



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Máster Universitario en Diseño y Fabricación Integrada Asistidos por Computador

DETERMINACIÓN DE LA POSIBILIDAD DE LA IMPLEMENTACIÓN DE UN NANOCOMPUESTO DE PLA/MWCNTs PARA IMPRESIÓN 3D LOW COST FFF

Directores:

Dr. Andrés Conejero

Dr. Santiago Ferrándiz

Autor: Christian Cobos

Julio 2014

OBJETIVOS:

► **Objetivo General:**

Determinar la viabilidad de la aplicación de un nanocompuesto de PLA/MWCNTs en impresión 3D FFS Low Cost.

► **Objetivos específicos**

Conocer las características del PLA y nanotubos de carbono.

Estudiar las aplicaciones existentes de nanocompuesto de PLA/MWCNTs.

Caracterizar térmica y de fluidez del nanocompuesto de PLA/MWCNTs.

Determinar la facilidad de la aplicación de nanocompuesto de PLA/MWCNTs en impresión 3D de bajo costo.



ESTUDIO DEL ARTE:

► Introducción:

En la actualidad el desarrollo de nuevos materiales, se basan en el estudio de materiales compuestos con la intención de mejorar las características físicas y mecánicas de los materiales poliméricos, y determinar sus aplicaciones.

Los polímeros naturales, biodegradables y polímeros sintéticos basados en materiales renovables son la base de desarrollo sostenible del siglo XXI, plásticos eco-eficientes.

A continuación se realizara una breve descripción de los materiales, y un análisis evolutivo de los compuestos generados a base de PLA y nanotubos de carbono, sus propiedades y aplicaciones hasta la actualidad.



ESTUDIO DEL ARTE:

► Acido Poliláctico (PLA)

El PLA es un termoplástico biodegradable y puede ser procesado para convertirse en materiales compuestos.

Se deriva de fuentes vegetales renovables, como el almidón y el azúcar.

Producido mediante polimerización por condensación directamente de su ácido láctico básico, que es derivado de la fermentación de los azúcares de las fuentes de carbohidratos tales como maíz, caña de azúcar, o de tapioca.

ESTUDIO DEL ARTE:

► Acido Poliláctico (PLA)

► Propiedades:

El PLA es un material polimérico termoplástico rígido cristalino con muy buenas propiedades, similares a las del poliestireno (PS)

El PLA se caracteriza sobre todo por sus buenas características mecánicas

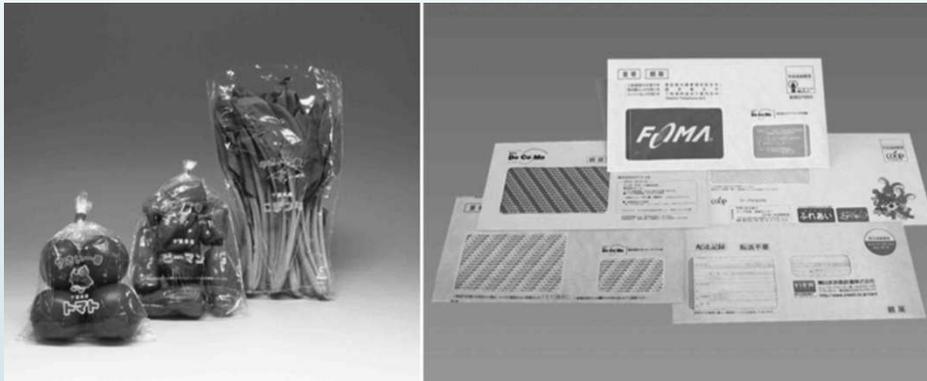
Propiedades Mecánicas generales de PLA

| | |
|--|-----------------|
| Modulo Elástico | 3000 - 4000 MPa |
| Resistencia a la Tracción | 50 - 70 MPa |
| Alargamiento a la Rotura | 2 - 5 % |
| Resistencia a la Flexión | 100 MPa |
| Módulo de Flexión | 4000 - 5000 MPa |
| Temperatura de transición vítrea Tg | 60 - 70 °C |



ESTUDIO DEL ARTE:

- ▶ **Acido Poliláctico (PLA)**
 - ▶ **Aplicaciones:**
 - ▶ **Materiales de Embalaje:**



EJEMPLOS DE APLICACIÓN DE PELÍCULA DE PLA

EJEMPLOS DE APLICACIONES DE PLA TERMOFORMADO



ESTUDIO DEL ARTE:

► Acido Poliláctico (PLA)

► Aplicaciones:

► PLA en fibras:

Por la biodegradación del PLA, el PLA es visto como un sustituto de fibras sintéticas ya que también es tan humectante como el algodón y también tiene las siguientes características.

- Baja absorción de humedad y alta capilaridad, que ofrece beneficios para el deporte, prendas de vestir y productos de rendimiento;
- Baja inflamabilidad y generación de humo;
- Alta resistencia a los rayos ultravioleta (UV), un beneficio para la ropa de alto rendimiento así como de muebles y decoración aplicaciones al aire libre;
- Un bajo índice de refracción que ofrece excelentes características de color;
- Menor peso específico haciendo PLA más ligero que otras fibras;



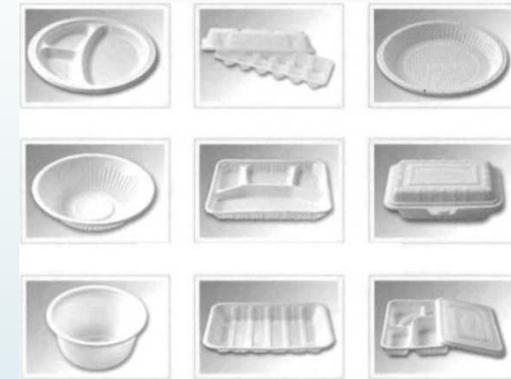
ESTUDIO DEL ARTE:

► Acido Poliláctico (PLA)

► Aplicaciones:

► Envases desechables:

- La producción de bioplásticos utiliza 65 % menos energía que la producción de plásticos derivados del petróleo, alta eficiencia energética.
- Los bioplásticos generan 68 % menos de gases de efecto invernadero que los plásticos de combustibles fósiles
- Bioplásticos al degradarse son no tóxicos y no se filtrará productos químicos peligrosos en el suelo. Esto significa que son más seguros.



TIPOS DE VAJILLAS HECHAS EN PLA



CUCHILLO, TENEDOR Y CUCHARA HECHA



ESTUDIO DEL ARTE:

► Nano Tubos de Carbono

El diámetro de un nanotubo se encuentra en la escala de los nanómetros; esto es entre diez y cincuenta mil veces más delgado que un cabello, mientras que su longitud puede alcanzar escala macroscópica.

La estabilidad y la robustez de los CNT dotan de excelentes propiedades mecánicas, a las fibras que se fabrican hoy en día. Cabe indicar que las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbonos varían respecto a sus dimensiones



ESTUDIO DEL ARTE:

► Nano Tubos de Carbono

► Propiedades:

tablas de un estudio realizado por el (Departamento de Física, Instituto Nacional de Tecnología, Durgapur - 713209, India), donde indican diferentes propiedades mecánicas de dependiendo de sus dimensiones.

| <i>Modulo de Young (Y.M.) esfuerzo de rotura (F.S.), y elongación (F.Sr.)</i> | | | | |
|---|--------------------|-------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Tube type | Radius R/nm | Y.M. E/TPa | F.S. σ/Gpa | F.Sr. ϵ/% |
| (5,5) | 0,339 | 0,792 | 107,900 | 26 |
| (10,10) | 0,678 | 0,752 | 99,658 | 24 |
| (15,15) | 1,017 | 0,647 | 95,776 | 22 |
| (20,20) | 1,356 | 0,798 | 89,699 | 20 |
| (5,3) | 0,274 | 0,831 | 115,650 | 22 |
| (10,6) | 0,548 | 0,809 | 135,870 | 20 |
| (15,9) | 0,822 | 0,737 | 111,490 | 18 |
| (20,12) | 1,096 | 0,707 | 95,180 | 14 |
| (5,0) | 0,196 | 1,468 | 76,770 | 14 |
| (10,0) | 0,391 | 0,855 | 115,400 | 18 |
| (15,0) | 0,5887 | 1,075 | 86,330 | 12 |
| (20,0) | 0,783 | 0,936 | 107,136 | 15 |

ESTUDIO DEL ARTE:

► Nano Tubos de Carbono

► Aplicaciones:

Por las excelentes propiedades eléctricas de los nanotubos, tiene una amplia gama de aplicaciones en el ámbito electrónico como:

- Nano circuitos: interconectores, diodos, transistores.
- Pantallas planas, lámparas, tubos de rayos catódicos, litografía por haz de electrones, fuentes de rayos X, amplificadores de microondas, tubos de descarga en redes de telecomunicaciones, microscopios electrónicos de barrido, nano tríodos, betatrones.
- Memorias para ordenadores ya que se deforman en presencia de un campo eléctrico por fuerzas electrostáticas.
- Filtros de radio frecuencia.
- Sensores químicos y sensores electromagnéticos.
- Micro conductores electrónicos.
- Dispositivos opto eléctricos, transformando la luz en electricidad y también se puede producir luz al inyectarse carga.



ESTUDIO DEL ARTE:

► Nanocompuestos

Los nanocompuestos de material polimérico se refiere a un material multifase donde al menos uno de los materiales, en general la carga tiene dimensiones en el rango manométrico de ($< 100\text{nm}$)

El gran desarrollo de los nanocompuestos se debe fundamentalmente al avance tecnológico que nos permite una gran flexibilidad en las técnicas de mezclas para su obtención.

Las cargas a nanoescala en polímeros permiten obtener materiales compuestos poliméricos multifuncionales con mayores propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, térmicas o magnéticos



ESTUDIO DEL ARTE:

► Nanocompuestos

- **Tendencia evolutiva de investigaciones de nanocompuestos de PLA con nanotubos de carbono**

Para el análisis de apoyo en la base de datos de ScienceDirect, chequeando el número de publicaciones realizadas en la última década

Tendencia evolutiva de Investigaciones de nanocompuestos de PLA con nanotubos de carbono





ESTUDIO DEL ARTE:

► Nanocompuestos

- **Descripción de investigaciones sobre la caracterización y aplicaciones de nanocompuestos de PLA/MWCNTs.**

Algunos centros de investigación han desarrollado compuestos de PLA con CNT, con el afán de obtener un material que pueda fusionar las excelentes propiedades de cada material y determinar unas aplicaciones viables.

En la diapositiva que se encuentra a continuación hay un resumen de las caracterizaciones que se han realizado sobre nanocompuestos de PLA/MWCNTs, y sus aplicaciones planteadas.



ESTUDIO DEL ARTE:

► Nanocompuestos

- Descripción de investigaciones sobre la caracterización y aplicaciones de nanocompuestos de PLA/MWCNTs.

| <i>Investigación</i> | <i>Realizado por</i> | <i>Datos obtenidos y/o aplicación</i> |
|--|--|--|
| PLA/CNT 5% modificado | Universidad de Oriente y la Universidad Nacional de Tsing Hua de Taiwn | Aumento del modula de flexión de 102.3 a 120MPa |
| PLA/MWCNTs - OH | Universidad Yuan Kao de Taiwan | Determinando que la adición optima es de 1%. |
| PLA/MWCNTs purificados 1,3,5,7% | Universidad Nacional Chin- Yi de Tecnología y Universidad Nacional Chiao Tung de Taiwán | Determinan do que el aumento de CNT aumenta la dureza |
| PLA/MWCNTs 0.02, 0.05, 0.1, 0.2 % | Universidad de Hanyang el departamento de materiales orgánicos avanzados y de sistema textil de la Universidad Nacional de Chungman | Determinando un aumento en la resistencia a la tracción y disminución del alargamiento a medida que aume % de MWCNTs. |
| PLA/MECNTs 0.15% y plastificante polietilenglicol 6% | Departamentos de Ingeniería de Manufactura y Materiales departamento de Biocompuestos, el departamento de Ingeniería de Polímeros, todas pertenecientes a universidades de Malasia | Determinaron que la resistencia a la tracción aumentó hasta un 43.8MPa y la resistencia a la flexión aumentó hasta un 81.4MPa |
| PLA/MWCNTs purificados 1,3,5,7% | Departamento de Química e Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional Chin- Yi de Tecnología, y el Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad Nacional Chiao Tung de Taiwán | Realizando la caracterización para determinar l resis eléctrica de y planear utilizar como filamentos conductores. |
| PLA/MWCNTs 0.5% | Centro de investigación | resistencia eléctrica del nanocompuestos se reduce de 5.46x10 ¹⁵ a 2.61x10 ² Ω, para aplicar en sensores de detección de humedad |



ESTUDIO DEL ARTE:

► Nanocompuestos

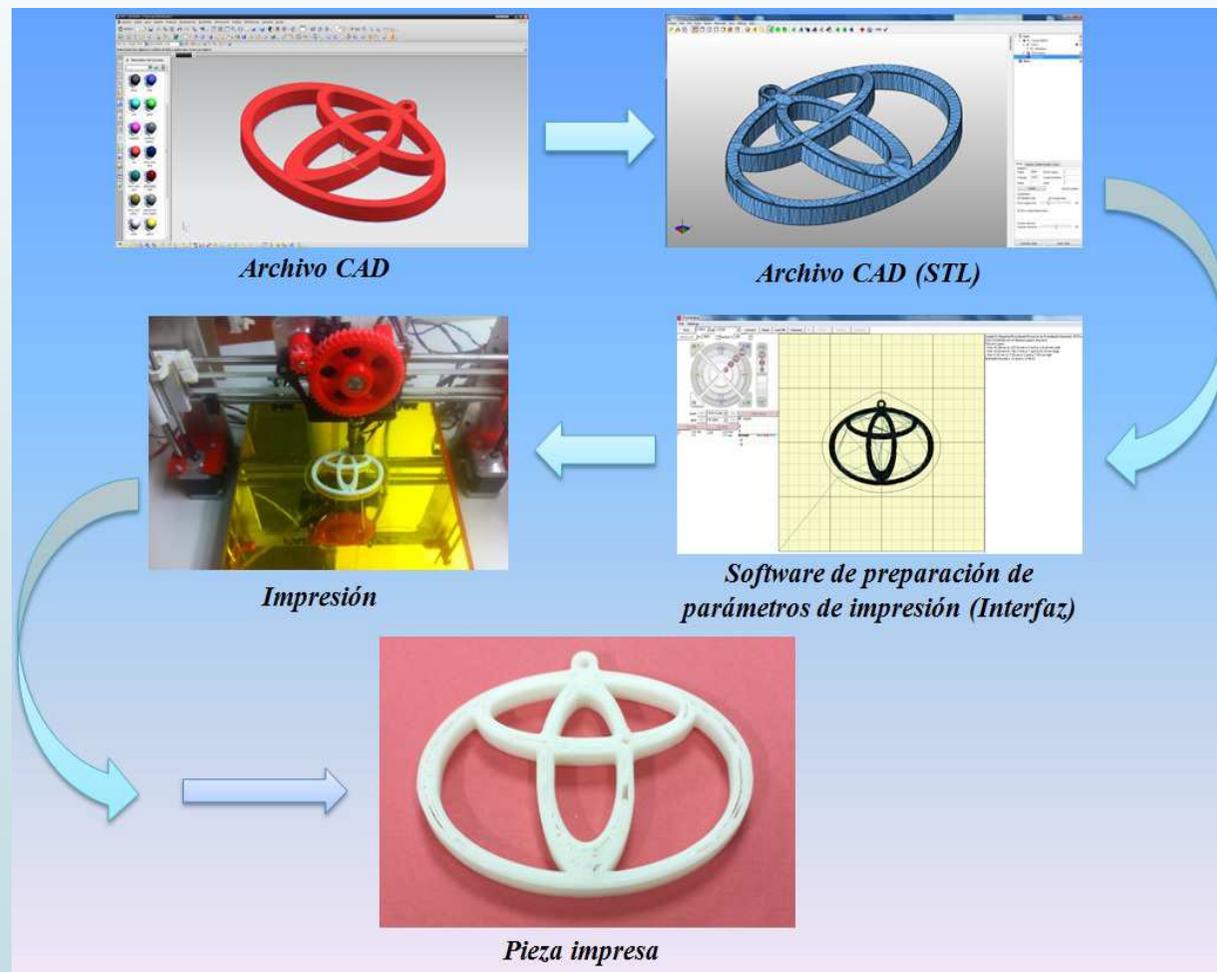
- **Descripción de investigaciones sobre la caracterización y aplicaciones de nanocompuestos de PLA/MWCNTs.**

De este análisis de las investigaciones desarrolladas, se tomaron dos puntos clave para desarrollar la presente investigación.

1. Mezcla de los materiales en estado fundido. (extrusión).
2. Las proporciones de mezcla se han realizado en porcentajes en peso.
3. Porcentajes investigados de CNT oscilan entre los 0.3 a 5%, ya que con valores mas altos se obtiene un material demasiado frágil y quebradizo.

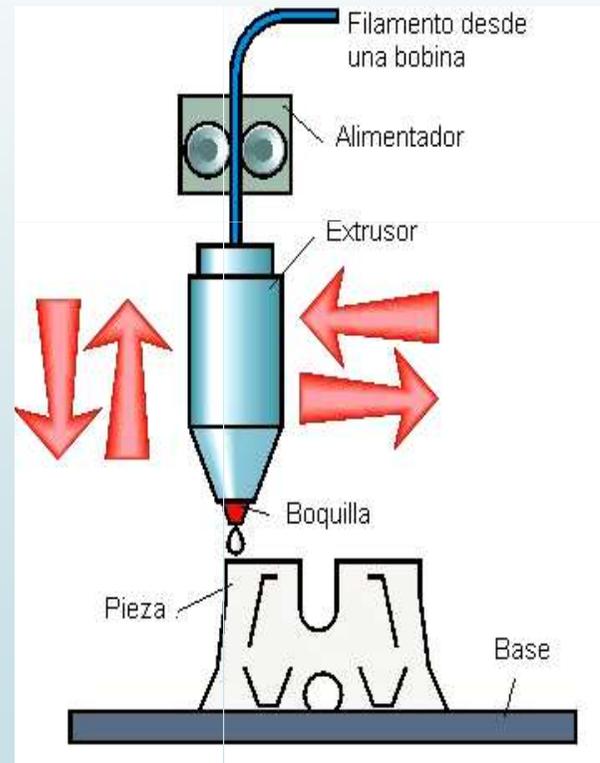
ESTUDIO DEL ARTE:

- Descripción del proceso de impresión 3d low cost (FDM)



ESTUDIO DEL ARTE:

- Descripción del proceso de impresión 3d low cost (FDM)





ESTUDIO DEL ARTE:

► Conclusiones

- Con el estudio del arte se determinó que no hay investigaciones sobre materiales compuestos para aplicaciones en impresión 3D.
- Esta fusión de tecnologías podría ofrecer claras ventajas por la manipulación de las propiedades de los materiales (a través de nano materiales) y aplicarlos en piezas impresas que pueden poseer geometrías personalizadas
- Lo que se plantea con el siguiente trabajo es analizar la posibilidad de utilizar un compuesto mezclando el PLA con los NTC para la aplicación en procesos de impresión 3D FFS (fabricación con hilo fundido) con impresoras de bajo coste.
- También se plantea la aplicación de nanocompuestos de PLA/MWCNT para piezas de ingeniería aplicando tecnologías CAD-CAE en proceso de inyección de plásticos, y dotar a la industria un material con unas elevadas características mecánicas y que tenga un ciclo de vida determinado en base a la biodegradación del material



MATERIALES Y MÉTODOS:

► Materiales

En el presente trabajo se va a estudiar un compuesto de ácido Poli láctico (PLA) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs), mezclados por el método de fusión a diferentes concentraciones, en porcentajes de peso.

► Características del material Utilizado

1. Ácido Poliláctico: PLA comercial Biopolymer 6201D de la empresa Nature Works LLC.
2. Nanotubos de Carbono de pared múltiple: (MWCNTs) comercial NC 7000 de la empresa NANOCYL.



MATERIALES Y MÉTODOS:

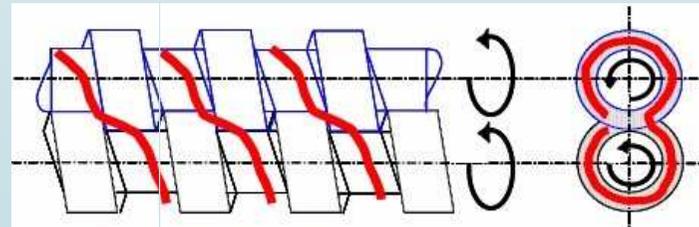
► Preparación del Nanocompuesto

1. Generación de masterbatch, de PLA/MWCNTs al 5% de volumen en peso, mezclando 475gr de PLA y 25 gr de MWCNTs.

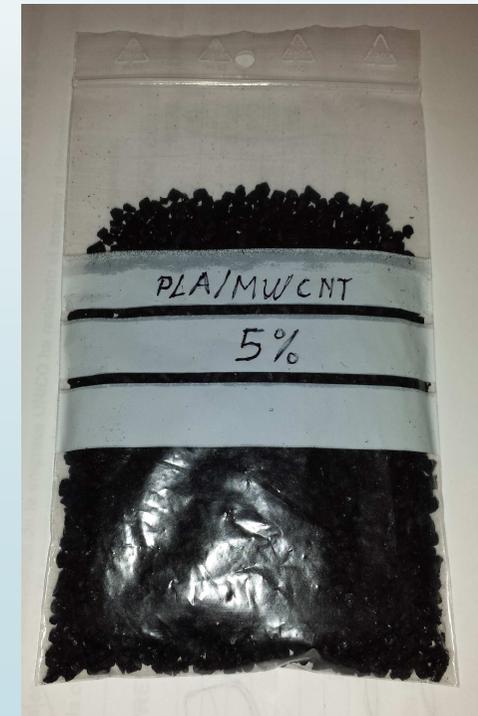


Temperaturas del husillo de extrusión

| T1 (°C) | T2 (°C) | T3 (°C) | T4 (°C) |
|---------|---------|---------|---------|
| 202 | 202 | 203.5 | 205 |



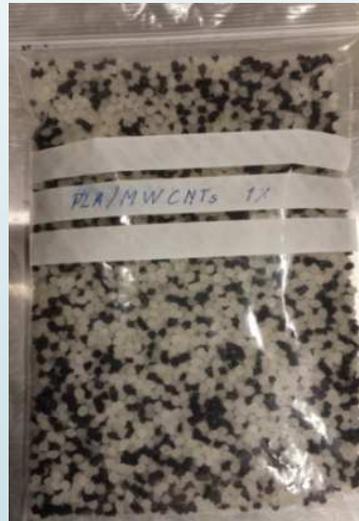
CO-ROTANTE a 40rpm



MATERIALES Y MÉTODOS:

► Preparación del Nanocompuesto

2. Preparación de Nanocompuesto de 0.5 y 1% de MWCNTs



CANTIDAD DE MASTERBATCH Y PLA PARA OBTENCIÓN DE NANOCOMPUESTO DE 0,5 y 1% de MWCNTs

| <i>Nanocompuesto</i> | <i>Masterbatch (mg)</i> | <i>PLA(mg)</i> |
|------------------------|-----------------------------|----------------|
| PLA/MWCNTs 1% | 43924,4 | 219622 |
| PLA/MWCNTs 0.5% | 23816,7 | 238167 |

MATERIALES Y MÉTODOS:

► Métodos de Caracterización utilizados

1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)



Los ensayos se realizaron tomando en cuenta las normas UNE-EN_ISO_11357-1 y UNE-EN_ISO_11357-3.

METTLER-TOLEDO 821, DETALLE DEL CRISOL O PORTA MUESTRAS - DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y MATERIALES - UPV ALCOY

El programa de temperatura utilizado fue de 30 a 350°C C a 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno de 66 ml. Muestra entre 5 y 12 mg

MATERIALES Y MÉTODOS:

► Métodos de Caracterización utilizados

2. Índice de Fluidéz



Los ensayos se realizaron tomando en cuenta las normas UNE-EN_ISO_1133-1 y UNE-EN_ISO_1133-2.

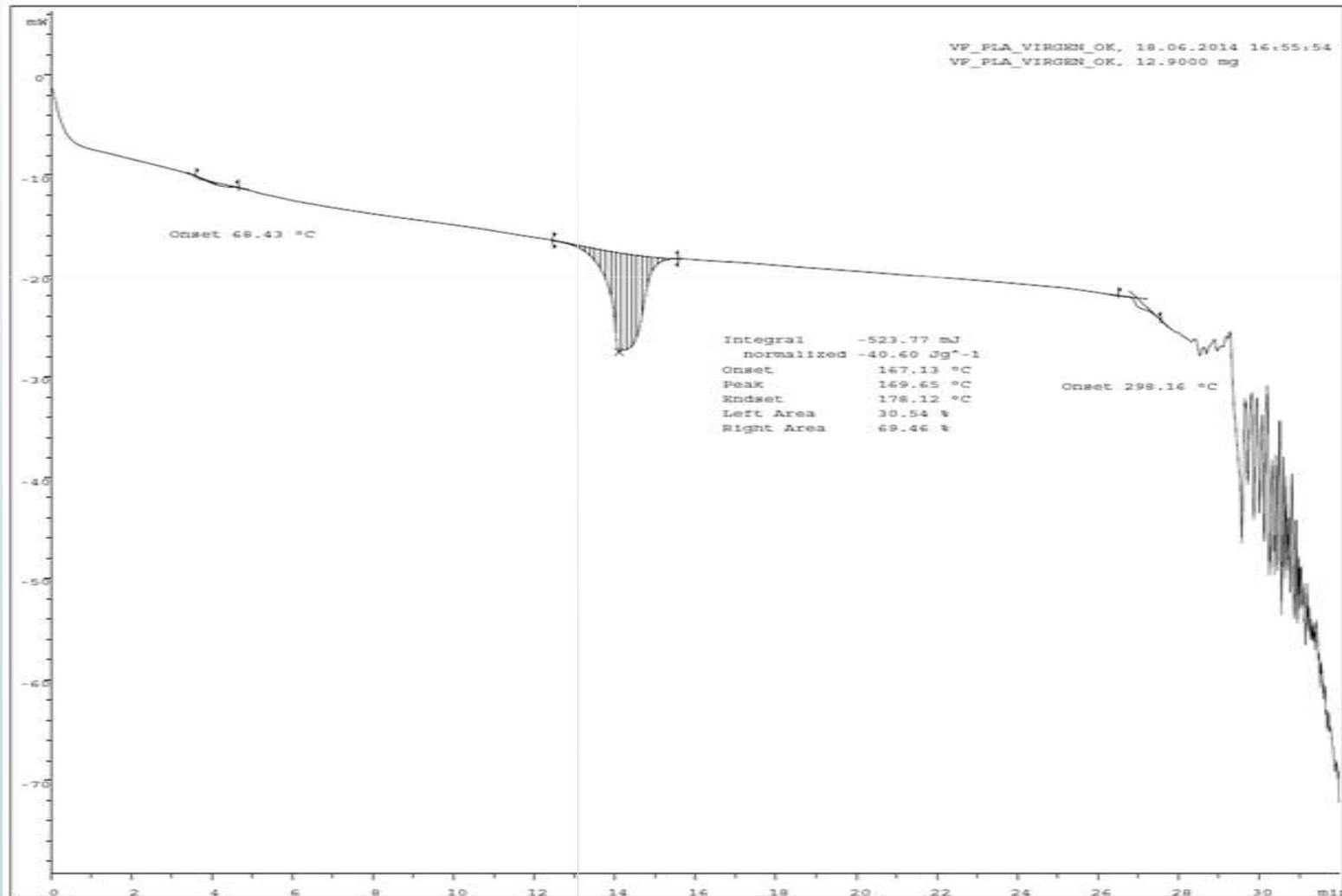
**ATS FAAS - DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
MECÁNICA Y MATERIALES - UPV ALCOY**

Temperatura de 210oC y un peso de masa de 2.16kg.



DISCUSIÓN Y RESULTADOS:

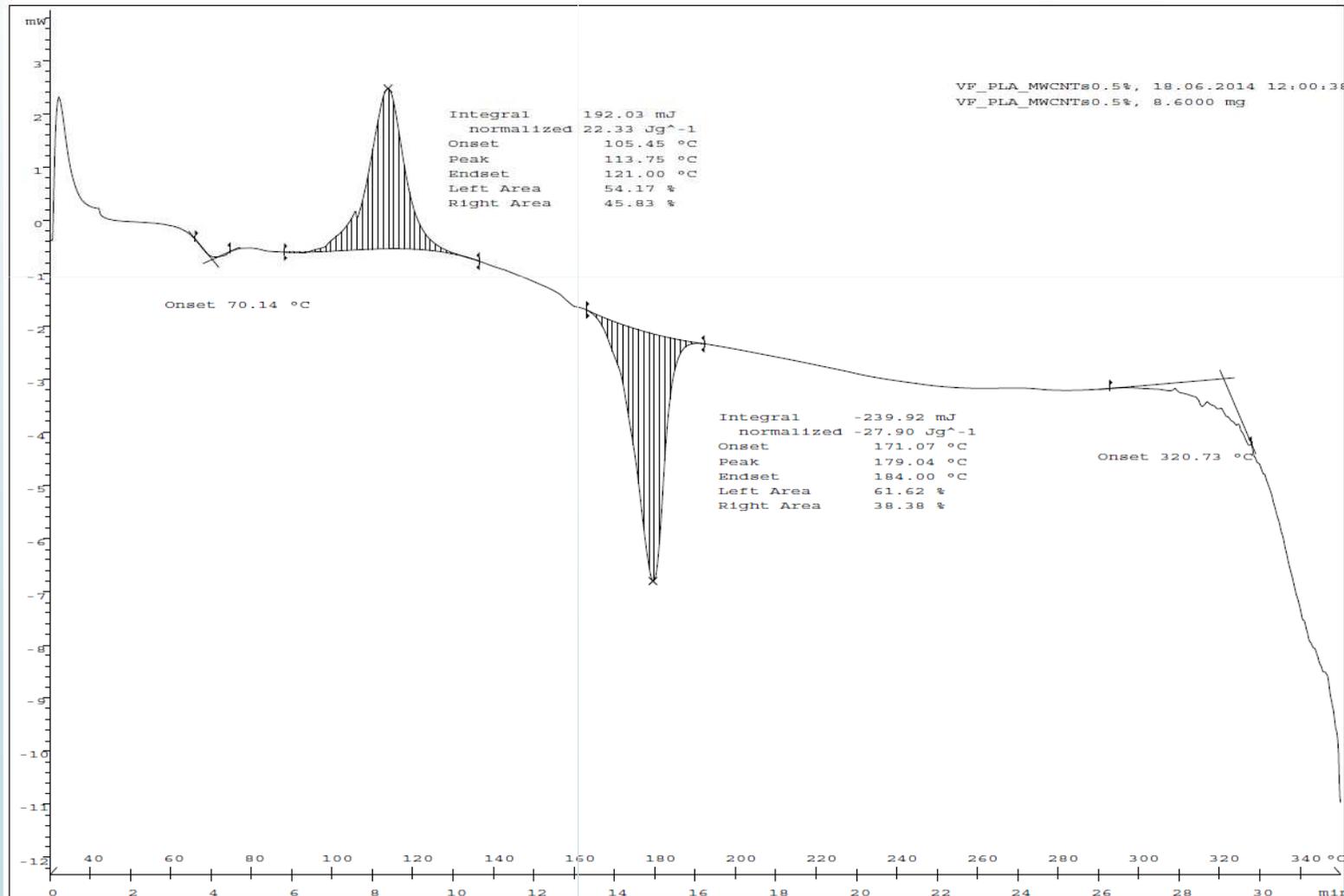
► Análisis de Calorimetría diferencial de barrido (DSC)





DISCUSIÓN Y RESULTADOS:

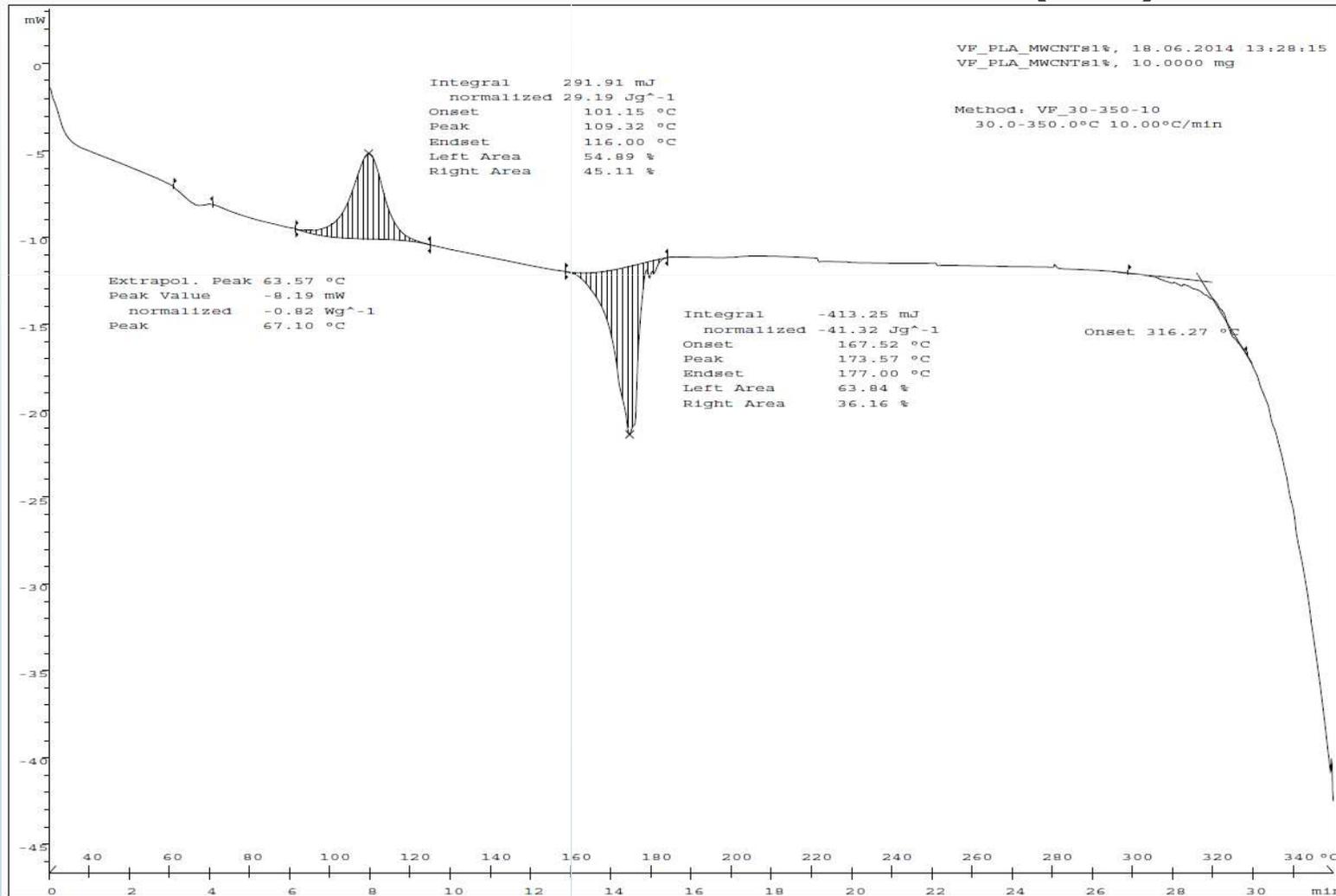
► Análisis de Calorimetría diferencial de barrido (DSC)





DISCUSIÓN Y RESULTADOS:

► Análisis de Calorimetría diferencial de barrido (DSC)





DISCUSIÓN Y RESULTADOS:

► Análisis de Calorimetría diferencial de barrido (DSC) (Resumen)

| <i>Nanocompuesto</i> | <i>Tg (°C)</i> | <i>Tf (°C)</i> | <i>Td(°C)</i> |
|------------------------|----------------|----------------|---------------|
| PLA virgen | 68.43 | 178.12 | 298.16 |
| PLA/MWCNTs 0.5% | 70.14 | 184 | 320.73 |
| PLA/MWCNTs 1% | 67.10 | 177 | 316.27 |

► Análisis de Índice de fluidez (MFI)(Resumen)

| <i>Nanocompuesto</i> | <i>MFI (g/10min)</i> |
|------------------------|----------------------|
| PLA virgen | 24,40 |
| PLA/MWCNTs 0.5% | 24,24 |
| PLA/MWCNTs 1% | 20,54 |



DISCUSIÓN Y RESULTADOS:

- Prueba de extrusión con extrusor J-Head Mk V-BV



FILAMENTO EXTRUIDO DE PLA/MWCNTS 1%

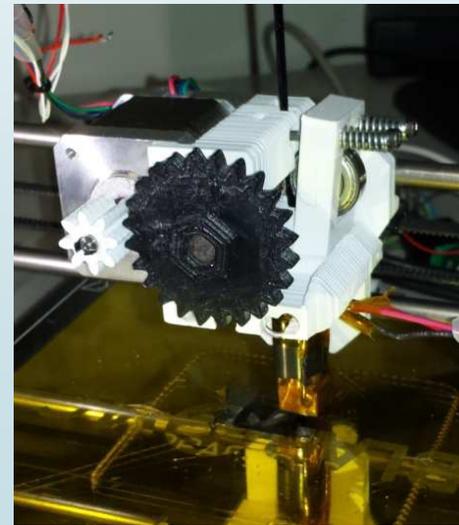
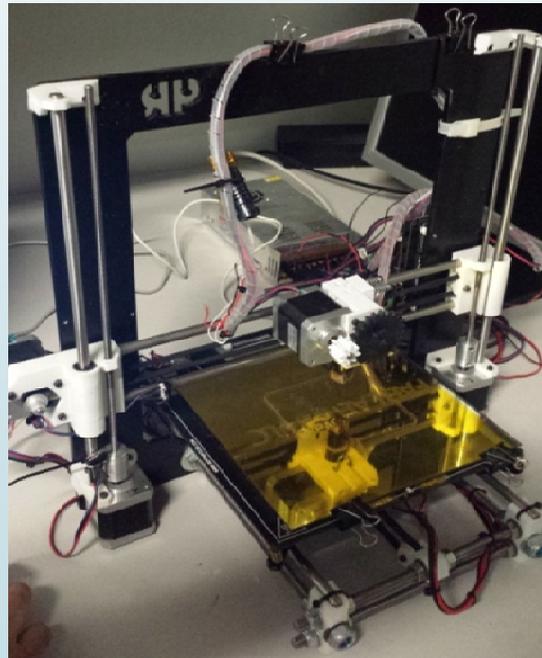


FILAMENTO EXTRUIDO DE PLA/MWCNTS 0.5%

DISCUSIÓN Y RESULTADOS:

► Prueba de extrusión con extrusor J-Head Mk V-BV

Las pruebas de impresión se realizaron en el FabLab VLC, con una impresora FDM Low Cost marca PRUSA modelo I3, con un extrusor (hotends) marca J-Head Mk V-BV.



IMPRESORA Y EXTRUSOR UTILIZADOS



DISCUSIÓN Y RESULTADOS:

► Prueba de extrusión con extrusor J-Head Mk V-BV

Para la programación para las pruebas de impresión se utilizó el software Slicer, y para el interfaz se utilizó el software Pronterface.

Las temperaturas utilizadas para las pruebas de impresión son las que se determinaron en los análisis DSC.

Para imprimir se utilizó los parámetros que vienen predeterminados en el software Slicer. Se realizaron tres pruebas con el filamento de PLA/MWCNT1% y dos pruebas con PLA/MWCNTs 0.5%.

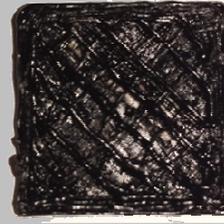
DISCUSIÓN Y RESULTADOS:

► Prueba de extrusión con extrusor J-Head Mk V-BV

| <i>Prueba</i> | <i>Material</i> | <i>Parámetros de impresión</i> | <i>Pieza impresa</i> | <i>Observaciones</i> |
|---------------|--------------------|--|---|---|
| 4 | PLA/MWCNTs 1% | Temperatura hotends: 177 Temperatura base: 60 Velocidad perímetro: 45 Velocidad relleno: 30 Espesor de capa: 0,4 |  | - Bajando las velocidades al 20% mejora, pero el proceso de impresión es muy lenta. |
| 5 | PLA/MWCNTs 0.5% | Temperatura hotends: 185 Temperatura base: 60 Velocidad perímetro: 45 Velocidad relleno: 60 Espesor de capa: 0,4 |  | - Mejora la deposición en relación al material con 1% de MWCNTs. - Mejora la impresión. |
| 6 | PLA/MWCNTs 0.5% | Temperatura hotends: 185 Temperatura base: 60 Velocidad perímetro: 45 Velocidad relleno: 60 Espesor de capa: 0,4 Se aumento la cantidad de plástico de extrudir al 150% |  | - Mejora el proceso de impresión pero hay que tener en cuenta que aumentamos el porcentaje de deposición un 150%. |

DISCUSIÓN Y RESULTADOS:

► Prueba de extrusión con extrusor J-Head Mk V-BV

| <i>Prueba</i> | <i>Material</i> | <i>Parámetros de impresión</i> | <i>Pieza impresa</i> | <i>Observaciones</i> |
|---------------|------------------|--|---|---|
| 1 | PLA/MWCNTs 1% | Temperatura hotends: 177 Temperatura base: 60 Velocidad perímetro: 30 Velocidad relleno: 60 Espesor de capa: 0,4 |  | - Temperatura del material y base buena. - Velocidad del perímetro buena. - Velocidad de relleno demasiada alta. |
| 2 | PLA/MWCNTs 1% | Temperatura hotends: 185 Temperatura base: 60 Velocidad perímetro: 30 Velocidad relleno: 60 Espesor de capa: 0,4 |  | - Temperatura del hotends muy alto se chorea el material. - Velocidad de relleno demasiada alta. |
| 3 | PLA/MWCNTs 1% | Temperatura hotends: 177 Temperatura base: 60 Velocidad perímetro: 30 Velocidad relleno: 30 Espesor de capa: 0,4 |  | - Bajando la velocidad de relleno mejora la deposición del material. - El perímetro se chorea y se aumentara la velocidad. |



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

► Conclusiones

- Se ha realizado el estudio del arte de con la intención de recopilar información de PLA y MWCNT y aplicaciones para las que se han desarrollado, también se describe el proceso de impresión 3D LowCost, y se llega a la conclusión que hasta la actualidad no hay investigaciones sobre aplicación de nanocompuestos para la impresión 3D Low Cost FDM.
- Se realiza la mezcla para la obtención de nanomaterial de PLA/MWCNTs. Al 1 y 0.5%
- Con respecto a los análisis térmicos y de fluidez del nanocompuesto, se puede decir que a medida que aumenta la cantidad de los nanotubos de carbono en la mezcla con PLA, la fluidez disminuye, con respecto a la temperatura de fusión y la de transición vítrea el cambio de la temperatura no es considerable $\pm 3^{\circ}\text{C}$ y $\pm 5^{\circ}\text{C}$ respectivamente.



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

► Conclusiones

- Se puede también concluir que los cambios térmicos y de fluidez de los nanocompuesto no difieren demasiado con relación a los del PLA virgen.
- Con las pruebas realizadas de impresión con el nanocompuesto se puede decir que **la aplicación de un nano material de PLA/MWCNTs si es posible para el proceso de impresión 3D FDM Low Cost.**
- Durante el proceso de impresión se pudo observar un problema el cual se indicara a continuación y sus posibles causas.
 - Falta de continuidad en la deposición: se puede indicar es que el material no tenga una mezcla homogeniza durante su obtención ya que los tornillos de extrusión no tienen una longitud suficiente para su homogenización.



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

► Conclusiones

- Otro inconveniente que puede causar la falta de continuidad de la deposición del material es que el filamento no tiene un diámetro contiguo de cuatro milímetros como el material comercial ya que variaba de 2 a 4mm. Lo que causaba que durante el proceso de impresión del material no haya la suficiente fuerza de empuje del material y eso haga que el material no fluya continuamente y por lo contrario tienda a regresarse.
- La demasiada rigidez del nano material también puede ser una de las causas para discontinuidad de la deposición del material.



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

► Recomendaciones

- La utilización de equipos que nos permitan una mejor mezcla de material, como por ejemplo un plastógrafo que cumple la función de realizar las mezclas a una temperatura determinada y durante un tiempo estandarizado.
- También poder obtener un material más homogéneo con el diámetro calibrado para que las pruebas puedan ser más óptimas y poder descartar una de las supuestas variables que causa la discontinuidad del material durante la impresión.



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

► Estudios Futuros

- Teniendo en cuenta que la impresión 3D FDM Low Cost es viable con nanocompuesto, claro está que se debería hacer un estudio más exhaustivo sobre la caracterización y la obtención del nano material teniendo los siguientes puntos:
 - Realizar una investigación aún más amplia de porcentajes de los nanotubos de carbono en la matriz polimérica, y determinar un porcentaje que nos permita una impresión más limpia, ya que con esta investigación lo que se pudo definir es que la impresión con nanocompuestos es viable y los rangos de los porcentajes de los nanotubos de carbono para la continuación de la investigación.
 - Determinar la posibilidad de adicionar al material, un agente de acople el cual haga que el material no sea muy rígido y que la dispersión de los nanotubos sea más homogénea.



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

► Estudios Futuros

- Determinación de las limitaciones durante el proceso de impresión con respecto al nanocompuesto, como por ejemplo la pendiente máxima con la cual se podría imprimir sin tener problemas de chorreo del material.
- Determinación de las propiedades mecánicas de piezas impresas con este material, teniendo en cuenta variables como las densidades tanto de la periferia como del relleno de las piezas impresas optimizando el volumen de material y el tiempo de impresión.
- Determinación de las trayectorias más adecuadas dependiendo de la geometría de las piezas con el fin de obtener mejores resistencias mecánicas.



Gracias