarotai, W., N. Phusunti, and D. Aht-Ong, *Preparation and characteristics of poly (butylene adipate-co-terephthalate)/polylactide blend films via synergistic efficiency of plasticization and compatibilization*. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2019. **37**: p. 68-78.
45. Van Krevelen, D., *Cohesive properties and solubility*. *Properties of polymers*, 1990: p. 189-225.
46. Adamska, K., A. Voelkel, and A. Berlińska, *The solubility parameter for biomedical polymers—Application of inverse gas chromatography*. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 2016. **127**: p. 202-206.
47. Virág, L., R. Bocsi, and D. Pethő, *Method for the Determination of Solvent Sorption of Polylactic Acid and the Effect of Essential Oils on the Sorption Properties*. *Crystals*, 2022. **12**(11): p. 1525.
48. Auras, R., B. Harte, and S. Selke, *An overview of polylactides as packaging materials*. *Macromolecular bioscience*, 2004. **4**(9): p. 835-864.
49. Lemmouchi, Y., et al., *Plasticization of poly(lactide) with blends of tributyl citrate and low molecular weight poly(D,L-lactide)-b-poly(ethylene glycol) copolymers*. *European Polymer Journal*, 2009. **45**(10): p. 2839-2848.
50. Safandowska, M., A. Rozanski, and A. Galeski, *Plasticization of polylactide after solidification: An effectiveness and utilization for correct interpretation of thermal properties*. *Polymers*, 2020. **12**(3): p. 561.
51. Ge, H., et al., *Thermal, mechanical, and rheological properties of plasticized poly (L-lactic acid)*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013. **127**(4): p. 2832-2839.
52. Harte, I., et al., *The effect of citrate ester plasticizers on the thermal and mechanical properties of poly (DL-lactide)*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013. **127**(3): p. 1997-2003.
53. Mikus, P.Y., et al., *Deformation mechanisms of plasticized starch materials*. *Carbohydrate Polymers*, 2014. **114**: p. 450-457.
54. Courgneau, C., et al., *Analysis of the structure-properties relationships of different multiphase systems based on plasticized poly (lactic acid)*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2011. **19**: p. 362-371.
55. Baiardo, M., et al., *Thermal and mechanical properties of plasticized poly (L-lactic acid)*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003. **90**(7): p. 1731-1738.
56. Dai, S., et al., *Orthotropic elastic behaviors and yield strength of fused deposition modeling materials: Theory and experiments*. *Polymer Testing*, 2020. **87**: p. 106520.
57. Mascia, L., et al., *Antiplasticization of polymer materials: Structural aspects and effects on mechanical and diffusion-controlled properties*. *Polymers*, 2020. **12**(4): p. 769.

58. Hanon, M.M., J. Dobos, and L. Zsidai, *The influence of 3D printing process parameters on the mechanical performance of PLA polymer and its correlation with hardness*. Procedia Manufacturing, 2021. **54**: p. 244-249.
59. Bruère, V., et al., *The influence of printing parameters on the mechanical properties of 3D printed TPU-based elastomers*. Progress in Additive Manufacturing, 2023. **8**(4): p. 693-701.
60. Ivorra-Martinez, J., et al., *The potential of an itaconic acid diester as environmentally friendly plasticizer for injection-molded polylactide parts*. Macromolecular Materials and Engineering, 2022. **307**(12): p. 2200360.
61. Singh, A.A., et al., *Modulating the properties of polylactic acid for packaging applications using biobased plasticizers and naturally obtained fillers*. International Journal of Biological Macromolecules, 2020. **153**: p. 1165-1175.
62. Herrera, N., A.P. Mathew, and K. Oksman, *Plasticized polylactic acid/cellulose nanocomposites prepared using melt-extrusion and liquid feeding: Mechanical, thermal and optical properties*. Composites Science and Technology, 2015. **106**: p. 149-155.
63. Silverajah, V.G., et al., *Mechanical, thermal and morphological properties of poly(lactic acid)/epoxidized palm olein blend*. Molecules, 2012. **17**(10): p. 11729-11747.
64. Cicala, G., et al., *Engineering thermoplastics for additive manufacturing: A critical perspective with experimental evidence to support functional applications*. Journal of applied biomaterials & functional materials, 2017. **15**(1): p. 10-18.
65. Wu, W., et al., *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**(9): p. 5834-5846.
66. Yin, J., et al., *Interfacial bonding during multi-material fused deposition modeling (FDM) process due to inter-molecular diffusion*. Materials & Design, 2018. **150**: p. 104-112.
67. Tejada-Oliveros, R., et al., *Assessment of non-ester monoterpenoids as biobased plasticizers for polylactide with improved ductile behaviour*. Polymer, 2024. **290**: p. 126572.
68. Ning, F., et al., *Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling*. Composites Part B: Engineering, 2015. **80**: p. 369-378.
69. Kumar Mishra, P., S. Ponnusamy, and M.S. Reddy Nallamilli, *The influence of process parameters on the impact resistance of 3D printed PLA specimens under water-absorption and heat-treated conditions*. Rapid Prototyping Journal, 2021. **27**(6): p. 1108-1123.
70. Ivorra-Martinez, J., et al., *Effect of dibutyl itaconate on plasticization efficiency of a REX processed polylactide with peroxides*. Polymer Testing, 2023. **124**: p. 108059.
71. Darie-Niță, R.N., et al., *Evaluation of some eco-friendly plasticizers for PLA films processing*. Journal of Applied Polymer Science, 2016. **133**(13).
72. Da Silva, M.A., et al., *Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid*. Polymer Testing, 2011. **30**(5): p. 478-484.
73. Li, H. and M.A. Huneault, *Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid)*. Polymer, 2007. **48**(23): p. 6855-6866.
74. Choi, K.-m., et al., *Plasticization of poly(lactic acid) (PLA) through chemical grafting of poly(ethylene glycol) (PEG) via in situ reactive blending*. European Polymer Journal, 2013. **49**(8): p. 2356-2364.

75. Viamonte-Aristizábal, S., et al., *Synthesis of high molecular weight L-Polylactic acid (PLA) by reactive extrusion at a pilot plant scale: Influence of 1,12-dodecanediol and di(trimethylol propane) as initiators*. European Polymer Journal, 2021. **161**: p. 110818.
76. Pluta, M., *Melt compounding of polylactide/organoclay: structure and properties of nanocomposites*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2006. **44**(23): p. 3392-3405.
77. Di Lorenzo, M.L. and R. Androsch, *Synthesis, Structure and Properties of Poly (lactic acid)*. Vol. 279. 2018: Springer.
78. Montava-Jorda, S., et al., *Mechanical Recycling of Partially Bio-Based and Recycled Polyethylene Terephthalate Blends by Reactive Extrusion with Poly (styrene-co-glycidyl methacrylate)*. Polymers, 2020. **12**(1): p. 174.
79. Xiang, S., et al., *Evaluation of PLA content in PLA/PBAT blends using TGA*. Polymer Testing, 2020. **81**: p. 106211.
80. Sessini, V., et al., *Bio-based polyether from limonene oxide catalytic ROP as green polymeric plasticizer for PLA*. Polymer, 2020. **210**: p. 123003.
81. D'Anna, A., R. Arrigo, and A. Frache, *PLA/PHB blends: biocompatibilizer effects*. Polymers, 2019. **11**(9): p. 1416.
82. Maiza, M., et al., *Biobased additive plasticizing Polylactic acid (PLA)*. Polimeros, 2015. **25**: p. 581-590.
83. Ljungberg, N. and B. Wesslen, *The effects of plasticizers on the dynamic mechanical and thermal properties of poly (lactic acid)*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **86**(5): p. 1227-1234.
84. Llanes, L.C., et al., *Mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) plasticized with dibutyl maleate and fumarate isomers: Promising alternatives as biodegradable plasticizers*. European Polymer Journal, 2021. **142**: p. 110112.
85. Sungsanit, K., et al., *Physical and rheological properties of plasticized linear and branched PLA*. Korea-Australia Rheology Journal, 2010. **22**(3): p. 187-195.
86. Abeykoon, C., P. Sri-Amphorn, and A. Fernando, *Optimization of fused deposition modeling parameters for improved PLA and ABS 3D printed structures*. International Journal of Lightweight Materials and Manufacture, 2020. **3**(3): p. 284-297.
87. Gomez-Caturla, J., et al., *Development and characterization of new environmentally friendly polylactide formulations with terpenoid-based plasticizers with improved ductility*. Journal of Polymers and the Environment, 2024. **32**(2): p. 749-762.
88. Benwood, C., et al., *Improving the impact strength and heat resistance of 3D printed models: structure, property, and processing relationships during fused deposition modeling (FDM) of poly (lactic acid)*. ACS omega, 2018. **3**(4): p. 4400-4411.
89. Dogan, S.K., et al., *Thermally induced shape memory behavior, enzymatic degradation and biocompatibility of PLA/TPU blends: "Effects of compatibilization"*. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2017. **71**: p. 349-361.
90. Song, J.J., H.H. Chang, and H.E. Naguib, *Biocompatible shape memory polymer actuators with high force capabilities*. European Polymer Journal, 2015. **67**: p. 186-198.
91. Hamidi, N., et al., *4D printing of polylactic acid (PLA)/thermoplastic polyurethane (TPU) shape memory polymer—a review*. Engineering Research Express, 2024.
92. Valvez, S., et al., *Fused filament fabrication-4D-printed shape memory polymers: a review*. Polymers, 2021. **13**(5): p. 701.

93. Wu, W., et al., *Influence of layer thickness, raster angle, deformation temperature and recovery temperature on the shape-memory effect of 3D-printed polylactic acid samples*. *Materials*, 2017. **10**(8): p. 970.