

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA DEL DISEÑO

Máster Universitario en Diseño y Fabricación
Integrada Asistidos por Computador



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Escuela Técnica Superior de Ingeniería del Diseño

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

TESIS DE MÁSTER

Autor:

Christian M. Cobos Maldonado

Directores:

Dr. Santiago Ferrándiz Bou

Dr. Andrés Conejero Rodilla

VALENCIA – ESPAÑA

2014



DEDICATORIA:

*A Dios por permitirme
seguir con la vida y darme la
oportunidad de luchar por
una meta mas en mi vida*

*A mi familia que siempre me
apoyo a la distancia en mis
estudios*



AGRADECIMIENTOS:

A la Universidad Politécnica de Valencia por la formación profesional y personal brindada.

A mis directores de tesis Dr. Santiago Ferrándiz y Dr. Andrés Conejero al Instituto tecnológico de Materiales y a FabLab Valencia y a todos los docentes que me brindaron su apoyo para la realización de esta tesis.



RESUMEN

En el presente trabajo se presenta un breve estudio sobre la caracterización de un nanocompuesto de PLA/MWCNTs a diferentes porcentajes para determinar la posibilidad de utilizar el nanocompuesto para lo que es tecnologías aditivas de impresión 3D FFF (fabricación con hilo fundido).

Para el desarrollo de este trabajo se empleó el termoplástico PLA, y como relleno de refuerzo nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) a tres porcentajes 5, 1 y 0.5% como carga para el nanocompuesto. Estos materiales fueron obtenidos por proceso de fusión en una extrusora de doble husillo corrotatorio, marca DUPRAa una velocidad de giro del husillo de 40 rpm y una temperatura de la boquilla de 206°C.

Para la caracterización del nanocompuesto se utilizó los análisis de Índice de Fluidez (MFI), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), y el filamento de nanocompuesto con 1 y 0.5% de MWCNTs se lo probó con un sistema de impresión convencional típico de los sistemas RepRap, con una impresora Prusa I3 y con un hotends marca J-Head Mk V-BV.

Se observó que el nanocompuestos PLA/MWCNTs tienen una favorable aplicabilidad en la implementación de impresión 3D Low Cost, las temperaturas para la extrusión utilizadas durante las pruebas oscilan entre 177 y 185°C y con los parámetros que vienen por defecto en el software sliser, obteniendo un resultado prometedor para la aplicabilidad de nanocompuesto de PLA/MWCNT s para impresión 3D Low Cost FFF.



CONTENIDO

DEDICATORIA:	i
AGRADECIMIENTOS:	ii
RESUMEN.....	iii
ÍNDICE de figuras	v
ÍNDICE de tablas	vi
Objetivos	1
Objetivo General.....	1
Objetivos específicos	1
CAPITULO I.....	2
ESTUDIO DEL ESTADO DEL ARTE.....	2
1.1 Introducción.....	2
1.2 Acido Poliláctico (PLA)	3
1.2.1 Propiedades	3
1.2.2 Aplicaciones.....	4
1.3 Nano Tubos de Carbono	9
1.3.1 Estructura	10
1.3.2 Propiedades	11
1.3.3 Aplicaciones.....	13
1.4 Nanocompuestos.....	14
1.4.1 Generalidades.....	14
1.4.3 Tendencia evolutiva de investigaciones de nanocompuestos de PLA con nanotubosde carbono	16
1.4.4 Descripción de investigaciones sobre la caracterización y aplicaciones de nanocompuestos de PLA/MWCNTs.....	17
1.5 Descripción del proceso de impresión 3d low cost (FDM)	23
1.5.1 Introducción	23



1.5.2 DESCRIPCIÓN del proceso	23
1.5.3 PARÁMETROS DE IMPRESIÓN FDM 3D LOW COST	25
1.6 Conclusiones	26
CAPÍTULO II	28
MATERIALES Y MÉTODOS	28
2.1. Materiales	28
2.1.1 Características del material Utilizado	28
2.2 Preparación Nanocompuesto	29
2.2.1 PREPARACIÓN DE LA MEZCLA	31
2.3 Métodos de Caracterización utilizados	32
2.3.1 Calorimetría diferencial de barrido	32
2.3.2 Índice de fluidez (MFI)	33
CAPÍTULO III	35
Discusión de resultados	35
3.1 Influencia de los MWCNTs en PLA nanocompuesto	35
3.1.1 ANÁLISIS de Calorimetría Diferencia de Barrido DSC	35
3.1.2 Análisis de Índice de fluidez (MFI)	39
3.1.3 Prueba de extrusión con extrusor J-Head Mk V-BV	39
CAPÍTULO IV	43
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	43
4.1 Conclusiones	43
4.2 Estudios Futuros.	45
4.3 Recomendaciones	46
CAPÍTULO V	47
BIBLIOGRAFÍA	47



ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA.- 1 EJEMPLOS DE APLICACIÓN DE PELÍCULA ORIENTADA BIAXIALMENTE PLA (FUENTE: TOHCELLO CO. LTD.) [1].....	5
FIGURA.- 2 EJEMPLOS DE APLICACIONES DE PLA TERMOFORMADO [1]	5
FIGURA.- 3 RECONSTRUCCIÓN DE TENDÓN INFRA ESPINOSO (IS) CON PLLA (F) [1]	7
FIGURA.- 4 TIPOS DE VAJILLAS HECHAS EN PLA [2].....	8
FIGURA.- 5 CUCHILLO, TENEDOR Y CUCHARA HECHA DE PLA [2].....	9
FIGURA.- 6 TORNILLOS, BARRAS Y MINI PLACAS DE PLLA [1].....	9
FIGURA.- 7 DIVERSAS ESTRUCTURAS DE NANOTUBOS [3].....	11
FIGURA.- 8 TENDENCIA EVOLUTIVA DE INVESTIGACIONES DE	16
FIGURA.- 9 DIAGRAMA DE PROCESO DE EXTRUSIÓN	17
FIGURA.- 10 GRÁFICAS DE LOS ENSAYOS MECÁNICOS Y SU VARIACIÓN	21
FIGURA.- 11 CICLO PARA LA IMPRESIÓN 3D (FDM)	24
FIGURA.- 12 DEPOSICIÓN POR EXTRUSIÓN (FDM) [27]	25
FIGURA.- 13 VOLUMEN DE MEZCLA DE PLA Y MWCNTS A 5%	29
FIGURA.- 14 ESQUEMAS DE LOS MOVIMIENTO DE LA MATERIA EN UNA EXTRUSORA DOBLE HUSILLO COROTANTE (A) Y CONTRA-ROTANTE (B).....	30
FIGURA.- 15 MASTERBATCH DE PLA /MWCNTS 5%.....	31
FIGURA.- 16 CANTIDAD DE MASTERBATCH Y PLA PARA OBTENCIÓN DE NANOCOMPUESTO DE 0,5 Y 1% DE MWCNTS.	31
FIGURA.- 17 METTLER-TOLEDO 821, DETALLE DEL CRISOL O PORTA MUESTRAS - DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y MATERIALES - UPV ALCOY	33
FIGURA.- 18 ATS FAAS - DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y MATERIALES - UPV ALCOY	34
FIGURA.- 19 TERMOGRAMA DE PLA VIRGEN	36
FIGURA.- 20 TERMOGRAMA DE PLA/MWCNTS 0.5%.....	37
FIGURA.- 21 TERMOGRAMA DE ENFRIAMIENTO DE PLA VIRGEN, PLA/MWCNT AL 1%	38
FIGURA.- 22 FILAMENTO EXTRUIDO DE PLA/MWCNTS 1%	40
FIGURA.- 23 FILAMENTO EXTRUIDO DE PLA/MWCNTS 0.5%	40
FIGURA.- 24 IMPRESORA Y EXTRUSOR UTILIZADOS.....	40



ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1 PROPIEDADES MECÁNICAS Y FÍSICAS DE PLA [1]	4
TABLA 2 VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE NANOTUBOS DE CARBONO DEPENDIENDO DE SUS DIMENSIONES [6].....	12
TABLA 3.- VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y TÉRMICAS DE NANOCOMPUESTOS DE NANOTUBOS DE CARBONO PURIFICADOS Y NO PURIFICADOS. [12]	18
TABLA 4 VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y TÉRMICAS DE NANOCOMPUESTOS DE NANOTUBOS DE CARBONO PURIFICADOS Y NO PURIFICADOS. [13]	19
TABLA 5 VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS DE NANOCOMPUESTOS A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE CNT. [15].....	20
TABLA 6 RESISTENCIA DE NANOCOMPUESTO DE PLA CON CNT MODIFICADOS Y NO MODIFICADOS. [13].....	22
TABLA 7 PROPIEDADES DEL PLA UTILIZADO [30]	28
TABLA 8 PROPIEDADES DE LOS CNTS [31]	29
TABLA 9 TEMPERATURAS DE LAS ZONAS DE EXTRUSIÓN	30
TABLA 10 PESO DE LOS MATERIALES MEZCLADOS PARA OBTENER COMPUESTO DE 0,5 Y 1% DEMWCNTS	31
TABLA 11 TEMPERATURA DE DE TRANSICIÓN VÍTREA (TG), TEMPERATURA DE FUSIÓN (TF) Y TEMPERATURA DE DEGRADACIÓN DE LOS MATERIALES ANALIZADOS.....	38
TABLA 12 TABLA DE LA FLUIDEZ PROMEDIO DE LOS MATERIALES ANALIZADOS	39
TABLA 13 TABLA RESUMEN DE RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN TÉRMICA Y DE FLUIDEZ.	44



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.



CAPITULO I

ESTUDIO DEL ESTADO DEL ARTE

1.1 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. Estos materiales reemplazarán progresivamente a los materiales poliméricos derivados del petróleo por la baja o nula renovación de su materia prima, lo cual producirá un aumento en cuanto al costo y al rendimiento competitivo [1]. En el presente capítulo se realizará un estudio de dos materiales con los cuales se quiere generar un compuesto para su aplicación en prototipado rápido de bajo coste, para lo cual se utilizará uno de los materiales biodegradables que se utiliza en la actualidad que es el ácido poli láctico (PLA), y como material de refuerzo nanotubos de carbono (CNT).

A continuación se realizará 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.



1.2 Acido Poliláctico (PLA)

El ácido láctico (químicamente, ácido 2-hidroxiopropanoico, LA), también conocido como ácido de leche, es el ácido carboxílico que mayor presencia tiene en la naturaleza (origen natural) es relativamente sencillo. Fue aislado por primera vez en 1780 por el químico sueco Carl Wilhelm Scheele, que aisló "ácido de la leche" de suero de leche agria. Una descripción adicional de la historia de ácido láctico por Holten y Benninga muestra que la industria la producción de ácido láctico se inició en los Estados Unidos en el 1880, pero se produjo por primera vez comercialmente por Charles E. Avery en Littleton, Massachusetts, EE.UU. en 1881. El PLA es un termoplástico con la rigidez similar al polietileno (PS), o el poli tereftalato de etilo (PET) [1, 2].

Hoy en día, el ácido láctico se utiliza como monómero para la producción de PLA que tiene amplia aplicación como plástico biodegradable. Este tipo de plástico es una buena opción para la sustitución de plástico convencional producido a partir de aceite de petróleo debido a la baja emisión de dióxido de carbono que contribuye al calentamiento global [2].

El PLA es un termoplástico biodegradable y puede ser procesado para convertirse en materiales compuestos. Su monómero, ácido láctico, se deriva de fuentes vegetales renovables, como el almidón y el azúcar. PLA puede ser degradado en dióxido de carbono y agua por la acción de hongos adecuados [2].

PLA puede ser 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 [1].

1.2.1 PROPIEDADES

El PLA es un material polimérico termoplástico rígido cristalino con muy buenas propiedades, similares a las del poliestireno (PS) [1].



El PLA se caracteriza sobre todo por sus buenas características mecánicas. En la tabla que se encuentra a continuación, se indican algunos de los valores de propiedades mecánicas y físicas de PLA.

Tabla 1 PROPIEDADES MECÁNICAS Y FÍSICAS DE PLA [1]

<i>Propiedades Mecánicas generales de PLA</i>	
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

El PLA es un material que se caracteriza por valores relativamente bajos de resistencia al impacto, el efecto de cristalinidad y peso molecular tiene que tener en consideración en aplicaciones prácticas [1].

Entre los polímeros biodegradables, PLA se caracteriza por alto módulo de elasticidad y alta dureza. Estas características, que influyen en las aplicaciones de este material, son estrictamente relacionadas con su composición química. La presencia de grupos éter polares vecinales y distribuidos regularmente, de hecho, afecta a las interacciones fisicoquímicas entre el polímero cadenas, reduciendo la posibilidad de cizalladura de cadena durante deformación física. Interacciones entre cadenas polares y el consecuente Tg alta, por lo tanto, son el origen de la alta dureza de PLA [1].

Estos datos según información del autor, son específicas obtenidos de PLA por medio de un proceso típico de moldeo por inyección donde el material esta generalmente casi amorfo, debido a la cristalización lenta que caracteriza este material [1]. Cabe indicar que estos valores varían en relación al peso molecular del polímero.

1.2.2 APLICACIONES

El PLA por sus ventajas como buenas propiedades y facilidad de procesamiento, tiene una amplia gama de aplicaciones tanto en la industria como en productos básicos, los cuales se indicaran a continuación.

Materiales de embalajes: Estudios económicos han demostrado que el PLA es un material económicamente viable para utilizar como un envase de polímero. Estudios médico han demostrado que el nivel de ácido láctico (LA) que migra a los alimentos desde recipientes de envasado es mucho menor que la cantidad de LA utilizado como común ingredientes alimentarios. Por lo tanto, los polímeros derivados de ácido láctico pueden ser buenas candidatos para aplicaciones de envasado [2]. Lo cual por el alto consumo de productos pre cocidos puede ayudar en gran manera a mitigar el impacto medio ambiental, tomando en cuenta de que se trata de un material biodegradable.

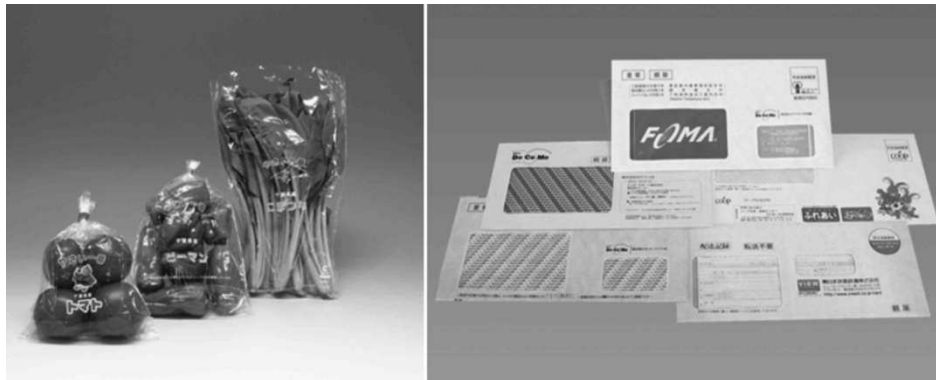


Figura.- 1 EJEMPLOS DE APLICACIÓN DE PELÍCULA ORIENTADA BIAIXIALMENTE PLA (FUENTE: TOHCELLO CO. LTD.) [1]



Figura.- 2 EJEMPLOS DE APLICACIONES DE PLA TERMOFORMADO [1]

El PLA actualmente es utilizado como embalaje polimérico para productos de vida útil corta con aplicaciones comunes tales como contenedores, tazas desechables de helado y ensalada, laminas de envolturas de alimentos y envases en blister. El PLA termoformado que se utilizan como contenedores de frutas y hortalizas frescas [2]



PLA en fibras: Por lo indicado anteriormente sobre la biodegradación del PLA, y la alta tasa de transmisión de vapor de agua, hace que el PLA sea visto como un sustituto de fibras sintéticas ya que también es tan humectante como el algodón, por ello, la aplicación en la fabricación de prendas de vestir tales como camisas, vestidos, ropa interior, etc. [2].

La química de los polímeros fundamentales de PLA permiten el control de ciertas propiedades de la fibra tales como sostenibilidad, resistencia, facilidad de teñido, confort, suavidad, resistencia, baja inflamabilidad y durabilidad UV, versatilidad de tejido, hacen que la fibra sea adecuadas para una amplia variedad de aplicaciones de fibra textil, especialmente para la ropa de alto rendimiento, dichas propiedades serán especificadas a continuación:

- 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;

- Además de que viene de un recurso renovable, anualmente las fibras a base de PLA ofrecer ventajas de fabricación que dan lugar a mayores posibilidades de elección de los consumidores; PLA encuentra aplicaciones en una variedad de filamentos no tejidos y estructuras, tales como monofilamento, multifilamento, BCF trilobal, fibra cortada, fibra bicomponente, hilado tejida unida, estructuras tejidas, materiales compuestos, etc. La versatilidad del filamento con respecto a la transformación en varias formas y morfología junto con buenas propiedades mecánicas ha llevado a su amplia gama de aplicaciones, tales como ropa, muebles, fibras, productos agrícolas, productos de higiene, ropa deportiva, suturas, prótesis trenzadas, productos farmacéuticos y sistema de liberación de medicamentos, matrices de soporte, andamios para la ingeniería de tejidos, etc. [2].

La industria textil médica, es uno de los sectores más diversificadas que representan desarrollo en la técnica, en el diseño y desarrollo de materiales y dispositivos innovadores que están redefiniendo los enfoques tradicionales de atención en la salud humana, aquí es donde se originó el término "biotextile", lo que significa estructuras diseñadas para su uso en entornos biológicos específicos como cirugía implantes, reactores de biomasa, donde su rendimiento se mide en términos de su biocompatibilidad y bioestabilidad, dependiendo de sus interacciones con las células y fluidos biológicos.

Cabe indicar también se aplica fibras de PLA en aplicaciones médicas. Debido a que las fibras de PLLA se degradan muy lentamente, que no son adecuados para suturas. Sin embargo, en aplicaciones que requieren fibras con buena resistencia, las fibras de PLLA son los materiales preferidos. Estos incluyen la reconstrucción de ligamento y tendón, y también para cirugía vascular y urología.

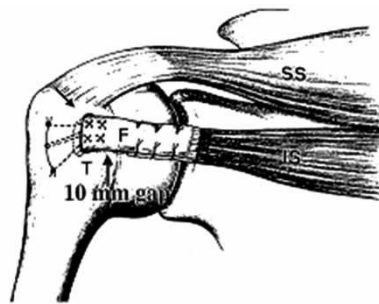


Figura.- 3RECONSTRUCCIÓN DE TENDÓN INFRA ESPINOSO (IS) CON PLLA (F) [1]

Envases desechables: Los establecimientos de comida rápida utilizan productos desechables debido a su conveniencia y bajo costo. Ahorrando el trabajo y los equipos utilizados para el lavado productos reutilizables, y son perfectos para los pedidos para llevar. Sin embargo, estos desechables se utilizan sólo una vez y luego se desechan creando una tremenda cantidad de residuos nocivos. Toneladas de productos de papel, plástico y espuma de poliestireno terminan en vertederos cada año. Desafortunadamente, productos como estos no se descomponen hasta cientos de años más tarde.

El problema de los vertederos llenos de bolsas de plástico no biodegradables y contenedores es un problema mundial. De cualquier manera, la mejor solución es pensar en materiales bioplásticos. Hechos de materia prima renovable como el maíz,

trigo, patatas, remolacha y una variedad de otras plantas. Aparte presenta las siguientes ventajas frente a los materiales derivados del petróleo.

- La producción de bioplásticos utiliza 65 % menos energía que la producción de plásticos derivados del petróleo, por lo que los bioplásticos son de alta eficiencia energética.

- Los bioplásticos generan 68 % menos de gases de efecto invernadero que los plásticos basados en los combustibles fósiles

- Plásticos derivados del petróleo para su fabricación utiliza alrededor de 200000 barriles de petróleo por día. El cambio a los bioplásticos significa ser menos dependientes de los combustibles fósiles.

- Bioplásticos al degradarse son no tóxicos y no se filtrará productos químicos peligrosos en el suelo. Esto significa que son más seguros.

La desventaja que presenta este material es que todavía no se tiene una infraestructura para la reciclabilidad y/o biodegradación, ya que estos materiales no pueden estar juntos a los de derivados de petróleo. Son materiales biodegradables, pero sólo bajo condiciones específicas, plazo de 90 días, tal como se describe, los productos deben llegar a 1400°F durante 10 días consecutivos. Esto requiere un mecanismo especial que poco consumo. Si los productos de PLA terminan en el relleno sanitario, no se degradara más rápido que los productos a base de petróleo [2].

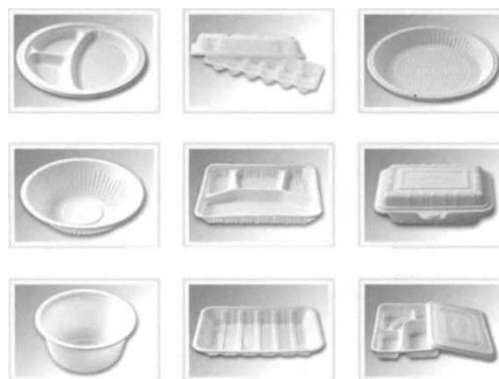


Figura.- 4 TIPOS DE VAJILLAS HECHAS EN PLA [2]

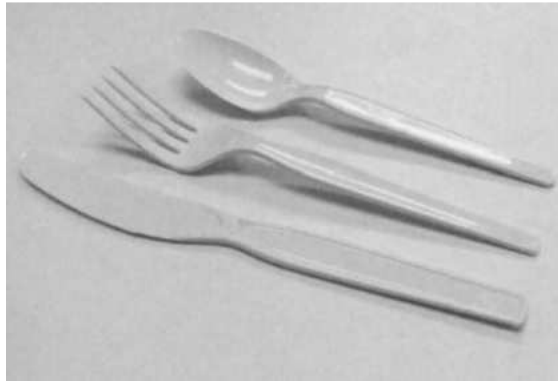


Figura.- 5 CUCHILLO, TENEDOR Y CUCHARA HECHA DE PLA [2]

Aplicaciones Médicas: Los materiales biodegradables se han estudiado ampliamente para aplicaciones médicas, su ventajas sobre biomateriales degradables incluyen la necesidad de retirar los implantes a largo plazo y proporcionar biocompatibilidad. Los polímeros biodegradables más comunes en aplicaciones médicas son los poli (hidroxiácidos), incluyendo poli (ácido glicólico) (PGA), poli (ácido láctico) (PLA), y polidioxanona (PDS). Entre estos polímeros, PLA ha demostrado ser el más prometedor, debido a sus relativamente buenas propiedades mecánicas. PLA ha sido utilizado con éxito para muchos implantes médicos y está aprobado por las agencias reguladoras en muchos países [1].

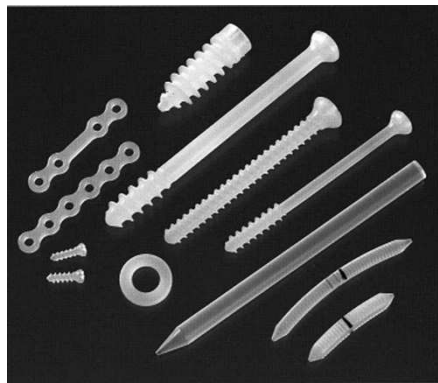


Figura.- 6 TORNILLOS, BARRAS Y MINI PLACAS DE PLLA [1]

1.3 Nano Tubos de Carbono

Los nanotubos de carbono (NTC) probablemente han existido desde mucho atrás, y pueden haber sido hechos durante varios procesos de combustión de carbón y de deposición de vapor [3].



Los nanotubos de carbono (NTC's) fueron descubiertos en 1991 por Sumio Iijima. Precursor de los NTC's es el fullereno, los fullerenos son una forma alotrópica del carbono. Fueron descubiertos accidentalmente por los grupos de Smalley y Kroto en 1985. El intento de producir fullerenos dopados con metales resultó en el descubrimiento de los nanotubos, que fueron inicialmente denominados Buckytubes. Los nanotubos obtenidos eran cilindros cerrados en los extremos por un casquete esférico con la estructura de un fullereno. Estos nanotubos presentaban diferentes estructuras en función de la orientación de los hexágonos del grafeno respecto del eje [3].

Los nanotubos de carbono son los más investigados nanorellenos 2D por sus propiedades excepcionales en términos de rigidez y conductividad.

1.3.1 ESTRUCTURA

Los nanotubos son estructuras cilíndricas, cuyos extremos pueden estar abiertos o cerrados con una semiesfera. 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.

Los primeros nanotubos conseguidos constaban de hasta 20 capas de cilindros concéntricos, con diámetros entre 3 y 30nm y cerrados en sus extremos por hemifullerenos. Por otro lado, los nanotubos de pared sencilla tienen típicamente un diámetro de 1 a 2nm. Por lo común, las preparaciones de nanotubos son heterogéneas, con una mezcla de tubos de diferente diámetro y longitud; además, son frecuentes los defectos estructurales tanto en las paredes como en los extremos.

Pueden distinguirse 3 tipos de estructura de nanotubo (figura 1), dependiendo de la forma como se produzca el cierre de la lámina de grafeno para formar el cilindro:

□ En sillón – se cierra por los vértices de los hexágonos – la línea axial del cilindro pasa por un vértice de cada hexágono sucesivo.

□ En zig-zag – se cierra por los lados de los hexágonos – la línea axial del cilindro pasa por un lado de cada hexágono alterno.

□ Quiral – es la forma más común; hay inclinación, menor simetría y, como consecuencia, dos formas enantioméricas – la línea axial forma un ángulo con cualquier línea que una sucesivos átomos equivalentes en los hexágonos [4].

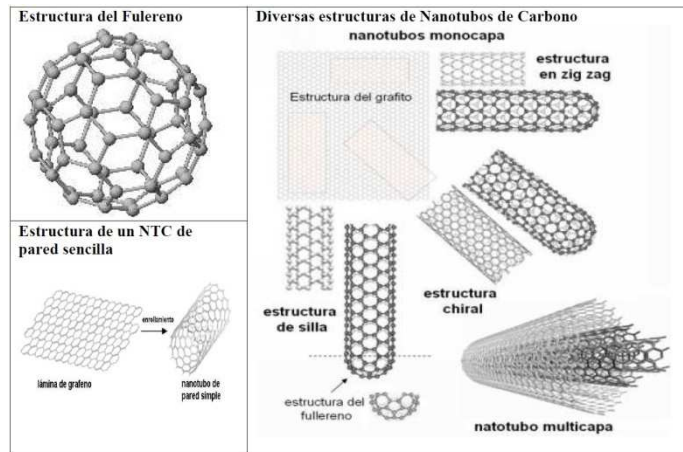


Figura.- 7 DIVERSAS ESTRUCTURAS DE NANOTUBOS [3]

1.3.2 PROPIEDADES

La estabilidad y la robustez de los CNT dotan de excelentes propiedades mecánicas, a las fibras que se fabrican hoy en día. Hasta la fecha se ha podido obtener un módulo de young de 0,8 TPa [5]. Además, estas propiedades mecánicas podrían mejorarse: por ejemplo en los SWNTs (Single walled nanotubes o Nanotubos de pared simple), uniendo varios nanotubos en haces o cuerdas. En otros términos, los nanotubos pueden funcionar como resortes extremadamente firmes ante pequeños esfuerzos y, frente a cargas mayores, pueden deformarse drásticamente y volver posteriormente a su forma original.

Cabe indicar que las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbonos varían respecto a sus dimensiones, a continuación se ilustran unas 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.

Tabla 2 VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE NANOTUBOS DE CARBONO DEPENDIENDO DE SUS DIMENSIONES [6]

Variation de Young's modulus (Y.M.) failure stress (F.S.), and failure stain (F.Sr.) with radius

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

Variation de compressive modulus (C.M.), compressive failure stress (C.F.S.), and compressive failure stain (C.F.Sr.) with radius

Tube type	Radius R/nm	Y.M. E_c /TPa	F.S. σ_c /Gpa	F.Sr. ϵ_c /%
(5,5)	0,339	1,198	73,710	6
(10,10)	0,678	1,131	37,020	4
(15,15)	1,017	0,500	20,440	5
(20,20)	1,356	0,270	13,070	5
(5,3)	0,274	1,034	57,450	5
(10,6)	0,548	1,504	54,930	4
(15,9)	0,822	0,771	31,620	4
(20,12)	1,096	0,720	23,049	3
(5,0)	0,196	0,464	31,550	8
(10,0)	0,391	0,810	60,740	8
(15,0)	0,5887	0,772	34,860	4
(20,0)	0,783	0,795	34,520	5

Los nanotubos de carbono aparte de sus buenas propiedades mecánicas, también tiene buenas propiedades eléctricas como resistividad de $10^{-4} \Omega\text{-cm}$, muy buena conductividad eléctrica a temperatura de 0.55K en CNT de 1.4nm de diámetro y 5Ken



CNT de 0.5nm de diámetro, y también una excelente conductividad térmica de 3000 W/m/K [7].

Todas estas propiedades anteriormente mencionadas hacen que los nanotubos de carbono sea un material con un gran futuro para el desarrollo industrial en general.

1.3.3 APLICACIONES

Por todas las buenas propiedades anteriormente mencionadas, que proporcionan los nanotubos de carbono, han hecho que sea un material con una gama amplia de aplicaciones. Unas de las primeras aplicaciones propuestas para los CNT fueron como refuerzos o conductores eléctricos en compuestos de matriz polimérica [10]. A continuación se indicaran algunas aplicaciones.

Electrónica: Las buenas propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono, han permitido ser utilizados en diferentes aplicaciones, las cuales serán citadas a continuación.

- Nano circuitos: interconectores.
- Nano circuitos: Diodos, Transistores.
- Pantallas planas, lámparas y tubos luminiscentes, 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 triodos, betatrones.
- Memorias para ordenadores ya que se deforman en presencia de un campo eléctrico por fuerzas electrostáticas.
- Filtros de radiofrecuencia.
- 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.

Mecánica: Basados en las excelentes propiedades mecánicas de los CTN tras el descubrimiento. Estas propiedades son superiores a las de cualquier material conocido.



La tendencia normal ha sido dispersar los nanotubos en matrices de otros materiales con el fin de transferir parte de las prestaciones mecánicas de los nanotubos a los materiales [8] [9].

1.4 Nanocompuestos

Por el agotamiento de los recursos petroleros, hacen que el PLA sea una alternativa como un biopolímero de origen natural muy valioso, para ser aplicado como un sustituto firme en aplicaciones automotrices y en la electrónica. Aunque las propiedades mecánicas del PLA son muy buenas como se indicaron anteriormente, tiene algunas deficiencias como baja resistencia térmica, velocidad de deformación, velocidad de cristalización, y también hay más exigencias desde otros grupos industriales para uso final, tales como retardo a la llama, antiestático para conductores eléctricos, anti UV, etc.[10]

Por tal razón hay muchas nanocargas (esféricas tridimensionales y poliédrica, nanofibras o nanopartículas), con lo que se han realizado nanocompuestos con PLA utilizando diferentes métodos de mezcla de PLA/CNT. Esto indica que el desarrollo investigativo por mejorar las propiedades del PLA y proporcionar a la industria de un material con buenas características y sobre todo biodegradable se ha desarrollado con fuerza hasta la actualidad [10].

Las excelentes propiedades de los nanotubos de carbono como físicas y alto módulo de Young's, hace que el material tenga mucho interés como nanocarga, también por su excelente conductividad eléctrica y térmica [10].

El método más utilizado para la unión de PLA/NTC es por fusión directa [10]. Los nanotubos de carbono son considerados como el refuerzo para materiales compuestos de alto rendimiento. La clave del compuesto es la unión entre la interfaz de los nanotubos de carbono y la matriz polimérica [12].

1.4.1 GENERALIDADES

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 (< 100nm) [10].



Desde el trabajo desarrollado por Toyota Central Research Laboratories en el década de 1990, muchas investigaciones se han llevado a cabo sobre nanocompuestos poliméricos mejorando sus propiedades [10].

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 [10].

Existen diversos nanocargas en diferentes tamaños y formas y se pueden clasificar en tres grandes categorías sobre la dimensionalidad de las partículas manométricas [10]:

(i) nanocargas en forma de placa (1D) son materiales estratificados típicamente con un espesor del orden de 1nm, pero con una relación de aspecto después de sus dos dimensiones restantes de al menos 25. Las cargas 1D más populares son silicatos en capas, las arcillas esmécticos, hidróxidos de doble capa, así como las hojas de grafeno [10].

(ii) Las nanofibras o barbas (2D) tienen un diámetro inferior a 100nm con una relación de aspecto de por lo menos 100, por ejemplo nanotubos carbono, sustratos nanocellulose, etc.

(iii) Las nanopartículas (3D) presentan dimensiones 3D por debajo 100nm. Las nanocargas 3D más conocidos son sílice partículas, de silsesquioxano oligomérico poliédrico y óxidos de metal.

Debemos tener en cuenta que también estos materiales de nano cargas se pueden clasificar también en semi sintético, sintético o natural, dependiendo de su obtención.

Para la preparación de los nanotubos se aplican cuatro formas, las cuales son:

(i) **Método de solución:** a partir de la disolución de polímeros en solvente con partículas a nanoescala luego la evaporación de disolvente o precipitación;

(ii) **Mezclar en fusión:** que implica la mezcla directa de polímeros con nanocargas;

(iii) **Polimerización in situ:** donde las nanocargas se dispersan primero en monómero líquido o solución de monómero, seguido por polimerización en presencia de partículas a nanoescala; y

(iv) **Síntesis de plantilla** donde las nanocargas son sintetizado a partir de solución de precursor de polímeros utilizando como plantilla [10].

1.4.3 TENDENCIA EVOLUTIVA DE INVESTIGACIONES DE NANOCOMPUESTOS DE PLA CON NANO TUBOS DE CARBONO

Antes de hacer una breve descripción de los estudios que se han realizado sobre nanocompuestos de PLA con nanotubos de carbono, primero se realizara un análisis de tendencias de artículos publicados (investigaciones) sobre este tema, para poder observar cual es la tendencia de interés en el estudio de los nanocompuestos. Para ello nos apoyaremos en la base de datos de ScienceDirect, chequeando el número de publicaciones realizadas en la última década.

En la base de datos se utilizó filtros con el propósito de optimizar al máximo el número de artículos sobre caracterización y aplicaciones de nanocompuestos de PLA/CNT, obteniendo los siguientes resultados.

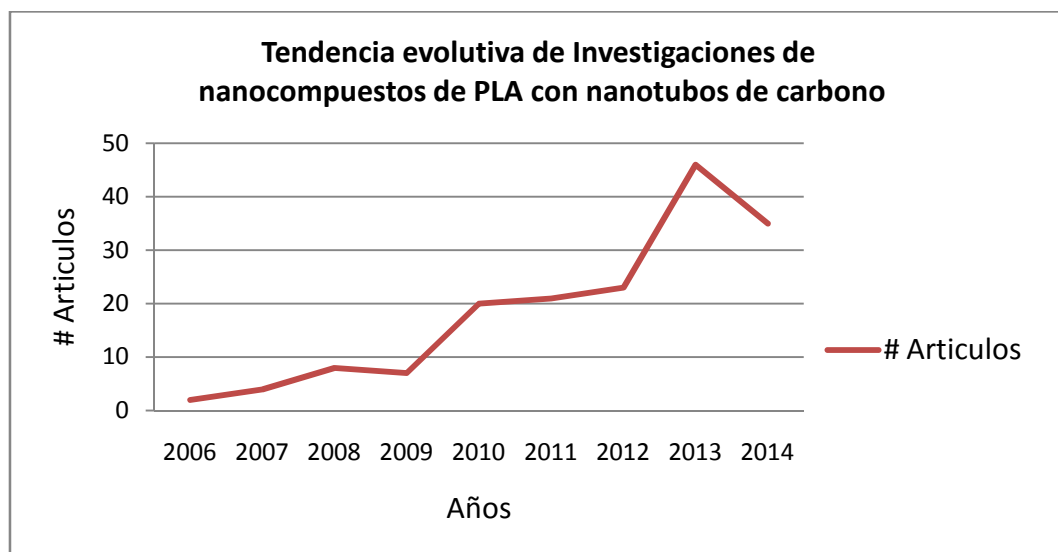


Figura.- 8 TENDENCIA EVOLUTIVA DE INVESTIGACIONES DE NANOCOMPUESTOS DE PLA CON NANOTUBOS DE CARBONO

Debido a las buenas características que presentan los dos materiales en cuestión, como se puede observar, el interés sobre el estudio de la caracterización de nanocompuestos de PLA/CNT es de gran interés, con el afán de proporcionar a la industria un material de mejores características y poder ampliar la gama de aplicaciones del mismo.

1.4.4 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 este ítem se analizarán diferentes investigaciones desarrolladas de material compuesto de PLA con nanotubo de carbono, su caracterización y aplicaciones, con el interés de determinar el desarrollo obtenido por el mismo y enfocar la presente investigación guiándonos en los pros y los contras de los estudios.

Las investigaciones que se han desarrollado hasta la actualidad han realizado la mezcla del PLA y de los nanotubos de carbono con proceso de mezcla fundida (extrusión).

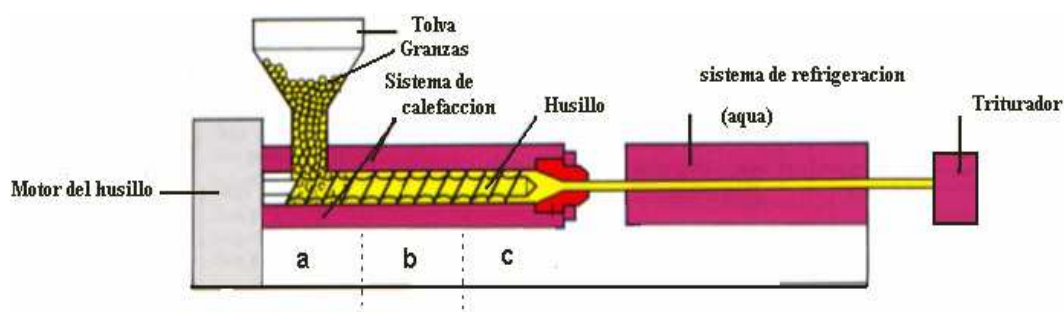


Figura.- 9 Diagrama de proceso de extrusión

Las proporciones de mezcla se han realizado en porcentaje de peso, lo que indica que el porcentaje en peso de los nanotubos de carbono oscilan entre 0.3 a 5%, ya que con valores mal altos de nanotubos de carbono se obtendría un material compuesto demasiado solapado con nanotubos de carbono, lo que produjera un compuesto demasiado frágil y quebradizo.

Los Departamentos de Ingeniería Química de la Universidad de Oriente y la Universidad Nacional de Tsing Hua, las dos universidades de Taiwan, realizaron un mezcla de nanotubos de pared múltiple (MWCNT) con PLA, con un porcentaje de 0.5% en peso de MWCNT modificados para lograr mayor dispersión de los NTC en el PLA, esta investigación ha determinado por medio de ensayos que el módulo de flexión aumento de 102.3 a 120MPa, representando una diferencia de 17.5% [11].

Una caracterización de PLA con MWCNT se ha realizado en Departamento de Ingeniería Bioquímica y del Instituto Universitario de Materiales Polímeros ambientales, Universidad Yuan Kao de Taiwan, realiza una mezcla de CNT modificados por medio de un proceso de oxidación química obteniendo MWCNTs-OH, determinando que la adición optima de CNT es de 1%, en la tabla que se encuentra a continuación se representa los datos obtenidos por el grupo de investigaciones [12].

Tabla 3.- VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y TÉRMICAS DE NANOCOMPUESTOS DE NANOTUBOS DE CARBONO PURIFICADOS Y NO PURIFICADOS.[12]

Glass transition temperature and melt temperature of PLA/MWNTs and PLA-g-AA/MWNTs hibrids

MWNTs or MWNTs-OH (wt%)	PLA/MWNTs		PLA-g-AA/MWNTs-OH	
	Tg (°C)	Tm(°C)	Tg (°C)	Tm (°C)
0,0	57,8	160,5	56,9	158,7
0,5	58,5	159,3	61,6	156,3
1,0	59,6	158,2	64,1	153,2
2,0	60,5	157,3	65,2	152,6
3,0	61,3	156,5	62,9	152,0

Thermal and mechanical properties of PLA/MWNTs and PLA-gAA/MWNTs hibrid

MWNTs or MWNTs-OH (wt%)	PLA/MWNTs			PLA-g-AA/MWNTs-OH		
	IDT(°C)	ΔH_m (J/g)	TS (Mpa)	IDT(°C)	ΔH_m (J/g)	TS (Mpa)
0,0	273	38,2±0,8	52,3±0,7	268,0	36,8±0,7	48,8±0,8
0,5	280	33,6±0,7	53,6±1,1	300,0	35,6±0,7	56,6±1,3
1,0	301	29,8±0,5	55,1±1,2	345,0	33,8±0,6	62,3±1,5
2,0	318	25,5±0,5	56,0±1,3	361,0	31,3±0,6	63,1±1,6
3,0	335	23,7±0,4	56,5±1,2	379,0	28,6±0,5	63,9±1,7



Los centros de investigación de 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, República de China, realizó la caracterización integrando nanotubos de carbono (CNT) en matriz de ácido poliláctico (PLA), formando una nanoestructura compuesta. En ese experimento, las diferentes concentraciones de CNT en PLA se analizaron en su rendimiento mecánico como el módulo de Young ya la dureza. Para este experimento ocuparon MWCNT de diámetros entre 8-15nm y una longitud de 50 μ m purificados y no purificados. Los MWCNT fueron purificados por medio de un 98% de ácido sulfúrico y 70% de ácido nítrico a 50°C bajo vibración ultrasónica, luego fueron separados por un tamiz de 0.5 μ m y lavados con agua des ionizada hasta que el alcance un pH de 6, para luego por ultimo ser secado en un horno a 100°C por 24horas para quitar el agua restante [13].

La mezcla se realizó por medio del proceso de solución, obteniendo una mejor dispersión de los nanotubos sobre la matriz polimérica. Los volúmenes de mezclas realizadas fueron de 1, 3, 5 y 7%, una vez realizados los análisis pertinentes se obtuvieron los siguientes resultados [13]:

Tabla 4 VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y TÉRMICAS DE NANOCOMPUESTOS DE NANOTUBOS DE CARBONO PURIFICADOS Y NO PURIFICADOS.[13]

The Modulus and Hardness Properties of Nanopurified and Purified CNTs/PLA Nanocomposites were Characterized by Nanoindenter

Nanopurified CNTs content (%)	Modulus (Gpa)	Hardness (Gpa)	Purified CNTs content (%)	Modulus (Gpa)	Hardness (Gpa)
1	5,32	0,22	1	5,82	0,22
3	5,74	0,33	3	6,15	0,26
5	5,97	0,34	5	6,45	0,39
7	6,43	0,41	7	8,23	0,48

Como se puede observar tanto los valores de dureza como los del modulo son más altos con los nanotubos de carbono, eso indica que los MWCNT purificados tienen una mayor cohesión con la matriz de PLA.



Los departamentos de orgánica y nano ingeniería de la Universidad de Hanyang, el departamento de materiales orgánicos avanzados y de sistema textil de la Universidad Nacional de Chungman, realizaron la caracterización mecánica y térmica de un nanocompuesto de PLA reforzados con CNT preparados en proceso de maza fundida con un extrusor de doble husillo, a unas temperaturas de 185, 190, 195, 185 y con una velocidad del husillo de 20rpm [15].

Los MWCNT utilizados tenían un 95% de pureza, fueron sintetizados utilizando vapor químico por proceso de deposición, los MWCNT eran de diámetro entre 10-40nm y una longitud de 10-50 μ m. El peso de los MWCNT se utilizó en el compuesto es de 0.02, 0.05, 0.1 y 0.2 en porcentaje en peso [15].

Los datos entregados en esta investigación sobre la temperatura de transición vítrea (Tg) y la temperatura de fusión (Tm) fueron:

Tabla 5 VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS DE NANOCOMPUESTOS A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE CNT.[15]

<i>Thermal behavior of PLA/CNT nanocomposites with various CNT content</i>		
Material	Tg (°C)	Tm(°C)
PLA	67,2	168,8
PLA/CNT 0,02	67,1	169,1
PLA/CNT 0,05	67,1	168,7
PLA/CNT 0,1	67,4	168,9
PLA/CNT 0,2	67,3	168,7

Los resultados de la caracterización mecánica realizada se encuentra en la las siguientes graficas:

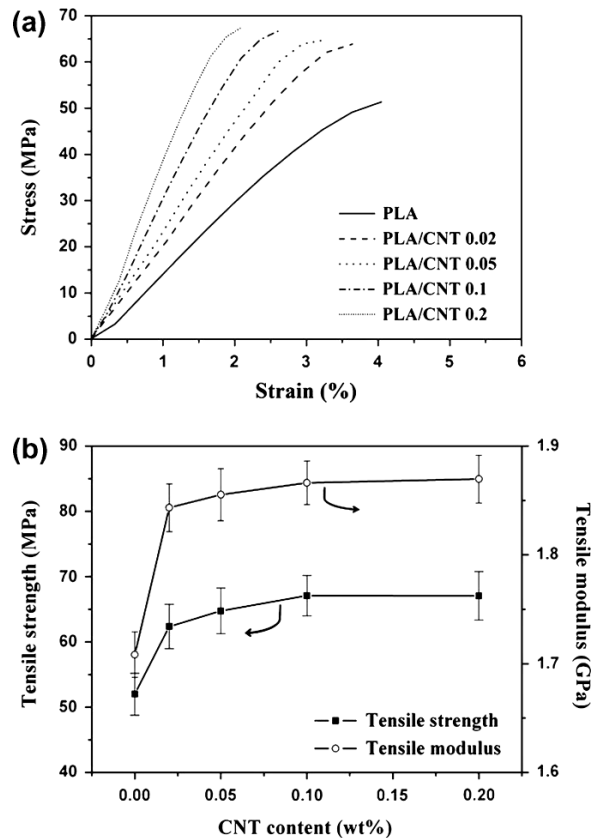


Figura.- 10 GRÁFICAS DE LOS ENSAYOS MECÁNICOS Y SU VARIACIÓN DEPENDIENDO DEL % DE CONTENIDO DE CNTs

Donde se indica la resistencia a la tracción y el modulo a la tención de PLA puro y con sus diferentes porcentajes de mezcla. Como se observa hay un incremente en la resistencia a la tracción por acción de los nanotubos de carbono, y también hay una disminución de el alargamiento a la rotura ya que la incorporación de los MWCNT hacen que el material sea más frágil [15].

Otra investigación sobre los efectos de los nanotubos de pared múltiple sobre las propiedades mecánicas y térmicas de nanocompuesto con matriz polimérica de PLA, se desarrolló con los departamentos de Ingeniería de Manufactura y Materiales, departamento de Biocompuestos, el departamento de Ingeniería de Polímeros, todas pertenecientes a universidades de Malasia. Prepararon un nanocompuesto utilizando una extrusora de doble husillo a 170°C y 50rev/min. Polietilenglicol (PEG) en 6% fue utilizado como plastificante mezclado con el PLA y con un 0.15% de MWCNTs en peso. Se caracterizó utilizando una dínamo mecánico (DMA). Una vez realizados los ensayos pertinentes determinaron que la resistencia a la tracción aumento hasta un



43.8MPa y la resistencia a la flexión aumento hasta un 81.4MPa. Determinaron con el ensayo DMA (análisis dinámico mecánico) que el módulo de elasticidad mejoro con la adición de los MWCNTs, una vez que se redujo cuando se realizó la mezcla de PLA con PEG [14].

Hay muchos procesos de caracterización de PLA con MWCNTs , para poder determinar la resistencia eléctrica del compuesto. Algunos centros de investigación realizan procesos de modificación de los nanotubos de carbono para obtener una mayor fusión entre el polímero y la carga y determinar aplicaciones eléctricas adecuadas [17-19].

Por ejemplo los centros de investigación de 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, República de China, los cuales apartes de determinar las propiedades mecánicas de los compuestos analizados también analizaron la resistencia eléctrica, obteniendo los siguientes resultados.

Tabla 6 RESISTENCIA DE NANOCOMPUESTO DE PLA CON CNT MODIFICADOS Y NO MODIFICADOS.[13]

<i>The Surface Resistance of Nonpurified and Purified CNTs/PLA Nanocomposites with Different Proportion</i>			
Nonpurified CNTs content (%)	Surface resistance (Ωm)	Purified CNTs content (%)	Surface resistance (Ωm)
0	$1,00 \times 10^{16}$	0	$1,00 \times 10^{16}$
1	$1,46 \times 10^{10}$	1	$2,33 \times 10^8$
3	$3,75 \times 10^8$	3	$4,52 \times 10^6$
5	$4,29 \times 10^7$	5	$8,33 \times 10^5$
7	$2,30 \times 10^7$	7	$6,19 \times 10^5$

También otro grupo de investigación determino que con una mezcla de nanotubos de pared múltiple (MWCNT) con PLA, con un porcentaje de 0.5% en peso de MWCNTs modificados, concluyen que la resistencia eléctrica del nanocompuestos se reduce de 5.46×10^{15} a $2.61 \times 10^2 \Omega$ [11]. Este principio de caracterización de propiedades eléctricas de los nanocompuestos fue también estudiado con el afán de



aplicar las propiedades eléctricas que presenta como sensores de detección de humedad, gracias a la variación de la conductividad eléctrica [20].

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

A continuación se va a realizar una descripción breve sobre el proceso de impresión 3D Low Cost con proceso de deposición de material fundido.

1.5.1 INTRODUCCIÓN

Hoy en día, la competencia existente en el mercado del diseño de productos nuevos y mejorados, ha obligado a la obtención más rápida de los prototipos y poder ser competitivos. La dificultad que tenían los fabricantes y los diseñadores se debía al largo ciclo del desarrollo del producto lo que involucra el diseño y la fabricación de prototipos para realizar las pruebas.

La introducción del prototípico rápido (RP) facilita y disminuye el tiempo del desarrollo y costos de fabricación de prototipos, ya que el cuello de botella en toda industria es el suministro de las piezas prototipadas y probadas al cliente. Por todo esto se puede decir que en la actualidad el PR es una herramienta que ayuda a los diseñadores, ingenieros de fabricación, marketing, facilitar la obtención de piezas prototipadas en tiempos más cortos y poder analizar la conceptual y detalladamente sus características de diseño, y dar luz verde a los ingenieros de producción a la ejecución y fabricación de moldes para la obtención en serie de las mismas. También facilita mucho para la obtención de piezas únicas sin tener la necesidad de invertir demasiado para la obtención de las mismas por cuestión de mecanizados, etc. [23].

1.5.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

El primer paso de la impresión 3D se vasa en planos virtuales de las piezas a imprimir, utilizando el diseño asistido por ordenador (CAD).

Los datos estándar de interfaz (extensión del archivo) entre el software CAD y la máquina de impresión, es archivo de extensión STL. Un archivo STL es un formato de malla triangular que ayudan a mejorar las calidad superficial del diseño 3D [27].

Dicho archivo cuando se trata de impresoras low cost, es recuperado por medio de software de código abierto (open source), en el cual se realiza la división del modelo en capas para la impresión 3D dependiendo de los parámetros deseados y determinar las trayectorias a base de código G (ISO), para a continuación proceder la modelado en impresión.

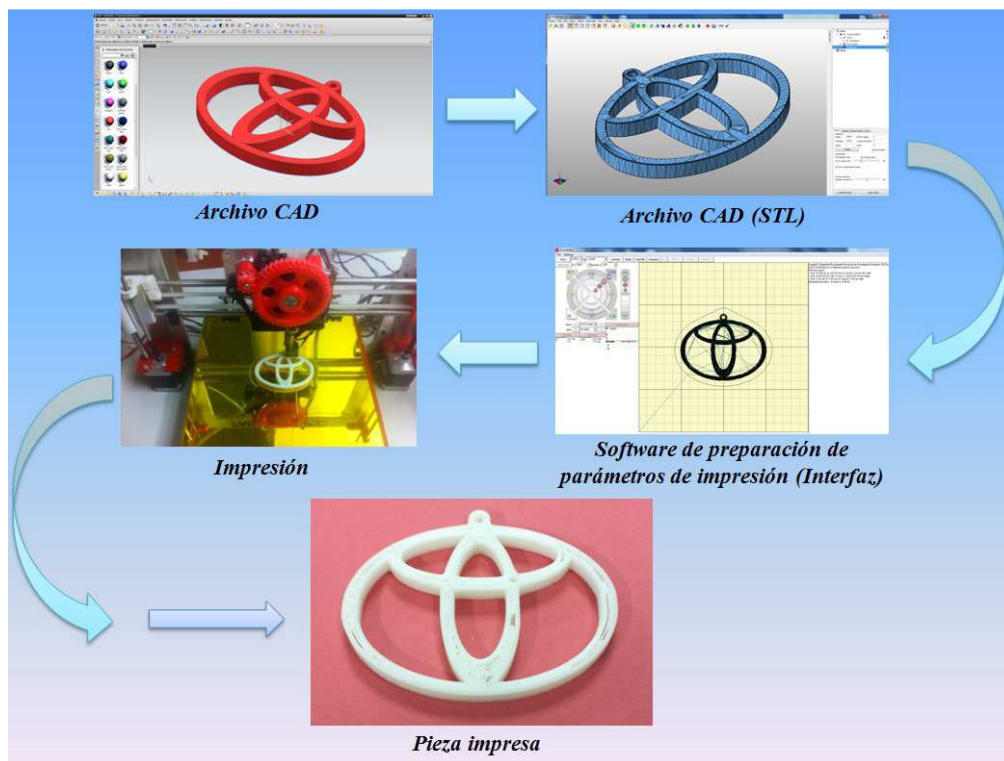


Figura.- 11 Ciclo para la impresión 3D (FDM)

El proceso de moldeado por deposición fundida (FDM) utiliza el proceso aditivo de material, depositando el material por capas para realizar el conformado de la pieza. El material plástico (filamento) que se encuentra en rollos, es introducido a un proceso de extrusión, filamento semi-fundido a través de una boquilla calentada que calienta al material a la temperatura de fusión, dependiendo del modelo de la impresora el cabezal extrusor puede dar los tres movimiento en x,y,z o son alternados, el movimiento en el eje "y" le da la base calefactada donde se deposita el material y en los ejes x,z los da el cabezal extrusor, por lo general los movimientos de x,y,z se los realiza por medio de motores de paso o servos motores. Luego de que el material semi-fundido es depositado sobre la mesa de trabajo calefactada a una temperatura menor dependiendo el material.

La unión las capas de hilo semi-fundido con las capas previamente depositado es impulsado por la térmica y la energía de material semi-fundido [24,25]

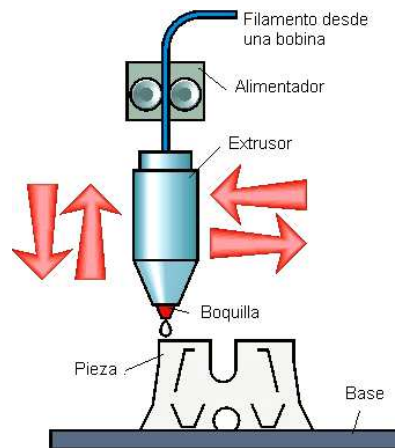


Figura.- 12 Deposición por extrusión (FDM) [27]

El procesos FDM utilizan varios tipos de materiales termoplásticos, los materiales básicos son acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y Acido poli láctico (PLA), la base de datos de una empresa que vende material para procesos de FDM son: ABSplus, ABSi, ABS-M30, ABS-M30i, ABS-ESD7, FDM Nylon 12, PC, PC-ABS, PC-ISO, PPSF/PPSU, ULTEM 9085 [26].

1.5.3 PARÁMETROS DE IMPRESIÓN FDM 3D LOW COST

El proceso de impresión 3D FFS low cost, nos permiten varias posibilidades de estudio de los parámetros que intervienen en el proceso de impresión 3D, tales como: velocidad de deposición, espesor de la capa, el tipo de boquilla adecuada para extrusionar el material (diámetro de la boquilla), distancia existente entre la base de impresión con la punta de la boquilla y la velocidad de movimiento de la boquilla de extrusión [28].

Todos estos parámetros dependen directamente del tipo de material a utilizar. Principalmente en el material se debe tener en cuenta la temperatura de extrusión y la temperatura de la base de impresión.



1.6 Conclusiones

Como se indicó anteriormente se puede determinar que no hay investigaciones sobre materiales compuestos para aplicaciones en impresión 3D.

La mayoría de los esfuerzos de investigación existentes en FDM tienden principalmente hacia el desarrollo de nuevos materiales o técnicas de deposición de material [25], con el fin de obtener mejores propiedades mecánicas de las piezas y optimización de tiempo de impresión.

Los nanocompuestos atraen a investigadores y a la industria, ya que con la combinación de las propiedades mecánicas de los materiales (matriz y carga), se obtienen materiales de excelentes propiedades mecánicas, lo que ha generado expectativa de las industrias [28].

¿Puede un nano materiales y la fabricación aditiva ofrecer nuevas oportunidades en impresión 3D FDM low cost?

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, reducido retardo entre iteraciones del diseño y la producción de una sola herramienta para la obtención de piezas, a través de 3D FDM.

Investigaciones anteriores han demostrado resultados prometedores en la incorporación de nano materiales para fabricación aditiva (AM) pero sin utilizar un nanocompuesto previamente mezclado [29]. Los nanocompuestos como material de impresión en 3D FDM Low Cost; parámetros del proceso y métodos para su aplicación no se han estudiado hasta la actualidad [29].

Lo que se plantea con el siguiente trabajo es analizar la posibilidad de utilizar 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, con el interés de dotar para la fabricación un material con resistencias mecánicas más altas que los materiales que normalmente se ocupan en la actualidad que es el PLA y el ABS. Para



poder dar al sistema de FFS Low Cost una aplicación en elementos industriales donde se requiera que el elemento tenga propiedades mecánicas más altas.

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



CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. 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.

2.1.1 CARACTERÍSTICAS DEL MATERIAL UTILIZADO

2.1.1.1 Acido Poli láctico (PLA)

Para el desarrollo de este trabajo se utilizó un PLA comercial Biopolymer 6201D, de la empresa NatureWorks LLC. Las principales aplicaciones de este polímero son: sector de envases y embalajes, films con posible contacto con alimentos, matrices poliméricas en materiales compuestos, aplicaciones biomédicas, realización de tejidos: sobre todo fibras continuas para ropa, fibras mezcladas con algodón, lana y otras fibras. Las propiedades del PLA utilizado son:

Tabla 7 PROPIEDADES DEL PLA UTILIZADO [30]

<i>Propiedad</i>	<i>Unidad</i>	<i>Valor</i>	<i>Método ASTM</i>
Temperatura de Fusión	oC	1550-170	D3418
Temperatura de Transición vítrea Tg	oC	55-60	D3417
Índice de fluidez	g/10min	15-30	D1238
Tenacidad	g/d	2.5-5	D2256/D3822
Porcentaje de elongación	%	10-70	D2256/D3822

2.1.1.2 Nanotubos de Carbono de pared múltiple (MWCNTs)

Para la obtención del nanocompuesto en el presente trabajo, se utilizó MWCNTs comercial: NC 7000 que es de la empresa NANOCYL, a continuación se especifican las propiedades de los MWCNTs:

Tabla 8 PROPIEDADES DE LOS CNTs [31]

<i>Propiedad</i>	<i>Unidad</i>	<i>Valor</i>	<i>Método de medición</i>
Diámetro promedio	Nanómetros	9.5	TEM
Longitud promedio	Micrómetros	1.5	TEM
Pureza de carbón	%	90	TGA
Oxido de metal	%	10	TGA
Morfología	-	*	HRTEM
Área de superficie	M ² /g	250-300	BET

2.2 Preparación Nanocompuesto

La preparación del nanocompuesto se la realizó utilizando el método de fusión directa. En donde los materiales (PLA/MWCNTs) fueron mezclados a mano por agitación en una bolsa y luego colocados en la tolva de la extrusora.

En la primera fase de la preparación del nanocompuesto se realizó con el afán de obtener un material base (masterbatch), de PLA/MWCNTs al 5% de volumen en peso, mezclando 475gr de PLA y 25 gr de MWCNTs.



Figura.- 13 VOLUMEN DE MEZCLA DE PLA Y MWCNTs A 5%

La mezcla se realiza en una extrusora de doble husillo co-rotatorio, marca DUPRA S.A., a una velocidad de giro del husillo de 40 rpm. El movimiento de los materiales en una extrusora de doble husillo depende de la dirección de giro de los husillos.

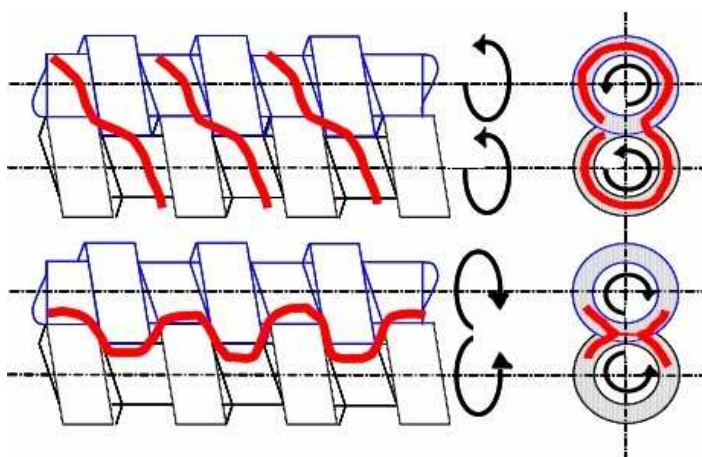


Figura.- 14 ESQUEMAS DE LOS MOVIMIENTOS DE LA MATERIA EN UNA EXTRUSORA DOBLE HUSILLO CO-ROTANTE (A) Y CONTRA-ROTANTE (B)

La extrusora posee 4 termopares para regular la temperatura a lo largo del husillo. El perfil de temperaturas de los cuatro controladores de temperatura se encuentra entre 200 y 205°C, en la tabla 9 se especifica las temperaturas de cada zona, y una vez que el material es extruido, el material pasa por un baño de agua a temperatura ambiente, para posteriormente ser triturado.

Tabla 9 TEMPERATURAS DE LAS ZONAS DE EXTRUSIÓN

<i>Temperaturas del husillo de extrusión</i>			
T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	T4 (°C)
202	202	203.5	205



Figura.- 15 MASTERBATCH DE PLA /MWCNTs 5%

2.2.1 PREPARACIÓN DE LA MEZCLA

Para la preparación de los nanocompuestos de 0.5 y 1% de MWCNTs, se utilizó el masterbatch previamente obtenido como material base, al cual luego solo se adicióno una cantidad extra de PLA con el interés PLA con el interés de reducir la cantidad correspondiente de MWCNTs para cada nanocompuesto.

A continuación se indican los volúmenes y los pesos de cada uno de los materiales.

Tabla 10 PESO DE LOS MATERIALES MEZCLADOS PARA OBTENER COMPUESTO DE 0,5 Y 1% DEMWCNTs

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



Figura.- 16 CANTIDAD DE MASTERBATCH Y PLA PARA OBTENCIÓN DE NANOCOMPUESTO DE 0,5 y 1% de MWCNTs.



2.3 Métodos de Caracterización utilizados

Para el trabajo realizado, los ensayos que se realizaron fueron Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), e Índice de Fluidez (MFI). A continuación se desarrollara una breve descripción de cada uno de los ensayos.

2.3.1 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Una breve descripción de la calorimetría diferencial de barrido, o DSC, es una técnica experimental dinámica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas [21,32].

Como regla general, puede decirse que todas las transformaciones o reacciones donde se produce un cambio de energía, pueden medirse por DSC. Entre las diversas utilidades de la técnica de DSC podemos destacar las siguientes:

- Medidas de capacidad calorífica aparente (fenómenos de relajación estructural).
- Determinación de temperaturas características de transformación o de transición tales como: transición vítrea, transición ferro-paramagnética, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, etc.
- Estabilidad térmica de los materiales.
- Cinética de cristalización de los materiales.

El propósito de este estudio fue determinar los cambios en las temperaturas de transición vítrea T_g y la temperatura de fusión de los materiales con diferentes porcentajes de carga de MWCNTs.

Transiciones Vítreas: se identifica como un salto en la línea base debido a un cambio en la capacidad calorífica, aumentando la plasticidad del material [33].

Fusión: Aparece como un pico endotérmico ya que se requiere un aporte de energía para romper la estructura compacta de zonas cristalinas. Características de los termoplásticos parcialmente cristalinos [33].

Degradación: debido a la naturaleza de los materiales poliméricos, basados en el carbono, a cierta temperatura se inicia su combustión [33].

Los ensayos se realizaron tomando en cuenta las normas UNE-EN_ISO_11357-1[34] y UNE-EN_ISO_11357-3[35].

Para este ensayo se utilizó un equipo Mettler-Toledo 821 (Mettler-Toledo, Schwerzenbach, Suiza), y el programa de temperatura utilizado fue de 30 a 350°C C a 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno de 66 ml. Todas las muestras tienen un peso entre 5 y 12mg.



Figura.- 17METTLER-TOLEDO 821, DETALLE DEL CRISOL O PORTA MUESTRAS - DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y MATERIALES - UPV ALCOY

2.3.2 ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI)

El ensayo de índice de fluidez MFI o Melt Index se utiliza como una herramienta básica para el control de la calidad de propiedades de flujo de materiales termoplásticos, y determinar si el material se encuentra dentro del rango de fluidez requerido.

De acuerdo con las normas UNE-EN_ISO_1133-1[36] y UNE-EN_ISO_1133-2[37], el MFI es el peso del polímero fundido a través de una boquilla estándar (2.095 x 8 mm) a una temperatura dada y con un peso estándar aplicado al pistón, que empuja la



muestra. Los resultados obtenidos se expresan en g/10min o $\text{cm}^3/10\text{min}$ dependiendo si se ocupa método manual (MFR) o método automático (MVR) respectivamente [22,32].

Para este ensayo se utilizó un equipo ATS FAAS, el ensayo se realizó a una temperatura de 210°C y un peso de masa de 2.16kg.



Figura.- 18ATS FAAS - DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y MATERIALES - UPV ALCOY



CAPÍTULO III

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Influencia de los MWCNTs en PLA nanocompuesto

En este capítulo se realizara el análisis de los resultados obtenidos del ensayo de DSC e índice de fluidez de los materiales, tanto del PLA virgen como de los nanocompuestos con 0.5 y 1% de carga en peso.

3.1.1ANÁLISIS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIA DE BARRIDO DSC

Con este ensayo se va a estudiar el impacto que tienen la adición de carga en el nanocompuesto del PLA a 0.5 y 1% de MWCNTs, sobre las propiedades térmicas del PLA virgen.

Con el fin de determinar cuál es la temperatura de fusión de los diferentes nanocompuestos para poder determinar la posibilidad de la aplicación de los nanocompuestos en impresión 3D FDM Low Cost.

En las figuras que se encuentran a continuación se observa los termogramas del PLA virgen, y de los nanocompuestos con nanotubos de carbono al 0.5 y 1% respectivamente:

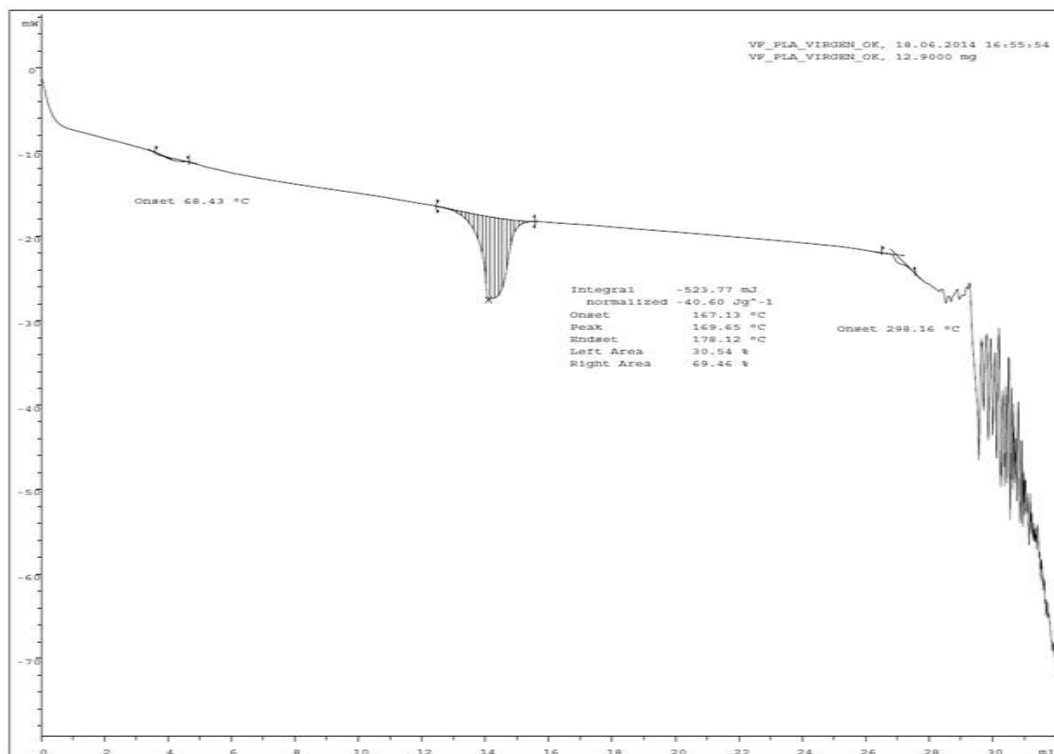


Figura.- 19TERMOGRAMA DE PLA VIRGEN

Analizando la gráfica del análisis de PLA virgen, que se obtienen por medio del ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC), se observa un pequeño pico endotérmico que corresponde a la temperatura de transición vítrea (T_g) que es 68.43°C , el siguiente pico endotérmico corresponde a la temperatura de fusión del material el cual es de 169.65°C , por último se observa que el material se degrada por pirolisis antes de los 298.16°C , por la ausencia de oxígeno ya que el ensayo se realiza en atmósfera inerte de nitrógeno. Como se puede observar en la parte superior izquierda del termograma, el ensayo se realizó con una muestra de 12.900mg.

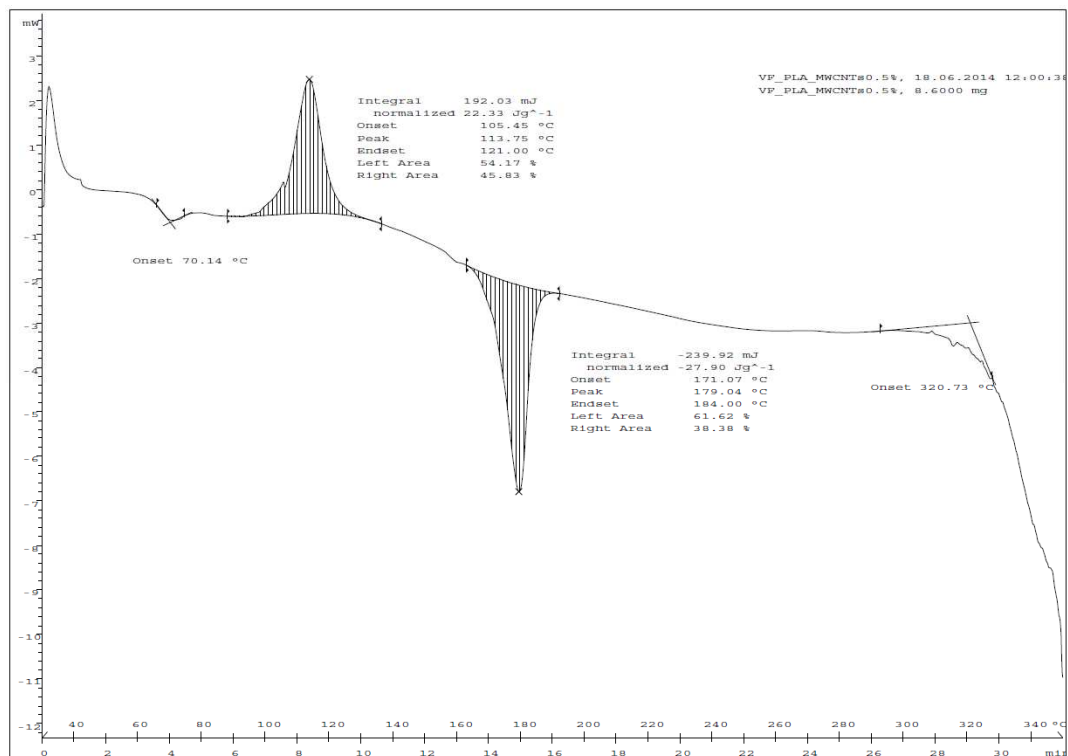


Figura.- 20TERMOGRAMA DE PLA/MWCNTs 0.5%

Analizando la gráfica del análisis de PLA virgen, que se obtienen por medio del ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC), se observa un pequeño pico endotérmico que corresponde a la temperatura de transición vítrea (T_g) que es 70.14°C , el segundo pico exotérmico que se encuentra a 113.75°C , que corresponde al punto de cristalización del material, el siguiente pico endotérmico corresponde a la temperatura de fusión del material el cual es de 179.04°C , por último se observa que el material se degrada por pirolisis antes de los 320.73°C .

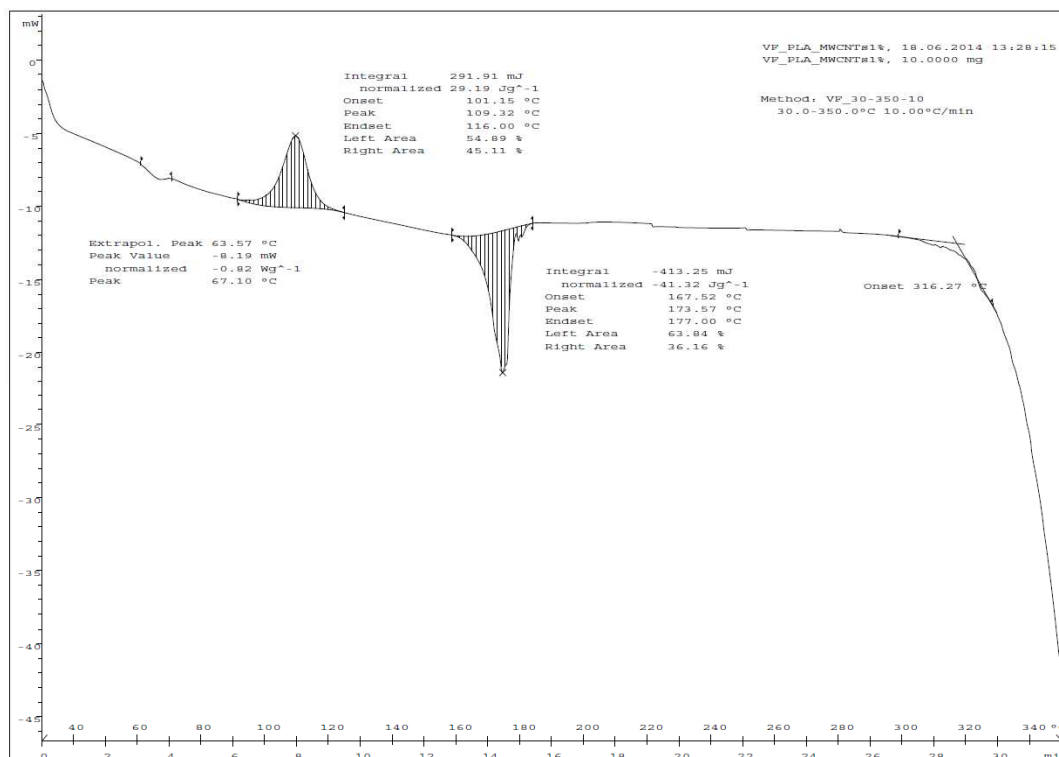


Figura.- 21 TERMOGRAMA DE ENFRIAMIENTO DE PLA VIRGEN, PLA/MWCNT AL 1%

Analizando la gráfica del análisis de PLA virgen, que se obtienen por medio del ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC), se observa un pequeño pico endotérmico que corresponde a la temperatura de transición vítrea (T_g) que es 67.10°C , el segundo pico exotérmico que se encuentra a 109.32°C , que corresponde al punto de cristalización del material, el siguiente pico endotérmico corresponde a la temperatura de fusión del material el cual es de 173.59°C , por último se observa que el material se degrada por pirolisis antes de los 316.27°C .

En la tabla que se encuentra a continuación se encuentra el resumen de los resultados obtenidos de los materiales analizados.

Tabla 11 TEMPERATURA DE DE TRANSICIÓN VÍTREA (T_g), TEMPERATURA DE FUSIÓN (T_f) Y TEMPERATURA DE DEGRADACIÓN DE LOS MATERIALES ANALIZADOS

Nanocompuesto	$T_g (^{\circ}\text{C})$	$T_f (^{\circ}\text{C})$	$T_d (^{\circ}\text{C})$
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



Como se puede observar en la tabla 11, la adición de los nanotubos de carbono como carga en la matriz polimérica, no genera un cambio significativo en la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión, ya que se tiene una variación de $\pm 3^{\circ}\text{C}$ y $\pm 5^{\circ}\text{C}$ respectivamente con relación a la del PLA virgen.

Con relación a la temperatura de degradación del material se nota un aumento de entre 22 y 18°C para los nanocompuestos de PLA/MWCNTs 1 y 0.5%.

3.1.2 ANÁLISIS DE ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI)

Los resultados que se obtuvieron al realizar el análisis de Melt Index (índice de fluidez) del PLA virgen y de los nanocompuestos son:

Tabla 12 TABLA DE LA FLUIDEZ PROMEDIO DE LOS MATERIALES ANALIZADOS

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

El MFI ha demostrado que en el índice de fluidez del PLA virgen es de 24.40 g/10min, lo cual es superior a los nanocompuestos, eso indica que la adición de los MWCNTs provoca una disminución de la fluidez del material.

También se puede indicar que al realizar el análisis de PLA/MWCNT1% la disminución de la fluidez es considerable, esto nos indica que el material se ha vuelto más rígido y mas viscoso.

3.1.3 PRUEBA DE EXTRUSIÓN CON EXTRUSOR J-HEAD MK V-BV

Para las pruebas de impresión 3D con el nanocompuesto, se realizo la extrusión de PLA/MWCNTs a 1 y 0.5%, previamente caracterizado para la obtención de filamento.

Los filamentos obtenidos son:



Figura.- 22 FILAMENTO EXTRUIDO DE PLA/MWCNTS 1%



Figura.- 23 FILAMENTO EXTRUIDO DE PLA/MWCNTS 0.5%

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.

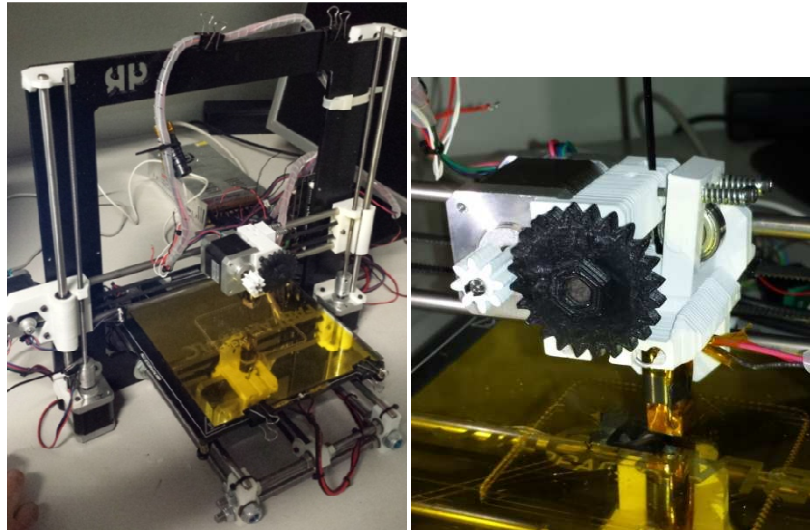



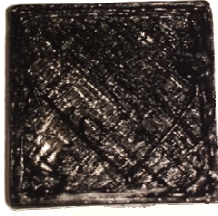
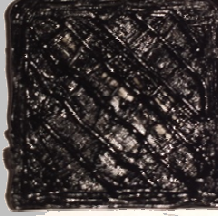


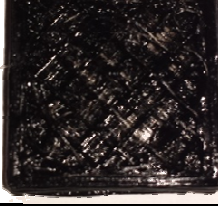
Figura.- 24 IMPRESORA Y EXTRUSOR UTILIZADOS

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%.

A continuación se encuentra una tabla de resultados obtenidos en el proceso de impresión.

<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.
4	PLA/MWCNTs 1%	Temperatura hotends: 177 Temperatura base: 60 Velocidad perímetro: 45 Velocidad relleno:30 Espesor de capa: 0,4 Se bajaron las velocidades al 20%		- 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%.



Los resultados obtenidos son alentadores para la implementación de un nano material de ácido poli láctico (PLA) con nanotubos de carbón de pared múltiple en el proceso de impresión 3D Low Cost FDM.



CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones

Se ha realizado el estudio del arte con la intención de recopilar información sobre los materiales (PLA-MWCNTs), ver sus propiedades tanto mecánicas como térmicas, observar aplicaciones de cada material, para luego realizar un análisis de estudios realizados con nanocompuesto de PLA/MWCNTs, y aplicaciones que se han desarrollado, con lo cual se ha determinado que la tendencia de estudio de este nanocompuesto es ascendente desde el 2010 hasta la fecha.

También se realiza una breve descripción del proceso de impresión 3D FDM Low Cost y de los materiales termoplásticos existentes en el mercado para impresión, con lo cual se llegó a la conclusión que no hay en el mercado ni en publicaciones, estudios sobre la determinación de la viabilidad de la implementación de un nanocompuesto de PLA/MWCNTs para impresión 3D FDM.

Se ha realizado la preparación de un nanocompuesto de PLA/MWCNTs al 0.5 y 1% en volumen de peso, con la utilización del proseo de mezcla de estado fundido con una extrusora de doble husillo co-rotatorio, marca DUPRA, a una velocidad de giro del husillo de 40 rpm

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, a continuación se ilustra una tabla comparativa de los resultados obtenidos.

Tabla 13 TABLA RESUMEN DE RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN TÉRMICA Y DE FLUIDEZ.

<i>Nanocompuesto</i>	<i>Tg (°C)</i>	<i>Tf (°C)</i>	<i>Td(°C)</i>	<i>MFI (g/10min)</i>
PLA virgen	68.43	178.12	298.16	24,40
PLA/MWCNTs 1%	70.14	184	320.73	24,24
PLA/MWCNTs 0.5%	67.10	177	316.27	20,54

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.**

El temor que se tenía durante la prueba de impresión es el taponamiento de la boquilla del extruder lo cual no fue ningún problema con algunas acepciones, eso nos indican que el rango de porcentajes de MWCNTs son adecuadas para realizar más estudios.

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.

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.

4.2 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 con mas 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.
- 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.



4.3 Recomendaciones

La utilización de equipos que nos permitan una mejor la mezcla del 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.



CAPÍTULO V

BIBLIOGRAFÍA

[1] Auras, R. A., Lim, L. T., Selke, S. E., & Tsuji, H. (Eds.). (2011). *Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications* (Vol. 10). John Wiley & Sons.

[2] Ren, J. (2011). *Biodegradable poly (lactic acid): synthesis, modification, processing and applications*. Springer.

[3] Maubert, M., Soto, L., León, A. M., & Flores, J. (2009). Nanotubos de carbono: La era de la nanotecnología. *Razón y palabra*, (68), 17.

[4] Herráez, A. Las asombrosas estructuras del carbono: fullerenos, grafenos y nanotubos.

[5] Demczyk, B. G., Wang, Y. M., Cumings, J., Hetman, M., Han, W., Zettl, A., & Ritchie, R. O. (2002). Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: A*, 334(1), 173-178.

[6] Talukdar, K., Agrawala, R., & Mitra, A. K. (2011). Dependence of mechanical characteristics and the fracture and buckling behavior of single-walled carbon nanotubes on their geometry. *New Carbon Materials*, 26(6), 408-416.

[7] Martínez, M. (2007). *Nuevos materiales: nanomateriales* [diapositivas de PowerPoint]. Recuperado de: <http://www.icb.csic.es/nanotubos/first.html>



[8] Martínez, M. J. R., Ganzer, J. R., & Huertas, M. L. C. (2007). *Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono*. Fundación Madri+ d para el Conocimiento.

[9] Alonso, J. (2007). *Propiedades de los nanotubos de carbono. Qué los hace interesantes?* [Diapositivas de PowerPoint]. Recuperado de:http://www.inta.es/noticias/documentos/Alonso_J_A.pdf

[10] Raquez, J. M., Habibi, Y., Murariu, M., & Dubois, P. (2013). Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 38(10), 1504-1542.

[11] Kuan, C. F., Kuan, H. C., Ma, C. C. M., & Chen, C. H. (2008). Mechanical and electrical properties of multi-wall carbon nanotube/poly (lactic acid) composites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(5), 1395-1398.

[12] Wu, C. S., & Liao, H. T. (2007). Study on the preparation and characterization of biodegradable polylactide/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. *Polymer*, 48(15), 4449-4458. [12]

[13] Chiu, W. M., Chang, Y. A., Kuo, H. Y., Lin, M. H., & Wen, H. C. (2008). A study of carbon nanotubes/biodegradable plastic polylactic acid composites. *Journal of applied polymer science*, 108(5), 3024-3030.

[14] Maizatunisa, O., Tan, K. H., Mohd Yusof, H., Halisanni, K., Ruzaidi, G., Mohd Nazarudin, Z.,...& Noor Azlina, H. (2013). Effects of Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTS) on the Mechanical and Thermal Properties of Plasticized Polylactic Acid Nanocomposites. *Advanced Materials Research*, 812, 181-186.

[15] Park, S. H., Lee, S. G., & Kim, S. H. (2013). Isothermal crystallization behavior and mechanical properties of polylactide/carbon nanotube nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 46, 11-18.

[16] Kobashi, K., Villmow, T., Andres, T., & Pötschke, P. (2008). Liquid sensing of melt-processed poly (lactic acid)/multi-walled carbon nanotube composite films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 134(2), 787-795.



[17] Pötschke, P., Andres, T., Villmow, T., Pegel, S., Brünig, H., Kobashi, K.,...& Häussler, L. (2010). Liquid sensing properties of fibres prepared by melt spinning from poly (lactic acid) containing multi-walled carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 70(2), 343-349.

[18] Shih, Y. F., Wang, Y. P., & Hsieh, C. F. (2011). Preparation and properties of PLA/long alkyl chain modified multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. *Journal of Polymer Engineering*, 31(1), 13-19.

[19] Peng, H. C., Kuan, C. F., Chen, C. H., Lin, K. C., & Kuan, H. C. (2011). Study on the Preparation and Properties of Multiwall Carbon Nanotube Reinforced Biodegradable Polymer Blend. *Advanced Materials Research*, 239, 145-149.

[20] Devaux, E., Aubry, C., Campagne, C., & Rochery, M. (2011). PLA/Carbon Nanotubes Multifilament Yarns for Relative Humidity Textile Sensor. *Journal of Engineered Fabrics & Fibers (JEFF)*, 6(3).

[21] Surinach, S., Baro, M. D., Bordas, S., Clavaguera, N., & Clavaguera-Mora, M. T. (1992). La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr*, 31(1).

[22] *Instro*. (s.f.) Recuperado el 29 de Mayo del 2014, de <http://www.instron.com.es/wa/solutions/ISO-1133-Melt-Flow-Rate-Thermoplastics.aspx>

[23] Nyaluke, A. P., An, D., Leep, H. R., & Parsaei, H. R. (1995). Rapid prototyping: applications in academic institutions and industry. *Computers & Industrial Engineering*, 29(1), 345-349.

[24] *Modelado por deposición fundida*. (s.f.). Recuperado el 10 de Junio del 2014, de http://es.wikipedia.org/wiki/Modelado_por_deposici%C3%B3n_fundida

[25] Li, L., Sun, Q., Bellehumeur, C., & Gu, P. (2002). Composite modeling and analysis for fabrication of FDM prototypes with locally controlled properties. *Journal of manufacturing processes*, 4(2), 129-141.



[26] *Stratasys for a 3D world*. (s.f.) Recuperado el 11 de Junio del 2014, de <http://www.stratasys.com/es/materiales>

[27] *Tecnología de los Plásticos*. (s.f.) Recuperado el 11 de Junio del 2014, de <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2013/02/impresion-3d.html>

[28] de Ciurana, J., Serenóa, L., & Vallès, È. (2013). Selecting process parameters in RepRap additive manufacturing system for PLA scaffolds manufacture. *Procedia CIRP*, 5, 152-157.

[29] Campbell, T. A., & Ivanova, O. S. (2013). 3D printing of multifunctional nanocomposites. *Nano Today*, 8(2), 119-120.

[30] *NatureWorks LLC*. (s.f.) Recuperado el 21 de Junio del 2014, de <http://www.natureworkslc.com/Technical-Resources/6-Series>

[31] *Nanocyl - The Carbon Nanotube Specialist*.(s.f.) Recuperado el 21 de Junio del 2014, de <http://www.nanocyl.com/en/Products-Solutions/Products/Nanocyl-NC-7000-Thin-Multiwall-Carbon-Nanotubes>

[32] Richard, T. (2008). Preparación y caracterización de nanocompuestos en base PLA.

[33] Vilaplana. A. (2013). Optimización de las propiedades de uniones adhesivas de polímeros biodegradables de ácido poliláctico (PLA) con adhesivos de carácter natural mediante el empleo de tecnologías de plasma atmosférico. *Universidad Politécnica de Valencia*, 97-84-9048-093-9.

[34] UNE-EN_ISO_11357-1, "Plástico - Calorimetría diferencial de Barrido (DSC) - Parte1: Principios generales", Asociación Española de Normalización y Certificación, Madrid.

[35] UNE-EN_ISO_11357-3, "Plástico - Calorimetría diferencial de Barrido (DSC) - Parte3: Determinación de la temperatura y de la entalpía de fusión y de cristalización", Asociación Española de Normalización y Certificación, Madrid.



[36] UNE-EN_ISO_1133-1, "Plástico - Determinación del índice de fluidez de materiales termoplásticos, en masa (MFR) y el volumen (MVR) - Parte1: Método normalizado", Asociación Española de Normalización y Certificación, Madrid.

[37] UNE-EN_ISO_1133-2, "Plástico - Determinación del índice de fluidez de materiales termoplásticos, en masa (MFR) y el volumen (MVR) - Parte1: Método para los materiales sensibles al historial del tiempo-temperatura y/o a la humedad", Asociación Española de Normalización y Certificación, Madrid.