



Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea

KIMIKA ZIENTZIEN FAKULTATEA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea
Facultad de Ciencias Químicas/Kimika Zientzien Fakultatea

Grado en Química

TRABAJO FIN DE GRADO
Reología aplicada a la impresión 3D de polímeros

Autor/a: Daniel Estévez Caro

Dirigido por: Pedro Antonio Santamaria Ibarburu
Roberto Hernández Aguirresarobe

San Sebastián, Julio de 2019

GIPUZKOAKO CAMPUSA
CAMPUS DE GIPUZKOA
Pº. Manuel de Lardizabal, 3
20018 DONOSTIA-SAN SEBASTIAN
GIPUZKOA

Resumen

La impresión 3D es un proceso útil para fabricar piezas con geometrías complejas capa a capa sin necesidad de moldes. Este proceso se ha desarrollado en los últimos años, pero, aun así, los factores fisicoquímicos que afectan a la impresión no están claros. En este proyecto se pretende correlacionar las propiedades térmicas y reológicas de los materiales y su capacidad de impresión. Para ello, se han utilizado materiales comerciales ampliamente utilizados como poli ácido láctico (PLA), copolímeros acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y materiales flexibles en base a poliuretano.

El estudio de las propiedades térmicas y reológicas realizado ha demostrado que los procesos de extrusión se ven favorecidos para valores de modulo alto y/o viscosidades en fundido bajas. Del mismo modo, el pegado está asociado a las propiedades viscoelásticas del material en fundido. Para que el pegado sea efectivo, el material debe tener un comportamiento predominantemente viscoso a la temperatura de pegado. Sin embargo, aunque el material presente un comportamiento elástico, se puede dar el pegado siempre que su módulo de almacenamiento sea suficientemente bajo. Finalmente, la calidad de las piezas se ve afectada por los flujos elongacionales a la salida de la boquilla.

Abstract

3D printing is a useful manufacturing process that permits to build complex geometries using a layer-by-layer process, without the need of moulds. This process has been developed in the last decade, but the physicochemical factors that govern the printing are still not clear. The goal of this project is to correlate the thermal and rheological properties of the materials and their printing capability. To do so, widely used commercial materials have been used, such as polylactic acid (PLA), acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers (ABS) and polyurethane based flexible materials.

The studied thermal and rheological properties demonstrated that extrusion processes are favoured for materials with high modulus and low melt viscosity values. In the same way, layer adhesion is associated with the viscoelastic properties of the molten material. For the adhesion to be effective, the material needs to have a mainly viscous behaviour at the adhesion temperature. However, even if the material shows an elastic behaviour, the adhesion is possible, whenever its storage modulus is low enough. Finally, it has been demonstrated that the quality of the printed parts is affected by the elongational flow at the nozzle's exit.

Índice

Capítulo 1	5
1. 1 Introducción	5
1.1.1 Fabricación aditiva.....	5
1.1.2 Modelado por Deposición Fundida, FDM.....	11
1.1.3 Procesos reológicos de la FDM	13
1.1.4 Materiales y aplicaciones de la FDM	19
1. 2 Objetivo del proyecto	20
Capítulo 2	22
2.1 Técnicas instrumentales	22
2.2 Materiales	25
2.3 Caracterización	26
2.3.1 Caracterización estructural	26
2.3.2 Caracterización térmica	37
2.4 Resumen de los materiales	43
Capítulo 3	45
3. 1 Experimental	45
3. 2 Extrusión de filamento: propiedades de flujo	48
3. 3 Propiedades viscoelásticas durante la adhesión	53
3. 4 Impresión	55
3. 5 Microscopio electrónico de barrido, SEM	58
3. 6 Conclusiones	62
Capítulo 4	64
Bibliografía	68
Anexo	72

Capítulo 1

Prólogo

Este documento presenta la memoria escrita de este trabajo de fin de Grado, realizado en el departamento de reología de la facultad de Química de San Sebastián. El trabajo se ha realizado bajo la dirección del Prof. Antxon Santamaria y el Dr. Roberto Hernández, así como bajo la supervisión de la Dra. Itxaso Calafel. El contenido de este trabajo se relaciona con los aspectos reológicos de los polímeros en la fabricación aditiva o impresión 3D, tanto en el proceso de extrusión como en el de solidificación del material.

1. 1 Introducción

1.1.1 Fabricación aditiva

La fabricación aditiva (FA) es un conjunto de diferentes tipos de tecnologías, en las que se consiguen piezas tridimensionales por adición de material capa a capa. Ha ganado popularidad tanto entre la gente de a pie como a nivel industrial [1]. Se encuentra en una constante evolución en la que se redefine y se personaliza según el campo de aplicación de la pieza final, como automoción, ingeniería, medicina o sistemas biológicos. El coste reducido de los controladores programables, láseres, y softwares de diseño ha hecho el diseño del proceso accesible para todo el mundo, permitiéndoles utilizar y mejorar estas tecnologías. Los principales impulsores del mercado de estos sistemas han sido los consumidores y las industrias que confían en el diseño de prototipos de baja o media exactitud, aunque actualmente también se fabrican piezas finales. Desde el punto de vista industrial, estas tecnologías pueden simplificar la cadena de trabajo de las empresas, ofreciéndoles independencia de proveedores externos, mejoras en el rendimiento y un aumento en la vida de la maquinaria. [2]

La gran capacidad de personalización de la impresión 3D permite fabricar estructuras a medida que no se pueden realizar por otras técnicas. Como ejemplo, la FDM se puede utilizar para imprimir tejidos vivos [3]. A esta clase de impresión se

le llama bioimpresión. La bioimpresión se define como el estampado espacial de células vivas mediante deposición y unión, utilizando programas informáticos especializados en este campo. Un ejemplo de bioimpresión el caso en el que se imprimieron células en forma esférica en un hidrogel llamado "biopapel", para la formación de estructuras vasculares en 3D. Esta modalidad de FDM ha evolucionado hasta el punto en el que se pueden conseguir tejidos finos o huecos (como piel o nervios) y tejidos avasculares (como cartilago) [3]. Otro ejemplo son los materiales con nano-cargas, como el ABS con 20% de fibra de carbono utilizado en Estados Unidos para imprimir partes de una réplica de un automóvil de los años 60 como coche eléctrico [4].



Figura 1. 1: Oreja [5] y automóvil fabricados por impresión 3D [6]

Como se ha comentado al inicio de la introducción, la FA engloba varios procesos de fabricación. La Organización Internacional de Estandarización (ISO) y la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM) clasifican los procesos básicos de FA en siete categorías distintas, que se describen a continuación [7]:

- Extrusión de Material (Material Extrusion, ME): como está representado en la Figura 1. 2, el material se alimenta mediante un filamento que se funde y es empujado a través de un orificio o boquilla, depositándose en distintos puntos de una base. Se utiliza especialmente con polímeros y composites [8].

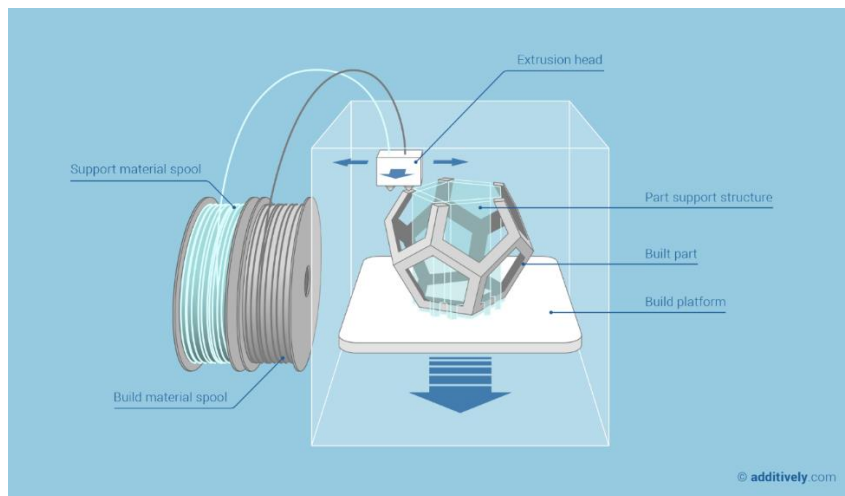


Figura 1.2: Proceso de Extrusión de Material [9]

- Fotopolimerización en tanque (Vat photopolymerization, VP): esta técnica actúa curando selectivamente capas de un material fotosensible líquido con una fuente de luz, formando el modelo final. En este caso se utiliza mayormente con polímeros [8]. Se muestra un esquema del proceso en la Figura 1.3.

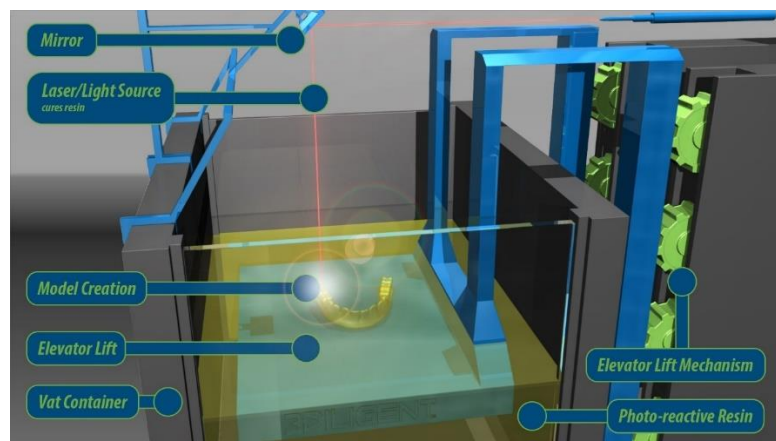


Figura 1.3: Proceso de Fotopolimerización en tanque [10]

- Fusión de Lecho de Polvo (Powder Bed Fusion, PBF): se basa en la fusión de una pequeña región de un lecho de polvo de material por acción de energía térmica (generada por un láser), de manera que el polvo fundido solidifique

formando la pieza final. Esta técnica es útil para materiales poliméricos, cerámicos, metálicos o mezclas de estos [8].

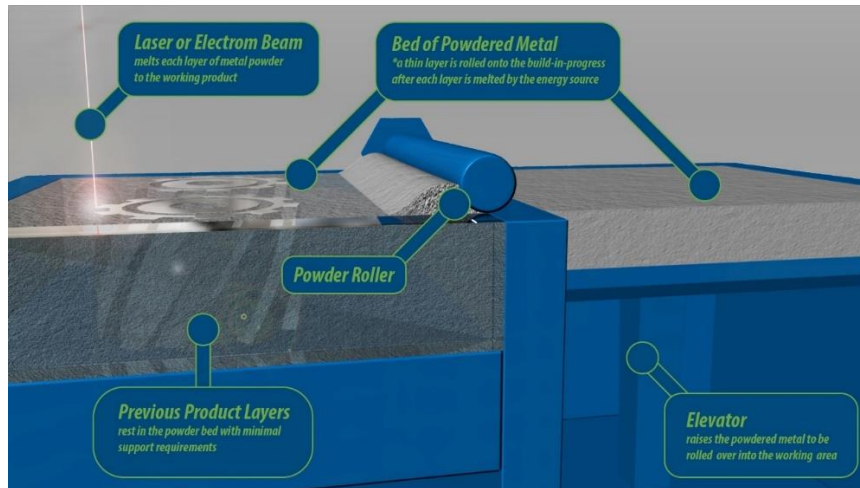


Figura 1.4: Proceso de Fusión de Lecho de Polvo [11]

- **Proyección de Material (Material Jetting, MJ):** este método de fabricación aditiva consiste en la deposición de gotas de un material fotosensible, que cura con una fuente de rayos UV, formando la pieza final. Se utiliza mayoritariamente con materiales poliméricos, cerámicos y composites [8]. En la Figura 1.5 se muestra el modo de acción del proceso.

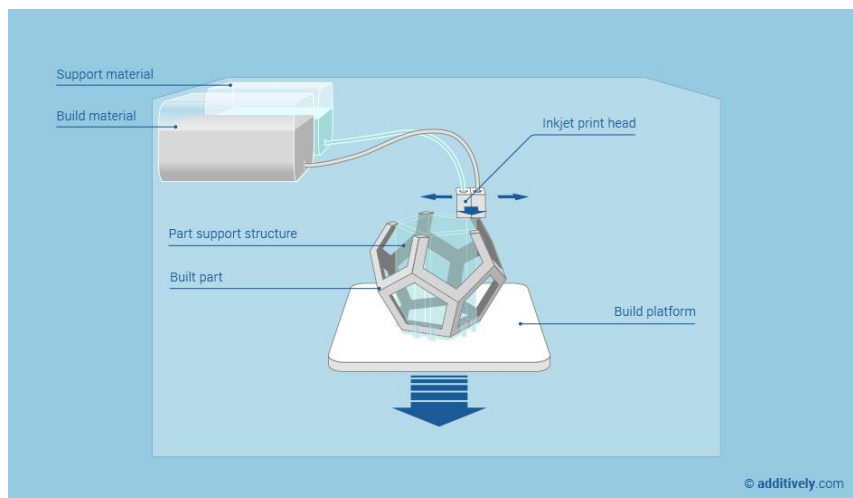


Figura 1.5: Proceso de Proyección de Material [12]

- **Proyección de Aglutinante (Binder Jetting, BJ):** el aglutinante líquido se deposita sobre las capas de material en polvo, y la pieza se construye capa a capa uniando las partículas. Esta técnica es válida para una gran variedad de materiales, desde polímeros y metales hasta composites [8].

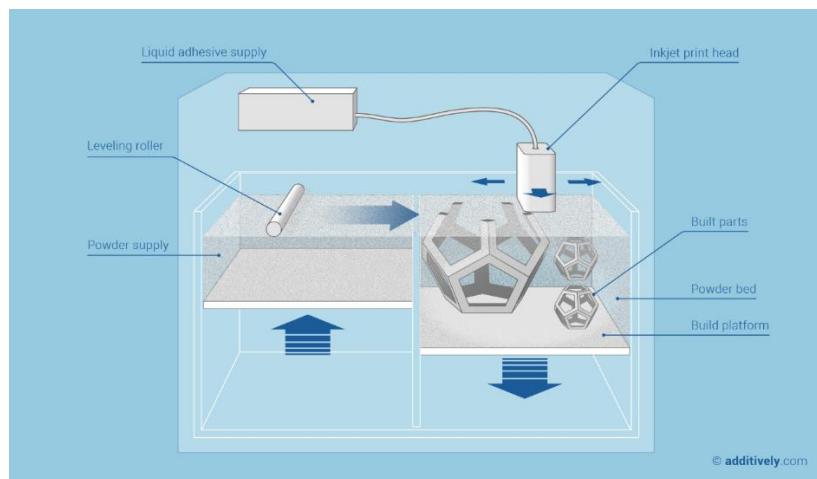


Figura 1.6: Proceso de Proyección de Aglutinante [13]

- **Laminación de hojas (Sheet Lamination, SL):** el proceso se lleva a cabo adhiriendo consecutivamente hojas o láminas de material, ya sea por acción mecánica o térmica. A medida que se añaden capas, se va recortando la forma de la pieza final con un láser o con una sierra. En este caso se utilizan materiales compuestos, como fibra de carbono [8]. La Figura 1.7 representa este proceso.

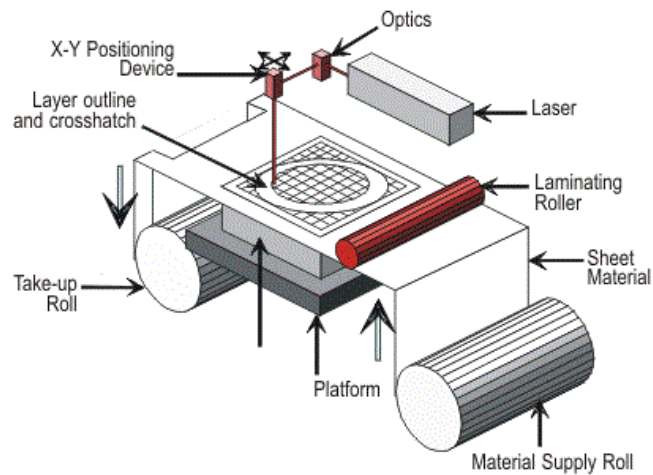


Figura 1.7: Proceso de Laminación de Hojas [14]

- Deposición de Energía Aglutinante (Directed Energy Deposition, DED): este proceso se basa en la fusión del material a medida que se deposita por acción de energía térmica concentrada, y se utiliza con materiales metálicos e híbridos [8].

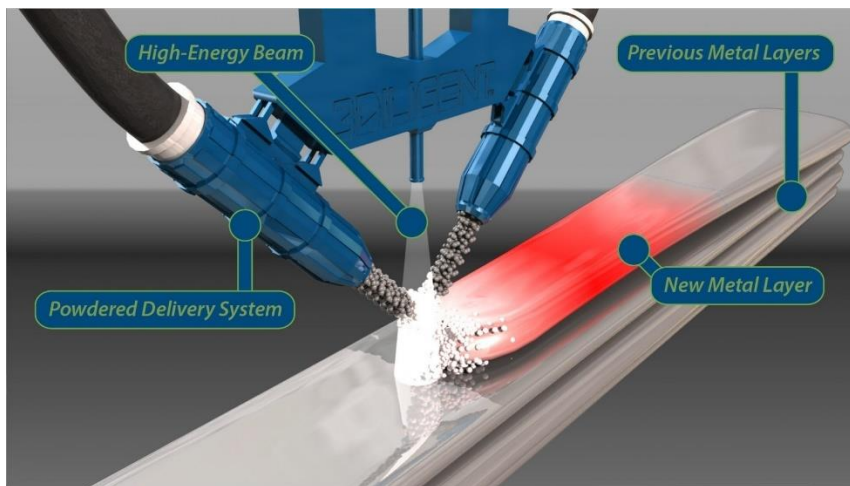


Figura 1.8: Proceso de Deposición de Energía Aglutinante [15]

La fabricación aditiva es, como se ha mencionado, un proceso útil para el conformado de piezas con geometrías complejas, pero también tiene ciertos problemas. Algunos de estos problemas son la baja velocidad de impresión, acabado superficial con poca exactitud o problemas de delaminación. Estos

problemas se deben a que la impresión 3D es un proceso con las bases fisicoquímicas poco establecidas. Por ello, el estudio de las mismas tiene importancia, para así mejorar este proceso y los resultados que se obtienen.

La FA es capaz de producir partes totalmente funcionales en un amplio rango de materiales como metales, cerámicos, polímeros y combinaciones de estos como composites o híbridos. Entre estos, los polímeros son los más utilizados, debido al gran uso que se les dio en las primeras máquinas, y a sus propiedades y versatilidad. Sin embargo, algunos polímeros no son adecuados para la fabricación aditiva, ya que el proceso requiere que el material disponga de unas propiedades reológicas concretas en las distintas partes de la impresión.

1.1.2 Modelado por Deposición Fundida, FDM

La técnica más popular entre estas siete es, sin duda, la Extrusión de Material, concretamente el Modelado por Deposición Fundida (FDM) o Fabricación con Filamento Fundido (FFF). Esta técnica es conocida popularmente como impresión 3D, y las impresoras 3D son asequibles tanto a nivel industrial como a nivel usuario.

Como se ha comentado en el apartado anterior, la FDM funciona depositando el material fundido en puntos concretos de una base, adhiriéndose capa a capa. Sin embargo, actualmente no se disponen de muchos materiales que cumplan con los requisitos necesarios para su utilización en esta tecnología, por lo que es importante la investigación y el desarrollo de nuevos materiales. La materia prima utilizada normalmente en la impresión 3D es un filamento de polímero termoplástico, a diferencia de la extrusión tradicional, en la que se utiliza el polímero granulado.

La determinación de los parámetros clave del proceso no se puede llevar a cabo sin antes entender el funcionamiento de un dispositivo de FDM. En la Figura 1. 9 se muestra el montaje completo del componente de extrusión de un sistema de FDM.

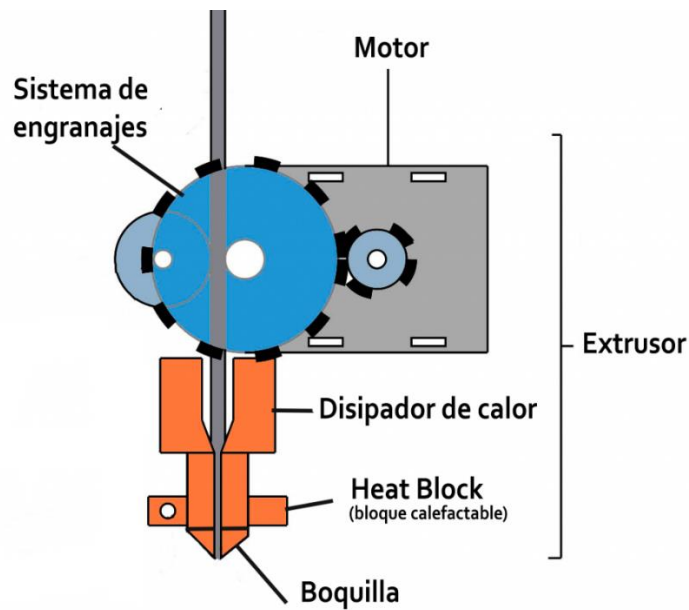


Figura 1.9: Extrusor típico de un sistema de FDM [16]

El filamento se empuja a través del sistema con un mecanismo de rodillos. Uno de estos rodillos está conectado a un motor, que lo hace girar, de manera que el filamento de polímero se arrastre hacia el interior de la máquina. Estos rodillos pueden estar dentados (engranajes), de manera que haya fricción suficiente para agarrar al filamento e introducirlo hacia el cabezal de extrusión sin que haya deslizamiento.

Tras los rodillos que desplazan el filamento de polímero se encuentra el cabezal de extrusión, compuesto por un bloque calefactable (heat block) y un disipador. Por lo general, el cabezal se trata de un bloque metálico con un canal por el que pasa el material y se funde. En cuanto al heat block, normalmente está compuesto por un elemento calentador que rodea el cabezal o uno o más calentadores de cartucho integrados en el mismo. Ambos sistemas se basan en el efecto Joule, es decir, se calientan al pasar una corriente eléctrica por ellos, y mantienen la temperatura uniforme. El disipador de calor asegura que el calor que desprende el cabezal no funde el filamento que entra en el mismo. Mediante el conjunto de este sistema de calentamiento, un termopar y un controlador, se controla la temperatura. Montado en este cabezal de extrusión se encuentra la boquilla de extrusión, que

puede ser fija o intercambiable. El cabezal completo se encuentra unido a un puente que permite el movimiento en los ejes x e y.

El material extruido se deposita sobre una base (o cama) horizontal, que se mueve en el eje z (verticalmente). Gracias a los movimientos conjuntos de la cama y del extrusor, el proceso de FDM ofrece la posibilidad de crear piezas tridimensionales. La superficie en la que se imprime el material es importante, porque por una parte el fundido debe adherirse a la cama, de manera que la pieza no se mueva en el proceso de impresión, y, por otra parte, no debe pegarse con demasiada fuerza, para que al finalizar el proceso se pueda retirar fácilmente. Para que el pegado a la base sea adecuado, debe haber un gradiente de temperaturas entre el extrusor y la cama. Se asegura que este gradiente sea el correcto colocando en la estructura ventiladores que enfrían las piezas ya imprimidas y que previenen que el calor se expanda desde el cabezal de extrusión hasta dichas piezas. Además, existen máquinas más complejas que tienen hornos cerrados, en los que se tiene el control de la temperatura [17].

1.1.3 Procesos reológicos de la FDM

El proceso de impresión 3D está condicionado por la viscosidad del material fundido (en la extrusión) y por su viscoelasticidad (en la adhesión de capas). Para estudiar el comportamiento de los polímeros en los diferentes puntos del proceso, se hace uso de la reología, que es la ciencia que estudia los fenómenos de flujo y deformación de la materia. La reología sirve como nexo entre el procesado y las características del material.

Desde un punto de vista reológico, el proceso de la FDM está compuesto por dos partes, la extrusión de material en el cabezal y la adhesión de capas en la base.

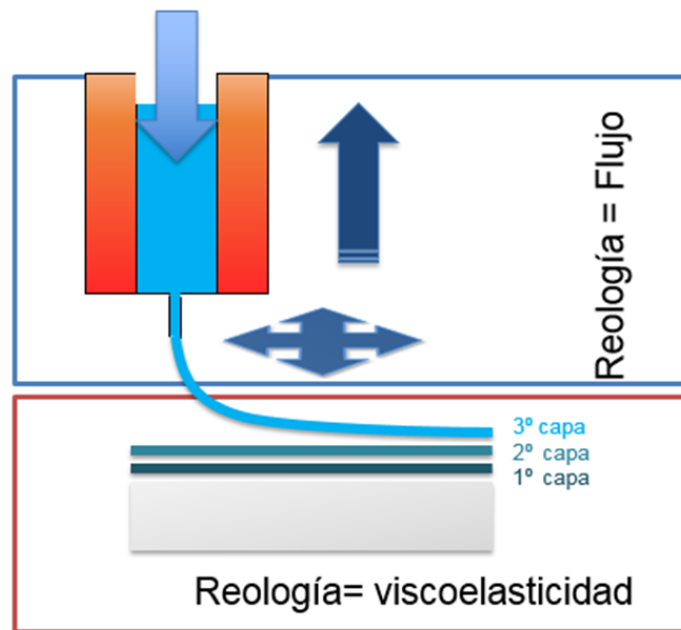


Figura 1. 10: Procesos que conforman la FDM, desde el punto de vista reológico

En la Figura 1. 10 se representan las dos partes de la impresión 3D, la extrusión y la adhesión de capas. Desde un punto de vista reológico, la extrusión se trata de un flujo de material, y este viene condicionado por la viscosidad del material fundido. A medida que pasa el tiempo, el material se enfría fuera de la boquilla, solidificando. Por otra parte, la adhesión de capas está condicionada por la viscoelasticidad del material, ya que las cadenas tienen que difundir entre capas para lograr la adhesión y las propiedades finales.

El estudio del comportamiento de los materiales en la boquilla de extrusión es importante, de manera que se encuentren las condiciones ideales en las que no se den errores como el flujo de retorno (annular backflow), y el pandeo del filamento (buckling) [18].

En la Figura 1. 11 se muestran ambos errores:

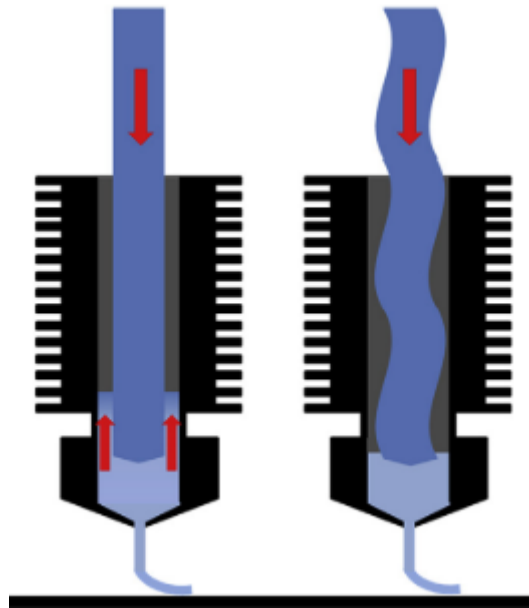


Figura 1.11: Errores típicos del cabezal de extrusión. A la izquierda, el flujo de retorno y a la derecha, el pandeo [18]

El flujo de retorno se da cuando el filamento de polímero que actúa como pistón no fluye correctamente con las paredes del cabezal. Después, el polímero fundido fluye hacia arriba a través del hueco entre el filamento y la pared del cabezal, saliendo de la zona caliente y enfriándose, solidificando. Esto ocurre para polímeros poco viscosos [18].

El pandeo del filamento consiste en la formación de una curvatura en el filamento, que se produce porque la presión aplicada por los rodillos es superior a la tensión crítica de pandeo del material [19]. Esto se da mayormente en materiales flexibles, ya que, al tener menores módulos, son más propensos al pandeo.

Con el fin de entender estos dos errores es necesario estudiar la reología en flujo. Los fluidos pueden clasificarse en 3 tipos según su comportamiento frente a la velocidad de cizalla: newtonianos, pseudoplásticos o dilatantes.

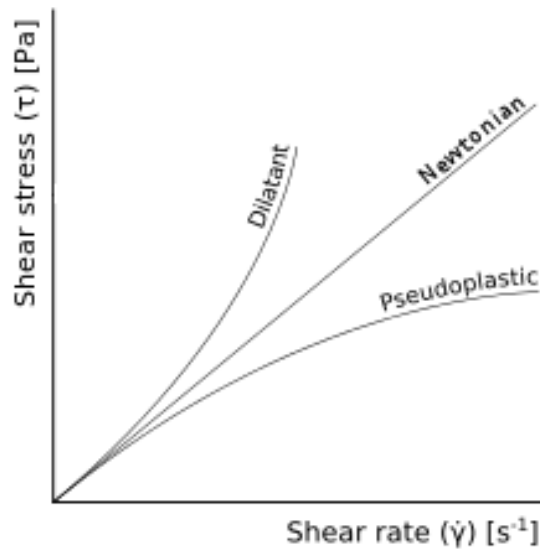


Figura 1.12: Comportamientos reológicos de polímeros fundidos [20]

Para fluidos newtonianos, el esfuerzo de cizalla aumenta a medida que aumenta la velocidad de cizalla, de manera que la pendiente es constante. Los materiales pseudoplásticos sufren una disminución en el esfuerzo de cizalla a partir de una velocidad, por lo que disminuye su viscosidad (ya que es el cociente entre el esfuerzo y la velocidad de cizalla). Por el contrario, los materiales dilatantes sufren un aumento en la pendiente de la curva, lo que quiere decir que aumenta su viscosidad [21].

Los materiales utilizados en los procesos de FA tienen normalmente un comportamiento pseudoplástico (shear-thinning), es decir, la viscosidad disminuye a medida que aumenta la velocidad de cizalla. Con ecuaciones basadas en modelos reológicos se puede predecir el comportamiento de fluidos newtonianos, a partir de datos obtenidos con fluidos pseudoplásticos [18].

Una vez conseguida la extrusión, el filamento extruido se estira en la dirección de movimiento de la boquilla, y la forma final depende de la viscosidad del fundido y de las energías superficiales relativas de la gota y de la superficie en la que se imprime.

Sin embargo, el modelo reológico utilizado en cada caso depende de las características de la impresora. Cuando se alimenta el polímero como filamento, el

pandeo puede darse, mientras que, si se alimenta como granza, no. Por lo tanto, las características del material que gobiernan la extrusión son distintas [19,22].

Como se ha comentado anteriormente, la impresión 3D es un proceso de fabricación en el que la pieza final se forma capa a capa. Por tanto, para que la pieza final tenga las propiedades adecuadas, la adhesión entre capas deberá ser correcta.

Cuando el filamento es extruido, se une, formando la pieza final, y la resistencia de esta estará limitada por la fuerza de unión entre estas gotas. Esta fuerza será función de las energías de cohesión y adhesión, y dependerá del área de contacto entre las gotas. Para materiales poliméricos, la unión de los filamentos ocurre a través de un proceso de sinterizado, que se basa en un mecanismo de flujo viscoelástico.

Uno de los requisitos para que se dé el sinterizado es que el polímero se encuentre a una temperatura mayor que la de transición vítrea (T_g). Al salir del extrusor se encuentra por encima de esta, pero la temperatura ambiente se encuentra por debajo de esta, por lo que el material extruido solidifica. Aun así, el nuevo material extruido está lo suficientemente caliente como para calentar el material por encima de la T_g ya solidificado y que se dé la unión de las dos partes [17].

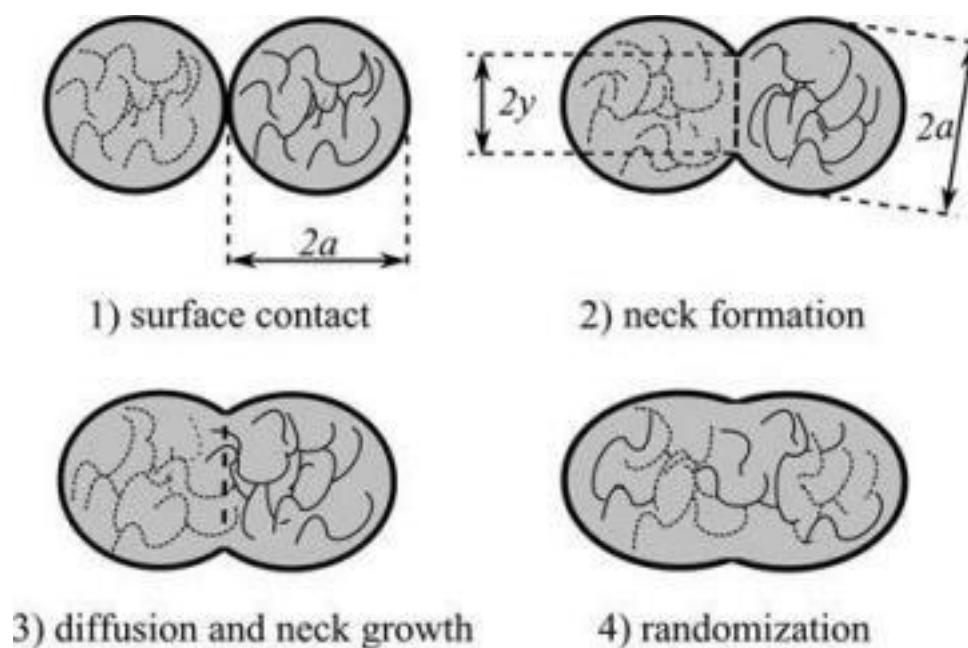


Figura 1. 13: Proceso de sinterizado [23]

En la Figura 1. 13 se muestra el proceso de sinterizado que sufren las distintas capas de polímero. El primer paso se trata del contacto interfacial entre moléculas por mojado (formación del cuello). Tras esto, las moléculas se mueven hacia configuraciones preferidas, para conseguir un equilibrio de adsorción. Después, las moléculas difunden a través de la interfase, formando una zona interfacial, de manera que se puedan dar reacciones en las que se formen enlaces primarios a través de la misma. Por último, después de darse una interdifusión de los segmentos de cadena de ambas partes, se da una asignación al azar de las cadenas [11].

Conocer los parámetros necesarios que gobiernan el proceso puede permitir optimizar el proceso sin basarse en datos empíricos. La determinación de estos parámetros se lleva a cabo mediante la reología. La optimización es importante para conseguir una buena calidad en el acabado del producto, evitar malgastar material, mejorar la productividad y reducir tanto los tiempos como el coste del proceso [26]. Algunos de los parámetros que se deben tener en cuenta son la temperatura de extrusión, la geometría del cabezal de impresión y el diámetro de la boquilla. La geometría del cabezal de impresión y la viscosidad determinan la caída de presión al extruir el material y por tanto la fuerza necesaria para introducir la materia prima. Además, el diámetro de la boquilla de extrusión limita la resolución de la pieza final. Normalmente, estos diámetros van desde los 200 hasta los 500 μm , siendo el menor diámetro el que proporciona la mayor resolución [17].

Uno de los aspectos más importantes que afectan a las propiedades reológicas de los materiales, y por tanto al proceso de impresión, son los procesos térmicos. Para que se dé la impresión de un material, el flujo de calor que llega al material debe ser lo suficiente como para que se funda, y la cantidad de material fundido que llegue al extrusor dependerá de este flujo de calor y de la velocidad de impresión que se elija. Cuanto mayor sea la temperatura, menor será la viscosidad, permitiendo así que el polímero fluya por el cabezal de impresión más fácilmente, y con una menor caída de presión. Las temperaturas mayores también suponen una mejor adhesión entre capas de material, y, por tanto, mejores propiedades mecánicas en la pieza final. Por otra parte, estas altas temperaturas pueden provocar la degradación del material, rompiendo las cadenas moleculares, por lo que se debilita la pieza acabada y queda residuo en el canal del extrusor por el que pasa el polímero.

Además, a mayores temperaturas la viscosidad del fundido será menor, favoreciendo el backflow.

1.1.4 Materiales y aplicaciones de la FDM

La investigación y desarrollo de la FDM está muy presente en la industria, para mejorar el proceso hasta el punto en que se puedan conseguir piezas acabadas. Una parte de esa investigación es el estudio de nuevos materiales, que tengan propiedades adecuadas para la impresión 3D y que tengan distintas utilidades. Esto se debe a que el número de materiales con los que se puede llevar a cabo este proceso es escaso. El desarrollo de polímeros ha seguido tradicionalmente un enfoque clásico, en el que se tiene en cuenta la síntesis, la estructura química, la reología y el procesado del material, para conseguir determinadas propiedades finales.

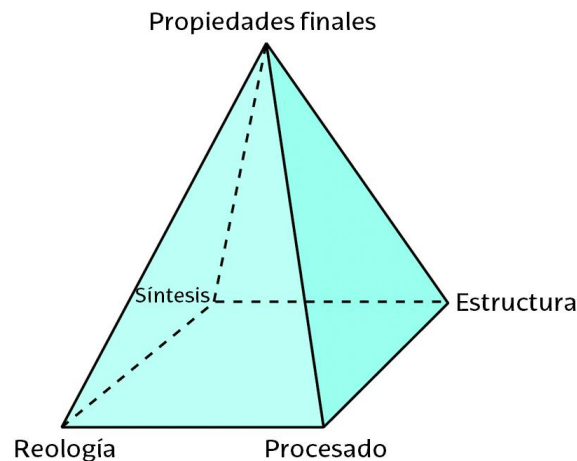


Figura 1.14: Parámetros característicos de los materiales [27]

Los procesos fisicoquímicos que imperan sobre la impresión de materiales están poco desarrollados. El estudio de estos procesos es más importante en materiales flexibles que en rígidos, ya que suponen un reto para la impresión 3D. Así, es necesario estudiar los procesos fisicoquímicos con materiales rígidos, que están más establecidos en la FDM.

Dos de los materiales más utilizados hasta ahora han sido el poliácido láctico (PLA) y el terpolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) [18]. Debido al alto uso de estos materiales, se utilizan como materiales de referencia en cuanto a propiedades reológicas y térmicas (importantes en el proceso de la fabricación aditiva). Del mismo modo, los materiales flexibles disponibles para FDM están basados en formulaciones concretas de poliuretanos termoplásticos (TPU).

1.2 Objetivo del proyecto

El objetivo general de este proyecto es determinar los parámetros clave que gobiernan los procesos de impresión 3D con filamento.

Para lograr este objetivo general se pueden definir los siguientes objetivos específicos:

- Caracterizar la estructura química de los materiales más utilizados actualmente en impresión 3D por filamento para identificar su estructura química y la presencia de aditivos.
- Analizar las propiedades térmicas y reológicas de estos materiales, importantes en los procesos de extrusión y adhesión de capas.
- Analizar las pautas de impresión de estos materiales (condiciones de impresión) para, posteriormente, relacionarla con las propiedades anteriormente estudiadas.

Para ello se ha estructurado la memoria en 3 capítulos, además de la introducción:

En el capítulo 2, se realiza como primer paso la caracterización de la estructura química de los materiales a estudiar, mediante distintas técnicas espectroscópicas. Después, se lleva a cabo la caracterización térmica de los materiales, para describir su comportamiento frente a la temperatura.

En el capítulo 3 se realiza el estudio de las propiedades reológicas de los materiales tanto en la extrusión como en la adhesión de capas. Tras esto, se habla de las condiciones a las que el proceso de impresión 3D se optimiza para estos materiales. Finalmente, se analiza la morfología de las piezas obtenidas por impresión 3D a

través de la microscopía electrónica de barrido, SEM, para relacionarla con las propiedades estudiadas anteriormente.

En el capítulo 4 se resumen las conclusiones generales extraídas de este trabajo.

Capítulo 2

En este capítulo se va a presentar la caracterización de los distintos materiales utilizados mediante diferentes técnicas espectroscópicas, térmicas y cromatográficas. De esta manera, se podrá relacionar la estructura de dichos materiales con las propiedades que se medirán en capítulos posteriores.

2.1 Técnicas instrumentales

La caracterización de los materiales a utilizar es importante a la hora de llevar a cabo una investigación, ya que de este modo se conoce su naturaleza, y por tanto sus propiedades y sus posibles utilidades. Así, se llevarán a cabo distintos análisis. Por una parte, el análisis estructural incluye las técnicas espectroscópicas, como FTIR y RMN. Gracias a este análisis se conseguirán las estructuras exactas de los polímeros a utilizar. Por otra parte, el análisis térmico dará una idea del comportamiento de los materiales con la temperatura. Se harán medidas de DSC, DMTA y TGA. Por último, se harán medidas cromatográficas (GPC), de manera que midamos el peso molecular de los polímeros. De esta manera conoceremos los materiales con los que se va a trabajar y el comportamiento que tendrán en distintas condiciones.

A continuación, se describe el funcionamiento de las técnicas a utilizar, además del modo de preparación de muestras y equipo utilizado:

- Espectroscopía de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier, FTIR: se emplea para identificar grupos funcionales presentes en las moléculas, ya que se basa en las vibraciones características de los mismos al interactuar con la radiación infrarroja [28]. En este caso se realizó un ensayo de reflectancia total atenuada (ATR), en el que se puede trabajar con muestras sólidas. Para realizar la medida se utilizó un espectrómetro Nicolet 8800, y en cada caso un disco obtenido por inyectora como muestra.

- Resonancia magnética nuclear (H y C), RMN: se emplea para determinar la estructura completa de moléculas, a través de transiciones de los núcleos de H y C. La técnica se basa en aplicar un campo magnético a las moléculas, normalmente en disolución. Así, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado β . Dependiendo del entorno de cada átomo, el valor de la transición cambiará, de manera que se puedan diferenciar dentro de la molécula [28].

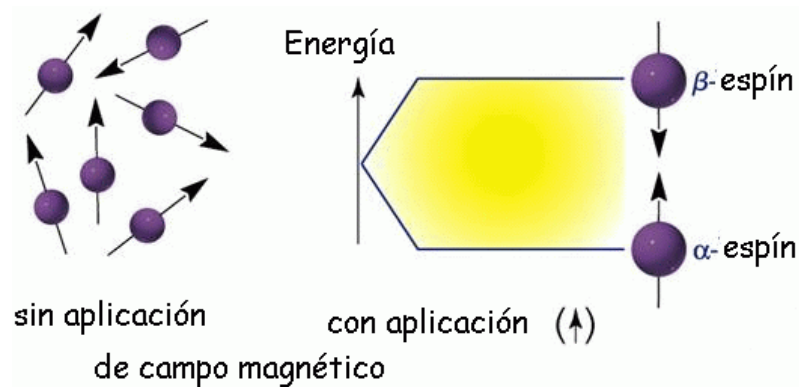


Figura 2. 1: Orientación de espines con campo magnético

Para preparar las muestras de RMN, se disuelven 20 mg de polímero en 0,75 ml de un buen disolvente deuterado. Con el fin de elegir un disolvente adecuado para cada material, se hicieron previamente pruebas de solubilidad en cloroformo y THF (que fueron los disolventes utilizados finalmente). Se utilizó un espectrómetro de resonancia magnética nuclear Bruker 400 MHz.

- Calorimetría diferencial de barrido, DSC: se emplea para detectar transiciones exotérmicas y endotérmicas de un material, midiendo el flujo de calor. Este ensayo es importante para materiales de impresión 3D, ya que se pueden ver bien las transiciones que sufren, la consolidación de estos al enfriarse, y demás características [29]. El ensayo se lleva a cabo calentando una muestra y una cápsula vacía como referencia a una misma velocidad, de manera que la temperatura es igual en todo momento en ambas cápsulas. La preparación de muestras en este caso consiste en encapsular




entre 7 y 8 g de polímero con cápsulas de aluminio. El equipo utilizado en este caso fue un Perkin Elmer DSC 8000.

- Análisis dinámico termomecánico, DMTA: se emplea para caracterizar materiales con comportamiento viscoelástico en estado sólido, midiendo la diferencia de fase entre la tensión aplicada y la deformación producida en el material. Este ensayo es importante para medir las propiedades termomecánicas de materiales a distintas temperaturas, y consiste en aplicar una deformación cíclica continuada a la muestra a estudiar. Se puede hacer en función de la temperatura a una frecuencia cíclica fija o en función de la frecuencia, a temperatura constante [30]. Para preparar la muestra se recorta un rectángulo del polímero, de tamaño adecuado para el equipo, que luego se fijará en el mismo. En este caso el equipo utilizado fue un Triton Tritec 2000 DMA.
- Análisis termogravimétrico, TGA: se emplea para medir la variación de la masa de una muestra cuando se somete a una variación de temperatura en atmósfera controlada. Esta variación ocurre por a la volatilización de moléculas pequeñas formadas a medida que la temperatura aumenta, debido a la rotura de moléculas mayores. Adicionalmente, se podrá medir la temperatura de degradación del material [29]. Las muestras de TGA consisten en colocar entre 5 y 10 mg de polímero en la balanza. En esta ocasión el equipo utilizado fue una TGA Q500.
- Cromatografía de permeación en gel, GPC: se emplea para determinar la distribución de pesos moleculares de polímeros disueltos, que se separan al pasar por una columna porosa, según el volumen hidrodinámico de los mismos [29]. El procedimiento para preparar las muestras consiste en disolver entre 5 y 6 mg de polímero en 5 ml de THF (grado de pureza de cromatografía).

2.2 Materiales

En la Tabla 2. 1 se recogen los materiales empleados, junto a su nombre comercial, su distribuidor y una foto de cada uno.

Tabla 2. 1: Materiales empleados

Material	Nombre	Distribuidor	Foto
PLA	PLA SF	Smart fil	
	PLA L650	Ercros	
	PLA Bio	Ercros	
ABS	ABS	Smart fil	
Flexibles	Kimi	MyMat	
	Foodie	MyMat	
	Azul	MyMat	
	Verde	Smartfil	

Estas 3 familias de polímeros se pueden clasificar en dos grandes grupos, desde el punto de vista de materiales para impresión 3D. Por una parte, el PLA y ABS son los materiales rígidos de referencia en el mundo de la impresión 3D. Por otra parte, los materiales flexibles son materiales relativamente nuevos y desconocidos, y no funcionan tan bien a la hora de imprimir, por lo que es interesante conocer sus propiedades y estructura, para conseguir una buena impresión.

2.3 Caracterización

2.3.1 Caracterización estructural

La caracterización estructural se realiza para verificar la estructura de los materiales y la presencia de aditivos. Tiene más relevancia para el caso de los materiales flexibles, cuya estructura es desconocida. Se explicará la asignación de bandas de cada material, primero para los espectros de FTIR, y después para los de RMN (^1H y ^{13}C).

En un análisis de disolución/precipitación previo se descartó la presencia de aditivos, como plastificantes o ayudantes de procesado, por lo que los polímeros se analizaron directamente.

Poliácido láctico, PLA

El primer polímero a analizar será el poliácido láctico, poliéster que proviene del ácido láctico, que tiene la siguiente estructura:

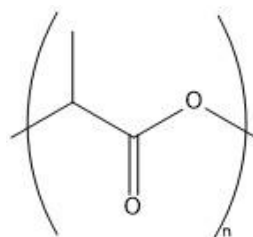
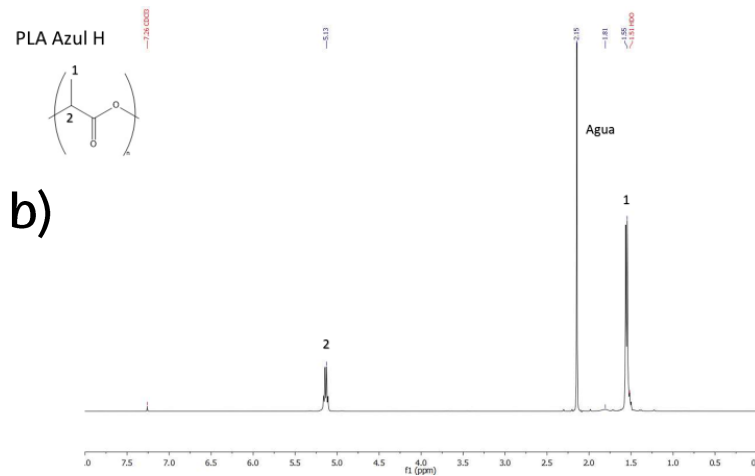
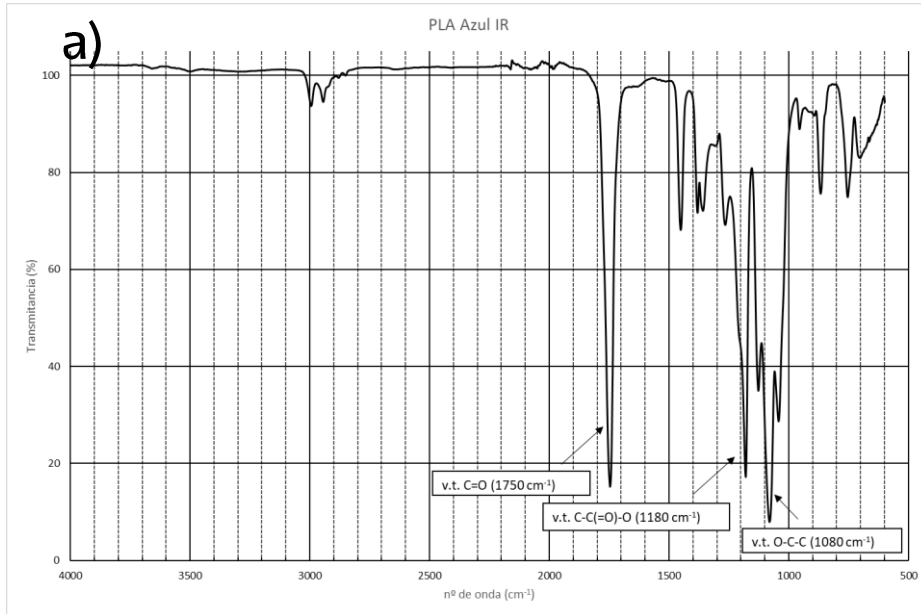


Figura 2.2: Estructura del PLA

Se muestran en la Figura 2. 3 los espectros de FTIR, RMN (^1H) y RMN (^{13}C) del PLA azul (SF) como representativos de todos los PLAs. Los espectros de los demás PLAs se encuentran en el anexo.



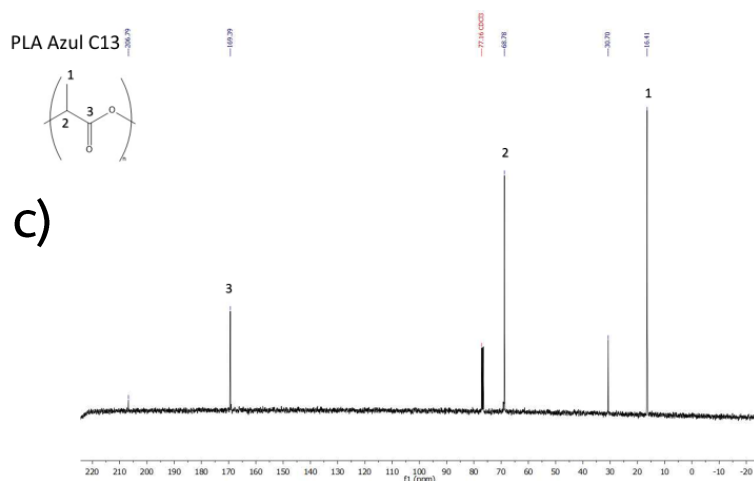


Figura 2.3: Espectros PLASF, a) FTIR, b) RMN ¹H, c) RMN ¹³C

La Figura 2. 3a muestra el FTIR de este material. Las bandas más representativas son la banda de vibración del carbonilo (1750 cm^{-1}), la banda de vibración de la parte del ácido (1180 cm^{-1}) y la banda de vibración de la parte del alcohol (1080 cm^{-1}). Teniendo en cuenta estas tres bandas, se confirma que se trata de un poliéster.

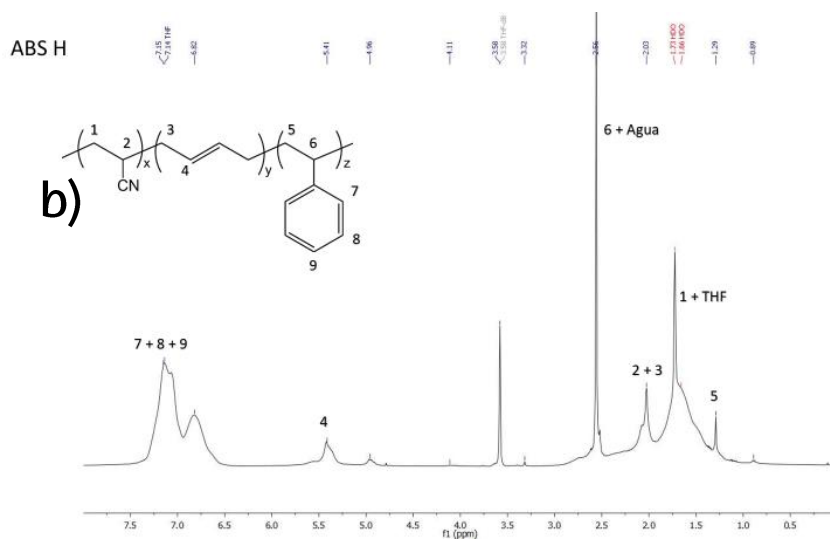
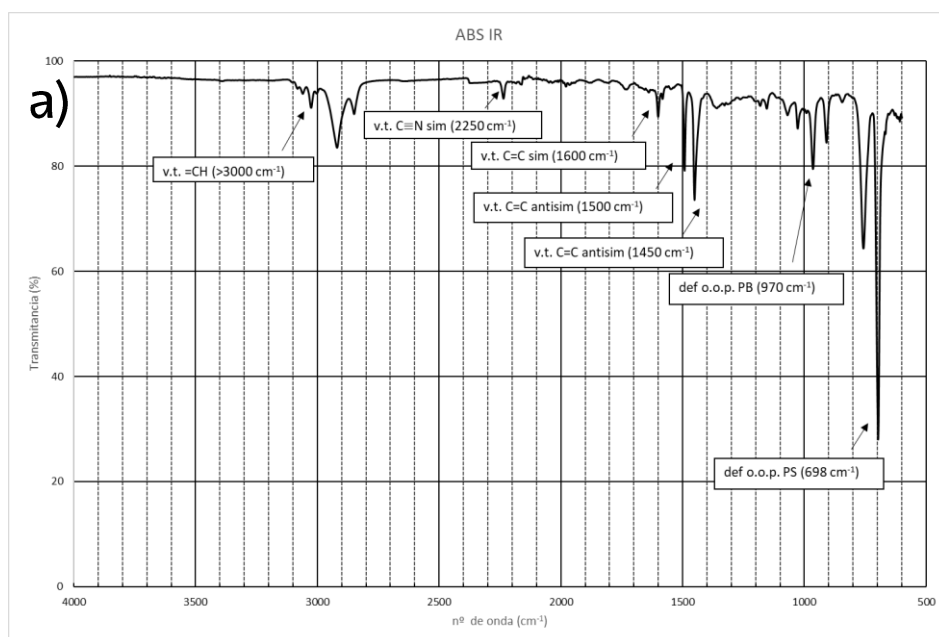
El RMN de protón (Figura 2. 3b) permite asignar cada señal a los protones de la molécula. En este caso, la línea de 1.6 ppm se relaciona con los protones del metilo lateral, mientras que la de 5.1 ppm corresponde al protón del carbono terciario.

Por otra parte, el RMN de carbono (Figura 2. 3c) permite identificar los C de la molécula. La señal de 16.4 ppm se corresponde al carbono del metilo lateral. Por otra parte, la señal de 69.8 ppm está ligada al carbono terciario, y la de 169.4 ppm aparece por el carbono del grupo carbonilo.

Gracias a la asignación de los protones, se confirma que el polímero tiene la estructura presentada antes. También cabe recordar que el PLA Bio y el PLA SF tienen una estructura similar a la confirmada.

Acrilonitrilo butadieno estireno, ABS

Se muestran en la Figura 2. 4 los espectros de FTIR y RMN del ABS.



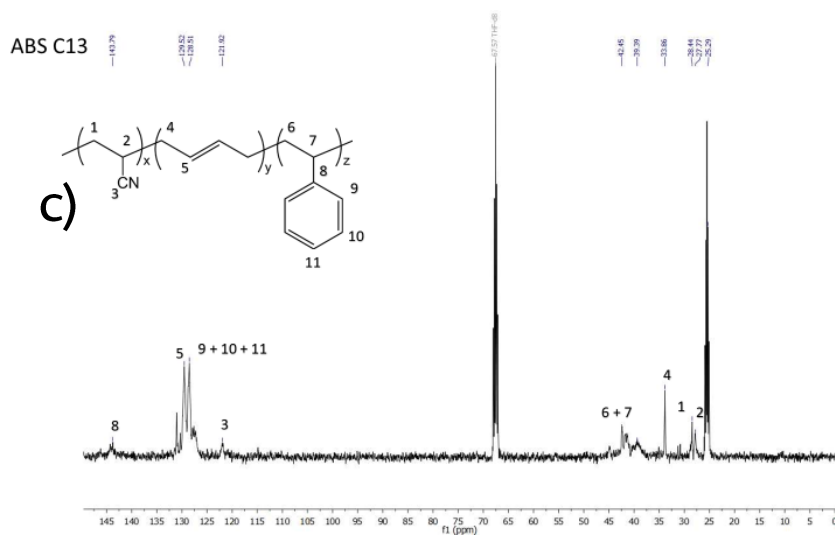


Figura 2.4: Espectros ABS, a) FTIR, b) RMN ^1H , c) RMN ^{13}C

El espectro de FTIR (Figura 2.4a) muestra la banda de 2250 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de un grupo nitrilo. También se encuentran bandas de tensión de los protones de dobles enlaces a números de onda altos. Aparecen también dos bandas de deformación fuera del plano a 698 (de anillos aromáticos) y 970 cm^{-1} (de polibutadienos). Por último, se observan las bandas de tensión de los dobles enlaces del estireno, tanto simétrica como antisimétricas, a 1600 , 1500 y 1450 cm^{-1} . Gracias al espectro de FTIR se puede confirmar la presencia del nitrilo, y se puede intuir la presencia del estireno y del butadieno.

En cuanto a la Figura 2.4b, el espectro del RMN de protón, nos ofrece una idea de la estructura que tiene el material, ya que se encuentran varias señales por cada comonomero. Por parte del acrilonitrilo, se generan dos líneas, una por parte de los protones del carbono en β al grupo nitrilo (1.7 ppm), que converge con la del disolvente, y otra señal por parte del protón en α al grupo nitrilo (2.0 ppm), que converge con la primera línea generada por el butadieno. La segunda señal que aparece debido al butadieno aparece a 5.4 ppm , y aparece en una posición más alta debido a que se encuentra en el doble enlace. Por último, el estireno provoca varias señales distintas. La de menor desplazamiento se encuentra a 1.3 ppm y corresponde a los protones más alejados del anillo aromático. El protón unido al anillo, en cambio, aparece a 2.6 ppm , junto a la señal del agua. Finalmente, las señales de los protones aromáticos aparecen como una sola señal a 7.2 ppm . En

este espectro se diferencian el estireno y el butadieno, pero el grupo nitrilo no aparece, ya que no posee protones.

El espectro de RMN de C (Figura 2. 4c), se utilizará como ayuda para confirmar lo observado en el RMN de H. Primero se ven las dos señales de los carbonos unidos a los protones del acrilonitrilo, a 28.4 y 27.8 ppm. El carbono del grupo nitrilo por otra parte, tiene su línea a 121.9 ppm, muy desplazada debido a que el nitrógeno apantalla poco al C. Cerca de esta se encuentra la correspondiente al C del doble enlace del butadieno, a 129.5 ppm, y la señal del C en α al doble enlace aparece a 33.9 ppm. Por parte del estireno, los C alifáticos aparecen como una sola señal a 42.4 ppm, mientras que los C aromáticos aparecen a desplazamientos más altos, a 143.8 ppm el C unido a la cadena principal, y alrededor de 128 ppm los demás. El grupo nitrilo se distingue ahora, aunque en poca cantidad, como sugiere el espectro de FTIR.

Así, se confirma la siguiente estructura con los 3 comonómeros (acrilonitrilo, butadieno y estireno), gracias a las señales de los espectros:

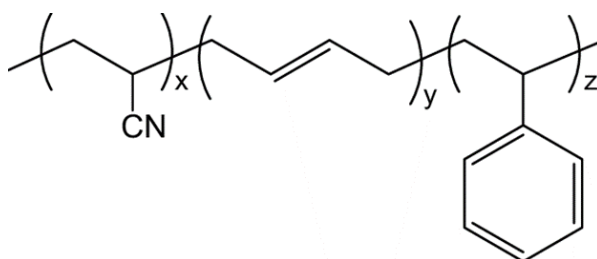
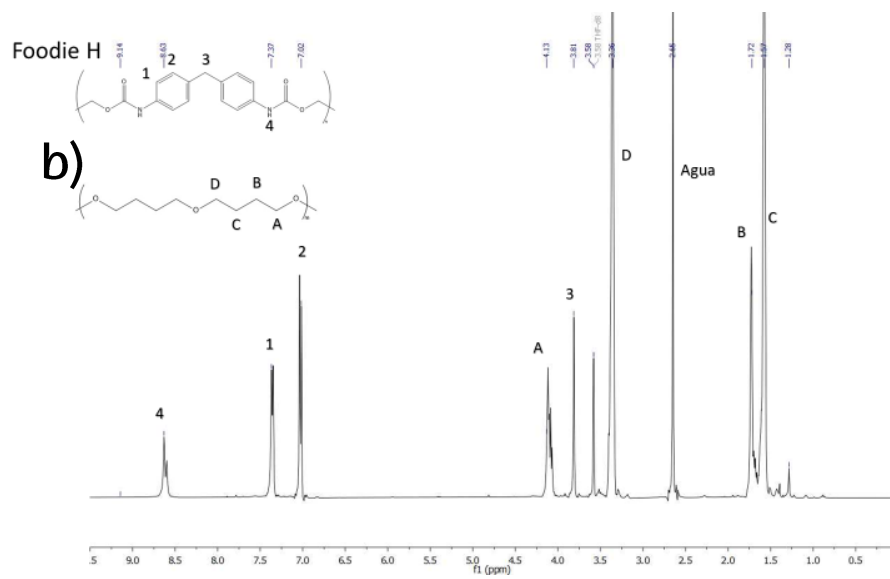
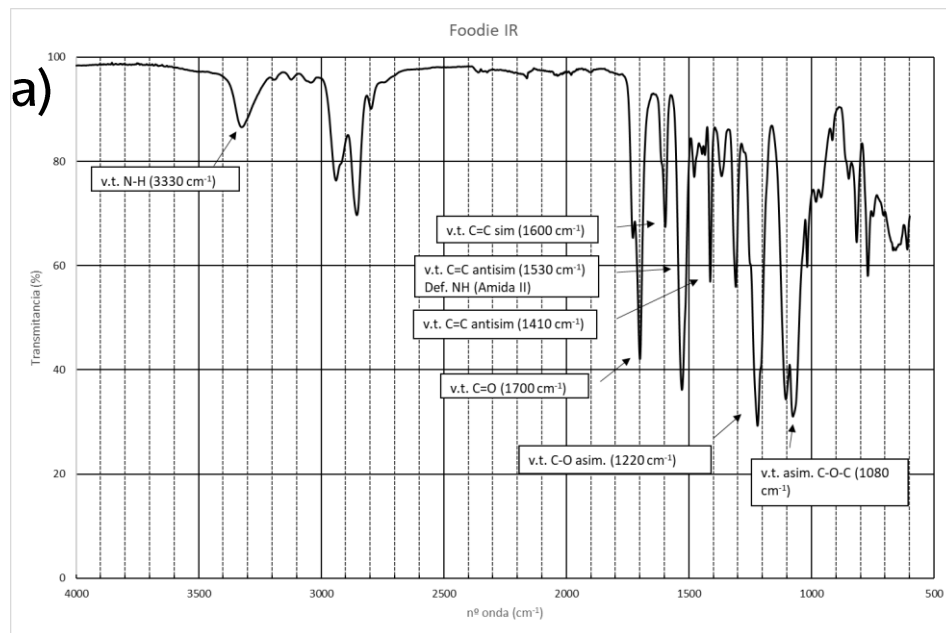


Figura 2.5: Estructura del ABS

Flexibles

La caracterización de los materiales flexibles cobra más importancia ya que se desconoce su estructura y naturaleza.

Los análisis de FTIR nos han permitido determinar que los materiales pertenecen a dos familias diferentes, siendo, por una parte, el material Foodie y el azul similares, y, por otra parte, el Kimi y el verde. Por ello, se analizará uno de cada familia, por separado. En primer lugar, se estudiarán los espectros del Foodie.



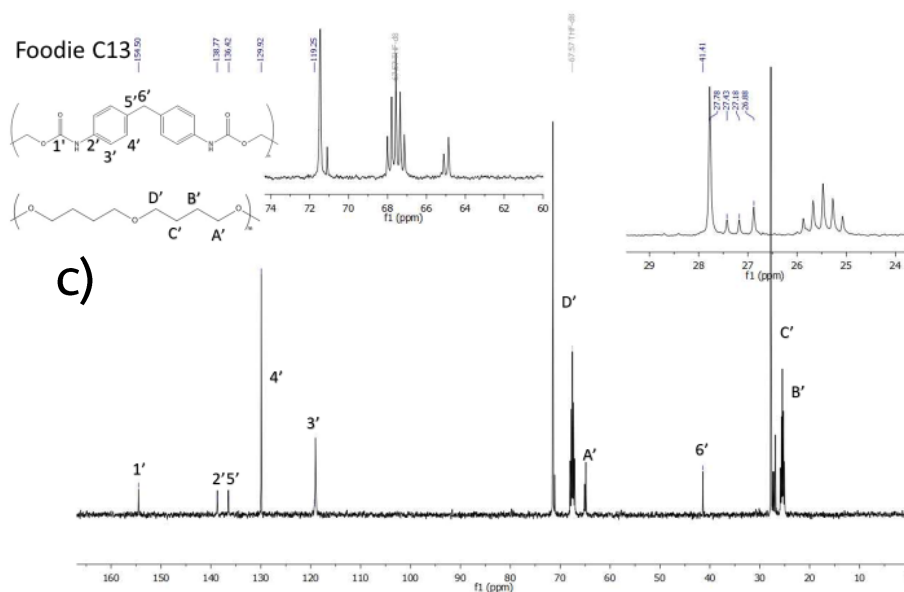


Figura 2.6: Espectros Foodie, a) FTIR, b) RMN ^1H , c) RMN ^{13}C

La Figura 2.6a muestra el espectro de FTIR del Foodie. Presenta a números de onda bajas bandas correspondientes a un poliéter (1080 y 1220 cm^{-1}). Presenta también bandas de tensión de amina a 3330 cm^{-1} y bandas de tensión del anillo aromático a 1600 , 1530 y 1410 cm^{-1} . Es importante recalcar que la banda del carbonilo está desdoblada (a pesar de haber un único carbonilo del uretano) porque este puede estar libre o asociado por puentes de hidrógeno.

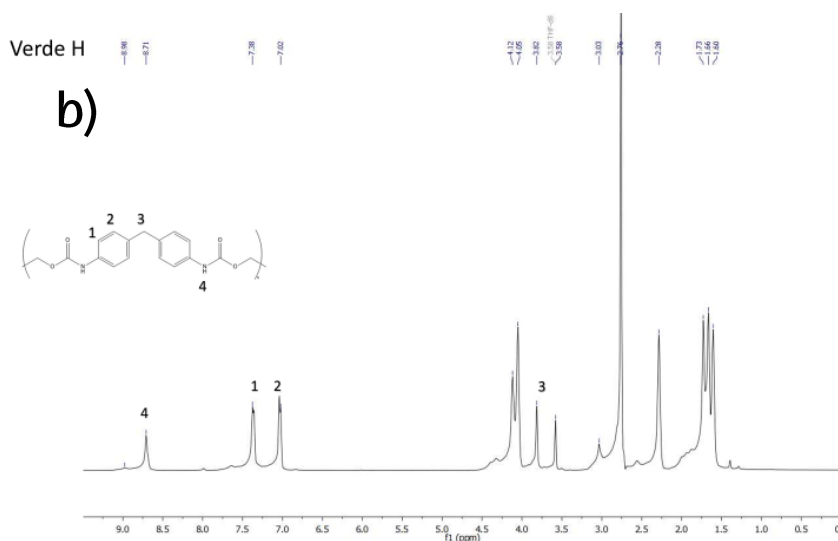
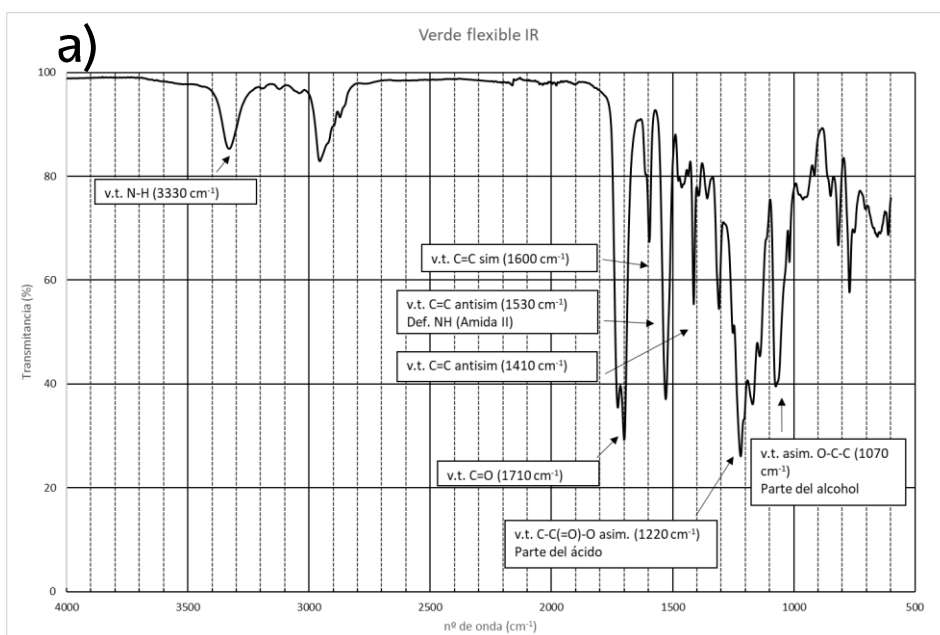
La Figura 2.6b corresponde al espectro de RMN de H de este polímero. Por una parte, vemos dos líneas a 7.4 y 7.0 ppm , correspondientes al anillo aromático, cerca de la señal de la amina, que aparece a 8.6 ppm . A 3.8 ppm encontramos la línea correspondiente a los protones del metileno, que se encuentra al lado de la primera señal del segmento flexible, la de los protones del C adyacente al O. Los demás protones del segmento flexible se encuentran repartidos desde 3.4 hasta 1.7 ppm .

El espectro de RMN de C (Figura 2.6c) es útil para hacerse una idea de la estructura de estos materiales, además de confirmar algunas señales que aparecían en el espectro de H. Por un lado, desde 25 a 28 ppm encontramos las líneas correspondientes a los carbonos más alejados de los O del éter, mientras que desde 65 a 72 ppm se encuentran las señales de los C más próximos al oxígeno. Las líneas de los carbonos del segmento rígido salen por lo general a ppm altas, salvo por el C del metileno, que aparece a 41.4 ppm . Las señales correspondientes a los C del

anillo aparecen entre 119.2 y 138.8 ppm, y finalmente, a 154.5 ppm, aparece la del C del carbonilo.

Gracias a estos tres espectros, se confirma que este polímero se trata de un poliuretano en base de diisocianato de difenil metano (MDI) y tetrametilenglicol.

Tras deducir la estructura del Foodie, se estudiarán los espectros del Verde.



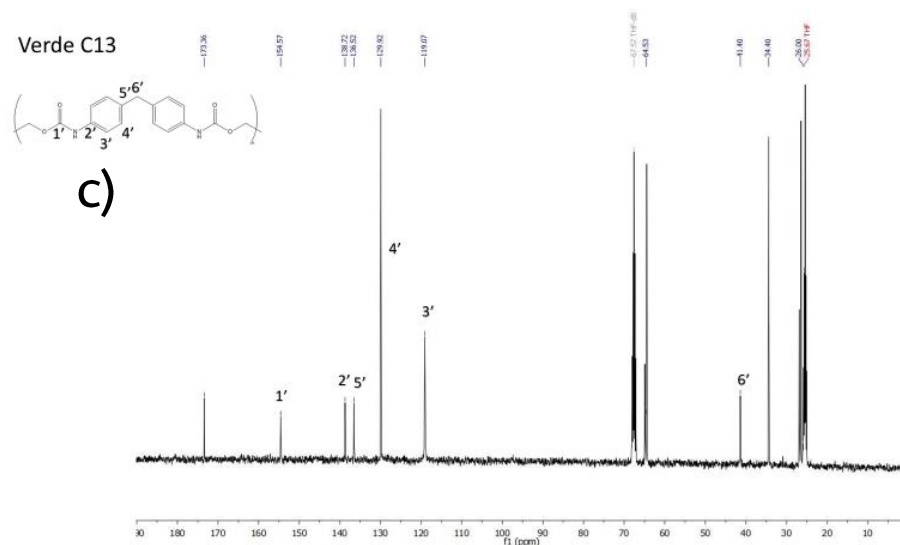


Figura 2. 7: Espectros Verde, a) FTIR, b) RMN ^1H , c) RMN ^{13}C

La Figura 2. 7a muestra el espectro de FTIR del verde. Presenta a números de onda bajas bandas correspondientes a un poliéster (1070 y 1220 cm^{-1}). Presenta también bandas de tensión de amina a 3330 cm^{-1} y bandas de tensión del anillo aromático a 1600 , 1530 y 1410 cm^{-1} . En este caso, la banda del carbonilo es diferente a la del Foodie, porque se cuenta con dos carbonilos intensos, el del uretano y el del segmento flexible, lo que hace sospechar de un poliuretano en base a poliéster.

La Figura 2. 7b corresponde al espectro de RMN de H. Por una parte, vemos dos líneas a 7.4 y 7.0 ppm , correspondientes al anillo aromático, cerca de la señal de la amina, que aparece a 8.7 ppm . A 4.0 ppm encontramos la línea correspondiente a los protones del metileno. Estas líneas corresponden a los protones del MDI.

El espectro de RMN de C (Figura 2. 7c) es útil para hacerse una idea de la estructura de estos materiales, además de confirmar algunas señales que aparecían en el espectro de H. Las líneas de los carbonos del segmento rígido salen por lo general a ppm altas, salvo por el C del metileno, que aparece a 41.4 ppm . Las señales correspondientes a los C del anillo aparecen entre 119.0 y 138.7 ppm , y finalmente, a 154.6 ppm , aparece la del C del carbonilo.

Dada la dificultad de la asignación de bandas del segmento flexible de este último polímero, se decidió hacer una correlación protón carbono HSQC para deducir su estructura (Figura 2. 8).

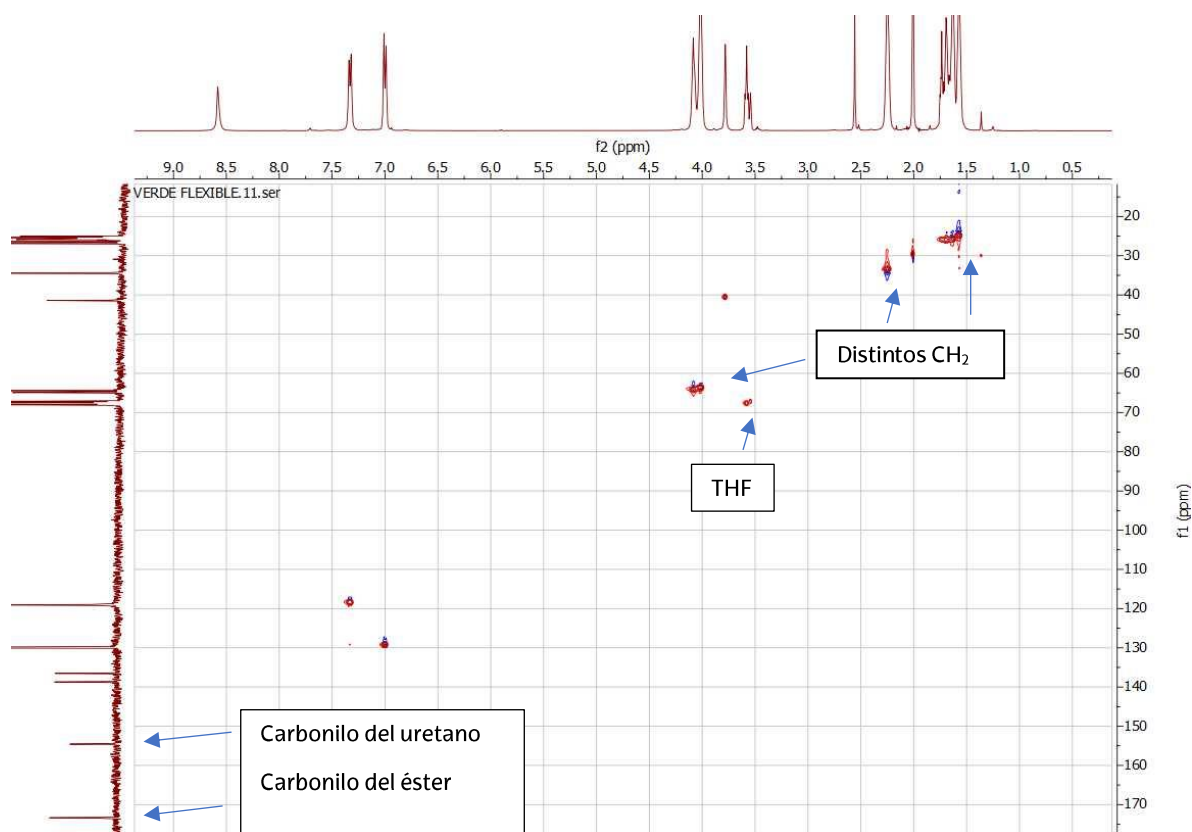


Figura 2. 8: Correlación HSQC Verde

Gracias a la correlación protón carbono, se llegó a la conclusión de que en la estructura había 3 grupos de metilenos distintos, y gracias a la integración de las señales se llegó a la conclusión de que se trataba de una cadena de 5 metilenos. Además, dos de las señales que aparecen a mayores desplazamientos corresponden a los dos carbonilos distintos de la molécula, el perteneciente al uretano y el que pertenece al éster.

Gracias a estos espectros, se confirma que este polímero se trata de un poliuretano en base de MDI, basado en policaprolactona.

Con ello se llegó a la conclusión de que las estructuras de los polímeros eran las siguientes:

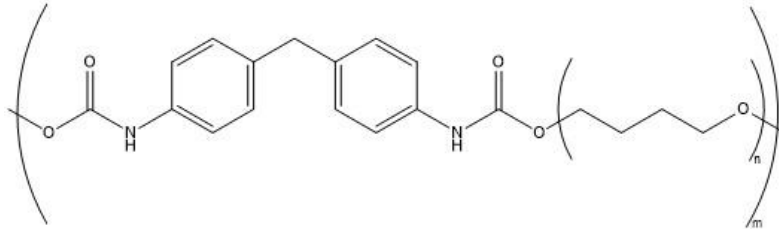


Figura 2.9: Estructura química del Foodie, poliuretano basado en MDI con base poliéter

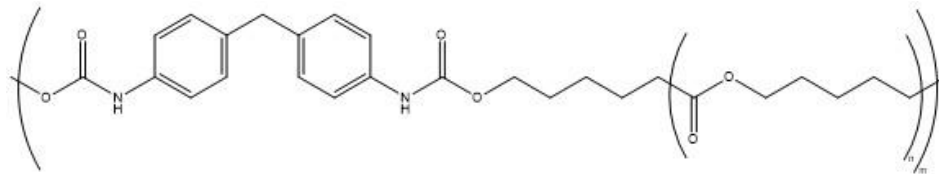


Figura 2.10: Estructura química del Verde, poliuretano basado en MDI con base poliéster

2.3.2 Caracterización térmica

Una de las características más importantes de los materiales para impresión 3D son las propiedades térmicas, ya que los procesos de flujo y consolidación de los materiales están estrechamente relacionados con ellas. La caracterización térmica y dinámomecánica de estos materiales se llevó a cabo mediante DSC y DMTA, y separarán en rígidos y en flexibles.

Primero, se llevaron a cabo ensayos de DMTA, para determinar las propiedades termomecánicas de los materiales a diferentes temperaturas. En la siguiente figura se representan los valores de E' (módulo de almacenamiento) de cuatro materiales (ABS, PLA Bio, Foodie y Kimi) frente a la temperatura.

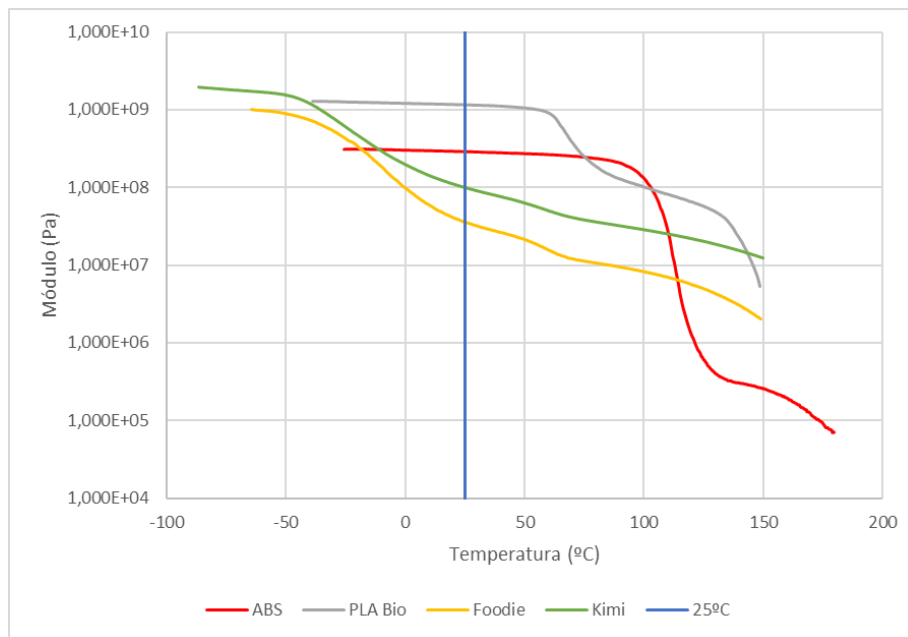


Figura 2. 11: Termogramas de DMTA (Módulo). La línea azul marca la diferencia de módulos a 25°C

En la Figura 2. 11 se puede observar que a temperatura ambiente todos tienen un módulo distinto, y cabe destacar que los flexibles también tienen un módulo distinto entre ellos, aunque tienen una estructura similar.

En las distintas representaciones se pueden apreciar varios plateaus y transiciones. El primer plateau corresponde a la zona vítrea del material, en la que la movilidad de las cadenas está impedida (por lo que tiene un módulo alto). Tras esto encontramos la transición vítrea (primera transición), en la que comienza a permitirse la movilidad molecular, de manera que un mismo esfuerzo provoca una deformación mayor que en el caso anterior. El siguiente plateau corresponde a la zona elástica, y es en la que se producen enmarañamientos entre las cadenas. Finalmente, el material llega a la zona de fluencia, en la que la movilidad del material es muy alta y se da el flujo del mismo [31].

Se ve cómo el módulo es menor a temperatura ambiente en los flexibles, por lo que serán los materiales menos rígidos, hecho que tendrá importancia en la impresión 3D.

Otro parámetro que ofrece el análisis de DMTA es la tangente de delta ($\tan \delta$) o tangente de pérdidas, que es el cociente entre E'' y E' , y ofrece una idea del comportamiento del material (elástico o viscoso). Además, al representar $\tan \delta$

frente a la temperatura, conseguiremos la T_g del material, siendo esta el máximo de la representación [31]. Igual que en el caso de los termogramas de DSC, se separarán por materiales rígidos y flexibles. Se empezará por los primeros (Figura 2. 12).

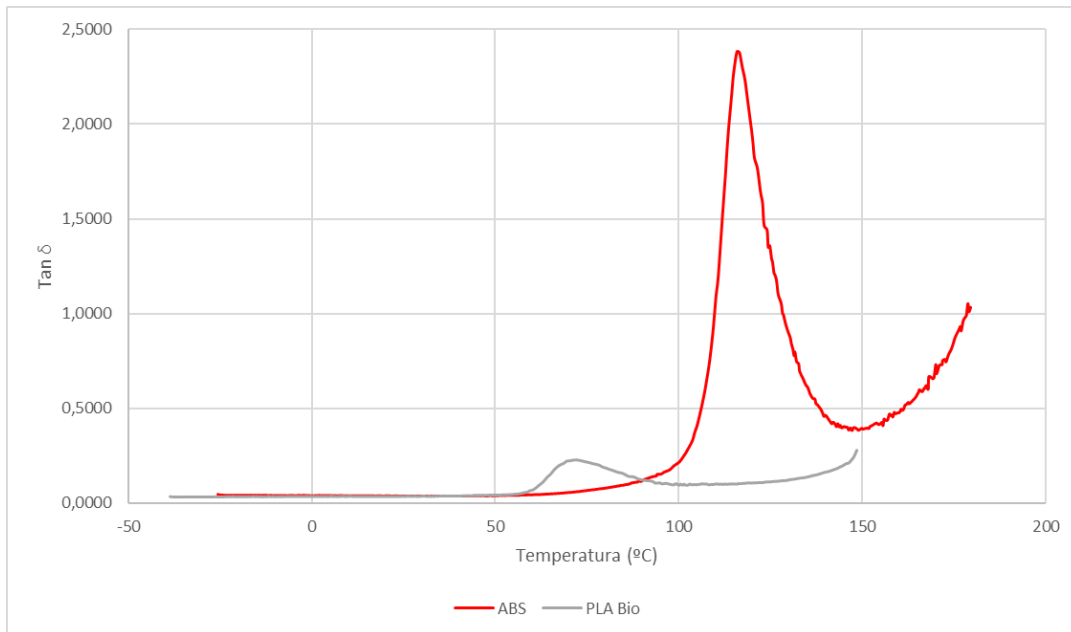


Figura 2. 12: Termogramas de DMTA de polímeros rígidos (Tan delta)

Por una parte, el máximo del ABS toma un valor de $\tan \delta$ mayor que el del PLA, debido a que es totalmente amorfo, a diferencia del PLA, que es semicristalino. Por otra parte, el ABS y el PLA Bio muestran un único máximo, debido a la presencia de una sola parte amorfa.

En la Figura 2. 13 se muestra la representación de $\tan \delta$ de los materiales flexibles:

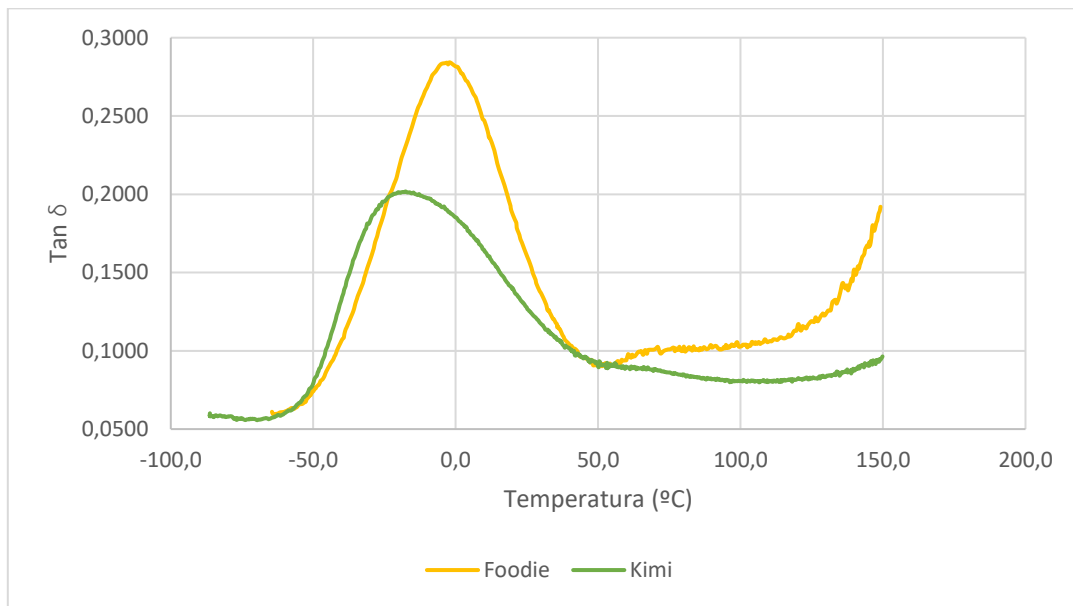


Figura 2. 13: Termograma de DMTA de polímeros flexibles (Tan delta)

En el caso de los flexibles, a diferencia de los rígidos, se observan dos máximos, debido a que los flexibles muestran dos partes amorfas distintas, una correspondiente al MDI (segmento rígido) y otra correspondiente al poliéster o al poliéster (segmento flexible). En el Foodie las transiciones son más claras, lo que indica que este material está más separado en fases que el Kimi.

Asimismo, se realizaron los termogramas de DSC de uno de los PLAs y del ABS, que se representan en la Figura 2. 14. A cada uno se le realizaron dos barridos de calentamiento.

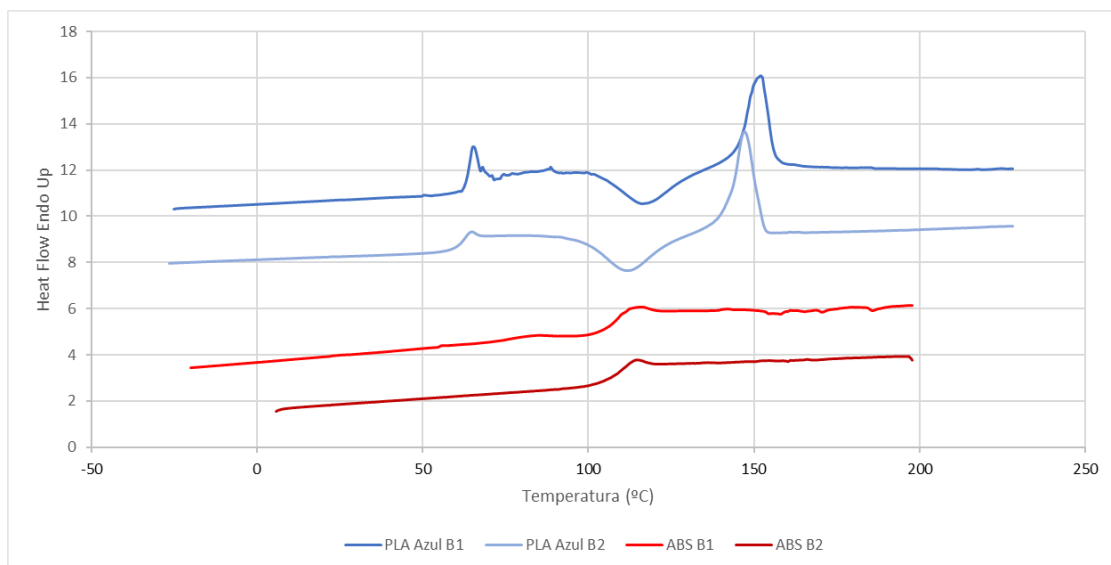


Figura 2. 14: Termogramas de DSC comparativo (PLA SF y ABS)

Se puede ver que el PLA es semicristalino, ya que presenta T_g (primer aumento del Heat Flow), cristalización fría (disminución del Heat Flow) y fusión (máximo de la gráfica). El ABS, en cambio, es amorfo, porque solo presenta una T_g .

El efecto de la cristalinidad es especialmente importante en el PLA, porque se han de encontrar las condiciones óptimas de impresión, para tener un buen flujo de impresión por encima de la T_m , y una buena consolidación y adhesión entre capas en la pieza final. Por ello se van a comparar los DSCs de dos de los PLAs comerciales, el azul y el L650.

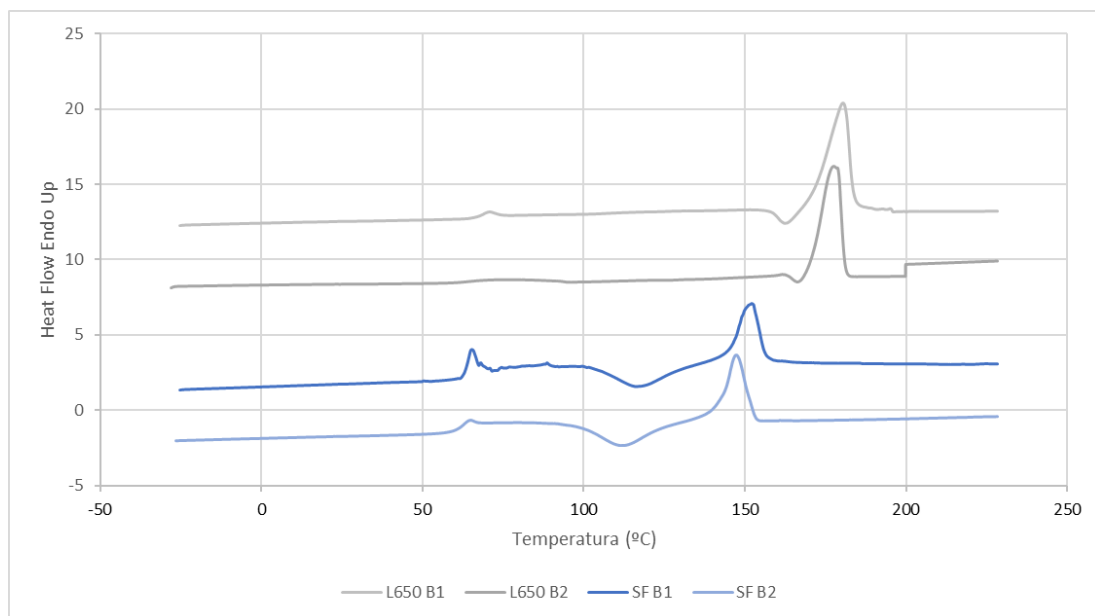


Figura 2. 15: Termograma de DSC comparativo (PLAs)

Como se puede observar en la Figura 2. 15, hay diferencias significativas entre los dos materiales. Por una parte, el PLA Azul (SF) presenta cristalización fría antes de llegar a la temperatura de fusión, mientras que el PLA L650 no. Además, la fusión de este último ocurre a una temperatura mayor que en el SF.

A continuación, se presentan los termogramas de DSC de un material de cada familia de los flexibles:

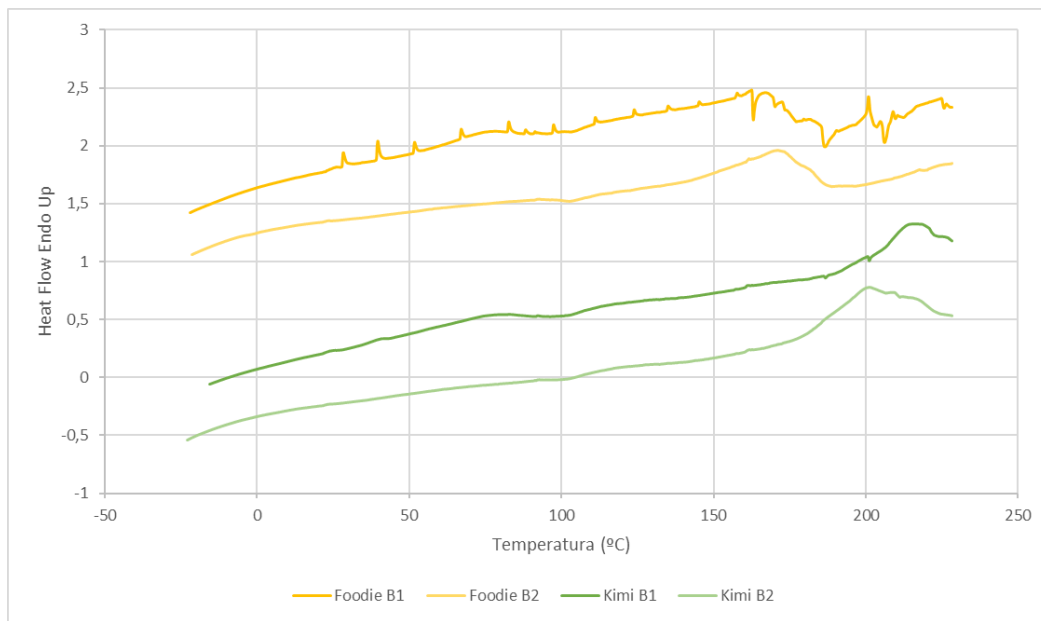


Figura 2. 16: Termograma de DCS comparativo (Flexibles)

Los flexibles también son semicristalinos, pero tienen una fusión mucho menos intensa, ya que solo cristaliza el segmento flexible.

Para finalizar la caracterización térmica, se hicieron análisis de TGA con cada material (secados durante 24 horas a 70°C), ya que la degradación delimita la temperatura más alta a la que teóricamente se podría imprimir en 3D.

El criterio utilizado para definir el comienzo de la degradación de los polímeros fue la T 5%. La T 5% es la temperatura a la que la masa original de la muestra se reduce hasta un 95% (pierde un 5%). Con estos datos se puede afirmar que el rango de procesamiento es adecuado, ya que las temperaturas de degradación están alejadas del mismo.

Así, se construyeron gráficas de las que se consiguieron las siguientes temperaturas de degradación:

Tabla 2.2: Temperaturas de degradación

Material	T 5% (°C)	Rango procesado
PLA L650	331	200-220 °C
PLA Bio	325	200-220 °C
ABS	381	230-250 °C
Kimi	302	220-235 °C
Foodie	295	220-235 °C
Azul flexible	289	220-235 °C
Verde	297	220-235 °C

Para completar el análisis de los polímeros se realizaron medidas de GPC, con el fin de conseguir la distribución de pesos moleculares de los distintos polímeros. El análisis se realizó para todos los polímeros disueltos, excepto para el PLA L650, que no se solubilizó. Los datos de pesos moleculares e índices de polidispersidad se recogen en la Tabla 2. 3.

2.4 Resumen de los materiales

El análisis nos ha permitido llegar a las siguientes conclusiones de los diferentes materiales:

- Ningún material presentaba aditivos en grandes cantidades, por lo que sus propiedades están determinadas por la estructura de las cadenas poliméricas.
- Los materiales designados como PLA se corresponden al poliácido láctico, como se ha podido comprobar en la caracterización estructural. Por una parte, a temperatura ambiente tiene el mayor módulo, lo que quiere decir que no ha empezado a fluir, y, por tanto, que es rígido. Además, los diferentes PLAs son distintos en cuanto a cristalización, tanto a los otros materiales como entre ellos mismos, ya que presentan distintos tipos de cristalización y temperaturas de fusión.

- Gracias a la caracterización espectroscópica se confirmó la presencia del terpolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno. Este material es en cuanto a estructura cristalina el más distinto a los demás, ya que es el único material amorfo (no presenta ninguna T_m), lo que se observa en el termograma de DMTA.
- La caracterización molecular de los flexibles fue decisiva para descubrir la estructura de estos materiales. Se llegó a la conclusión de que se trataba de dos familias de materiales, ambos poliuretanos en base de MDI, pero uno basado en poliéter y el otro en poliéster. También se logró determinar que tienen estructura semicristalina, con capacidad de cristalizar menor que los otros materiales, porque presentaban T_g y T_m menos intensas. Además, se confirmó la existencia de una estructura multifásica (separación de fases) en el material, correspondientes a los segmentos flexible y rígido del mismo.

Para finalizar el resumen de los materiales se adjunta una tabla con las propiedades más significativas de cada experimento:

Tabla 2.3: Resumen de propiedades. *Valores de T_m tomados del segundo barrido de DSC

Material	DSC		GPC			DMTA		TGA
	T_g (°C)	T_m (°C)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	I.P.	T_g (°C)	K (Pa)	T 5% (°C)
PLA Azul	63	152	75762	173994	2.3	-	-	-
PLA L650	66	180	-	-	-	-	-	341
PLA Bio	-	-	73555	156052	2.1	72	$1,20 \times 10^9$	341
ABS	108	-	42630	110565	2.6	116	$2,90 \times 10^8$	401
Kimi	-	214				-18	$1,00 \times 10^8$	311
Foodie	64	108 (2B*)	42241	95156	2.2	-3	$3,60 \times 10^7$	299
Azul	69	170 (2B)	39766	89984	2.3	-3	$5,40 \times 10^7$	290
Verde	-	-	45119	131401	2.9	1	$7,80 \times 10^7$	302

Capítulo 3

Las propiedades reológicas de los materiales son una de las características clave en la impresión 3D, ya que en este proceso el material se extrude y después se da una adhesión entre capas. Ambos procesos están gobernados por las características reológicas de los materiales. Por una parte, uno de los parámetros más importantes de la extrusión es la viscosidad, y, por otra parte, la adhesión de capas con la que se construye la pieza final se rige por la viscoelasticidad.

Por estos motivos, en este capítulo se lleva a cabo la caracterización reológica de materiales comerciales que se sabe que funcionan y su interrelación con los parámetros de impresión en 3D. Esta caracterización se centra tanto en las propiedades de flujo como en las propiedades viscoelásticas de los materiales.

3.1 Experimental

Para estudiar este comportamiento viscoelástico de los materiales, se ha utilizado un reómetro rotacional de platos paralelos AR-G2 (TA Instruments). Este reómetro se muestra en la Figura 3. 1.



Figura 3. 1: Reómetro AR-G2 [32]

Para caracterizar la viscosidad de los materiales se realizaron ensayos oscilatorios, aplicando una deformación del 1% y utilizando la regla de Cox-Merz [30]. Esta regla permite estimar los valores de viscosidad en flujo mediante ensayos oscilatorios. Así, se representa la viscosidad compleja ($|\eta^*|$) vs frecuencia angular (rad/s), que equivale a viscosidad (η) vs velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) del flujo. La viscosidad compleja se calcula utilizando los valores de G' y G'' , que son el módulo de almacenamiento (o módulo elástico) y el módulo de pérdidas (o módulo viscoso). Esta viscosidad se calcula utilizando la Ecuación (1).

$$|\eta^*| = \sqrt{\left(\frac{G''}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{G'}{\omega}\right)^2} \quad (1)$$

Se eligieron las medidas oscilatorias frente a medidas de reometría capilar debido a que los materiales utilizados presentan viscosidades muy bajas a altas temperaturas. Estas bajas viscosidades provocan problemas en la alimentación del equipo, además de que se encuentran muy al límite del intervalo de detección de los transductores de presión disponibles.

Además de las medidas de viscosidad, se midió también la capacidad de adhesión del polímero fundido, utilizando dos criterios. El primer criterio a seguir fue el hecho de que a $G'' > G'$ el material se encuentra en la región de flujo, con movilidad y capacidad de unión de las capas. El segundo criterio a seguir fue el criterio de Dahlquist, que indica que, para darse una rápida adhesión, el módulo G' debe estar por debajo de $3 \cdot 10^5$ Pa [33]. Por tanto, si los materiales cumplen ambos criterios en fundido, se dará una correcta adhesión entre las diferentes capas. Para medir estos parámetros, se realizaron barridos de disminución de temperatura, manteniendo la frecuencia y el esfuerzo constantes.

Para utilizar el reómetro rotacional se requieren muestras de una geometría adecuada (discos de 25 mm x 1 mm). Para conseguir estas muestras se utilizó una mini inyectora, modelo HAAKE Minijet II, de la casa Thermo Scientific, en las siguientes condiciones:

Tabla 3.1: Condiciones de inyección de probetas

Material	Secado (24 horas, 70 °C)	Presión (bar)	Tiempo de presión (s)	Post presión (bar)	Tiempo de post presión (s)	T ^a inyección (°C)	T ^a molde (°C)
PLA SF	SÍ	800	5	200	15	220	30
PLA L650	SÍ	800	5	200	15	220	30
PLA Bio	SÍ	800	5	200	15	220	30
ABS	NO	800	5	200	10	230	30
Kimi	NO	800	5	200	10	225	30
Foodie	NO	800	5	200	10	225	30
Azul	NO	800	5	200	10	225	30
Verde	NO	800	5	200	10	225	30

Los PLAs tienen un tiempo de post presión de 15 segundos debido a su tiempo de cristalización.

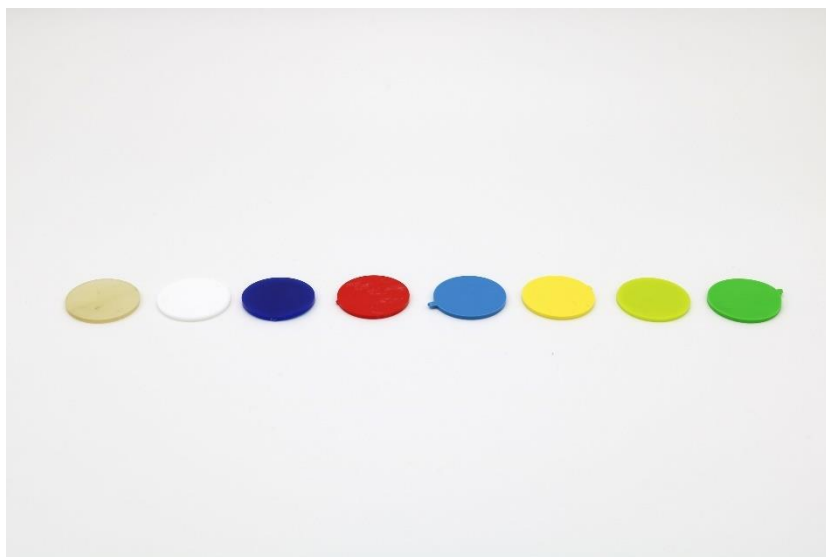


Figura 3.2: Probetas obtenidas por inyección

3. 2 Extrusión de filamento: propiedades de flujo

La extrusión del filamento de polímero en la impresión 3D es uno de los principales pasos que conforman este proceso, en el que ocurre la fusión y extrusión del material.

El estudio del comportamiento de los materiales en la boquilla de extrusión es importante, de manera que se encuentren las condiciones ideales en las que no se den errores como el flujo de retorno (annular backflow), y el pandeo del filamento (buckling) [18]. En la Figura 3. 3 se representan estos dos errores.

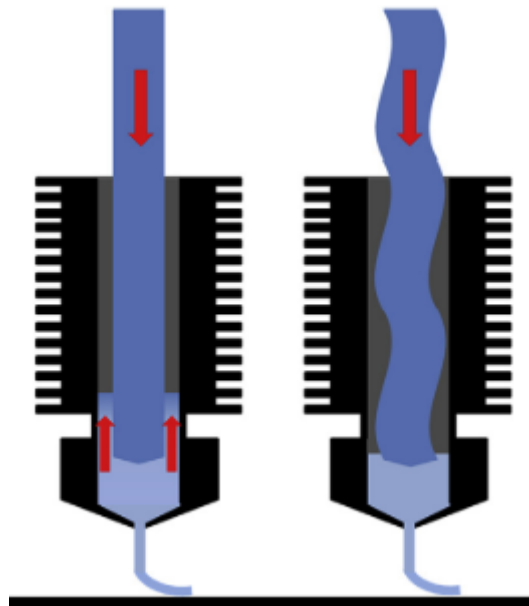


Figura 3. 3: Errores típicos del cabezal de extrusión. A la izquierda, el flujo de retorno y a la derecha, el pandeo [18]

El pandeo del filamento consiste en la formación de una curvatura en el filamento, que se produce porque la presión aplicada por los rodillos es superior a la tensión crítica de pandeo del material [19]. Generalmente, el pandeo no se da en materiales rígidos como el PLA o el ABS. Los materiales flexibles, por el contrario, tienen más tendencia a presentar este fallo, por lo que el estudio de estos es más importante.

Este problema ha sido muy estudiado por el grupo de Venkataraman, quien definió la relación entre el módulo de compresión y la viscosidad K/η como parámetro relevante para estudiar el pandeo [19]. K es el módulo del material a temperatura

ambiente, mientras que η es la viscosidad del fundido a la temperatura de procesado. A menor módulo, el material será menos rígido, lo que dificulta el paso por la boquilla. Por otra parte, a menor temperatura se obtendrán mayores viscosidades. Así, se deduce que cuanto menor sea el cociente K/η , mayor será el pando. Venkataraman propuso también un criterio, que dice que si el valor de este cociente supera los $3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, no se debería dar el fallo del pando. Por tanto, gracias a las medidas reológicas se puede comprobar si los materiales cumplen el criterio.

Así, se realizaron los ensayos de viscosidad-frecuencia para un material de cada familia (PLA L650, ABS y Foodie) a las distintas temperaturas de procesado (indicadas por el suministrador). A continuación, se muestra el comportamiento de flujo del PLA a las diferentes temperaturas (Figura 3. 4):

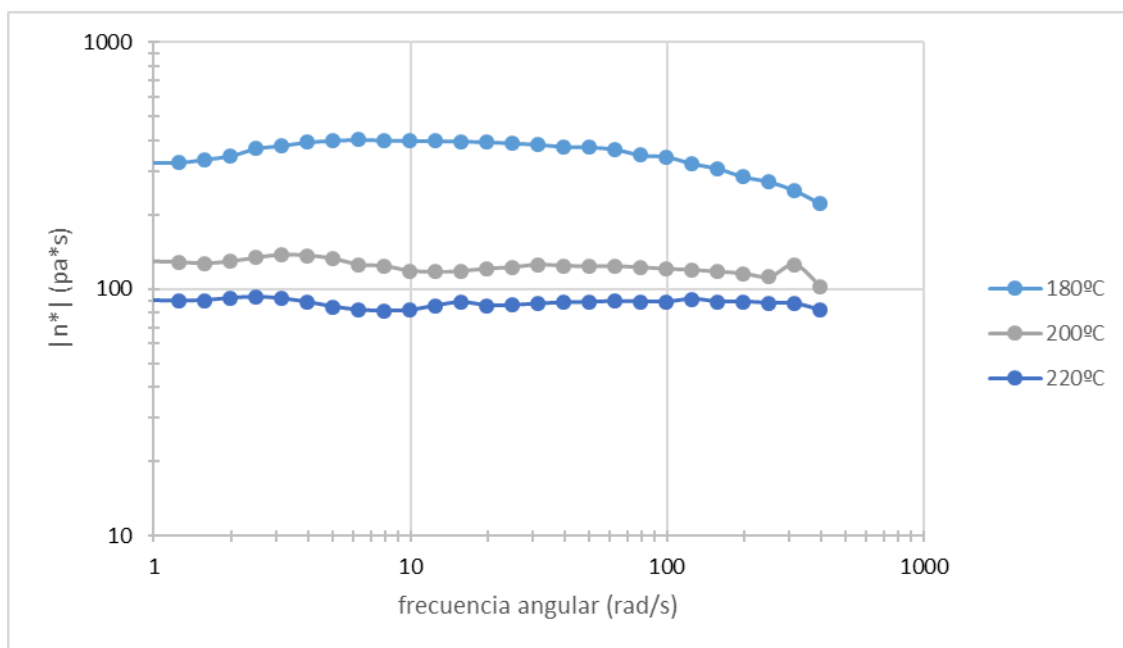


Figura 3. 4: Viscosidad compleja frente a frecuencia angular (PLA L650)

Como se observa en la gráfica, a medida que la temperatura aumenta, la viscosidad del material disminuye. Además, en el intervalo de velocidades de cizalla al que se trabaja, el polímero tiene un comportamiento newtoniano, es decir, que la viscosidad se mantiene constante. Estas viscosidades son típicas de materiales semicristalinos, que son rígidos a temperatura ambiente a causa de los cristales,

mientras que a temperaturas altas la viscosidad cae por la fusión de dichos cristales.

En la Figura 3. 5 se presenta la gráfica correspondiente al siguiente polímero, el ABS. Este es un material separado en fases, y por tanto no se debería aplicar la regla de Cox-Merz, por lo que hay que tener cuidado con los resultados.

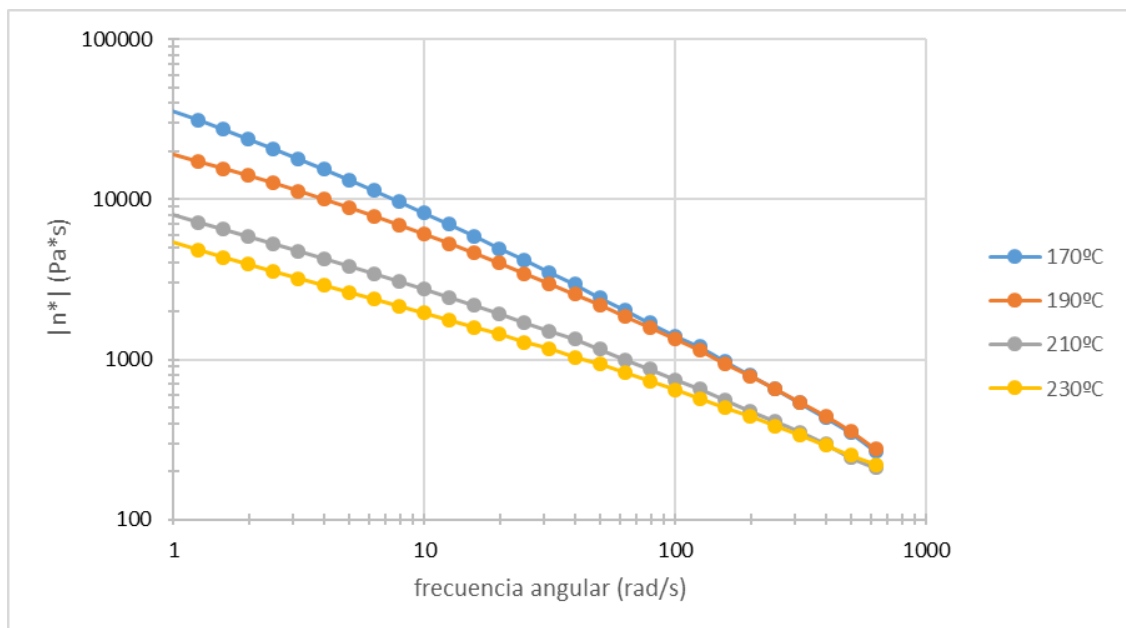


Figura 3.5: Viscosidad compleja frente a frecuencia angular (ABS)

En este caso, igual que el PLA, la viscosidad disminuye a medida que aumenta la temperatura, alcanzando valores similares a altas velocidades de cizalla. En cambio, a diferencia del PLA, a velocidades de cizalla bajas alcanza valores de viscosidad muy altos, pero muestra un comportamiento muy pseudoplástico.

Por último, se muestra el comportamiento de flujo del material flexible Foodie (Figura 3.6):

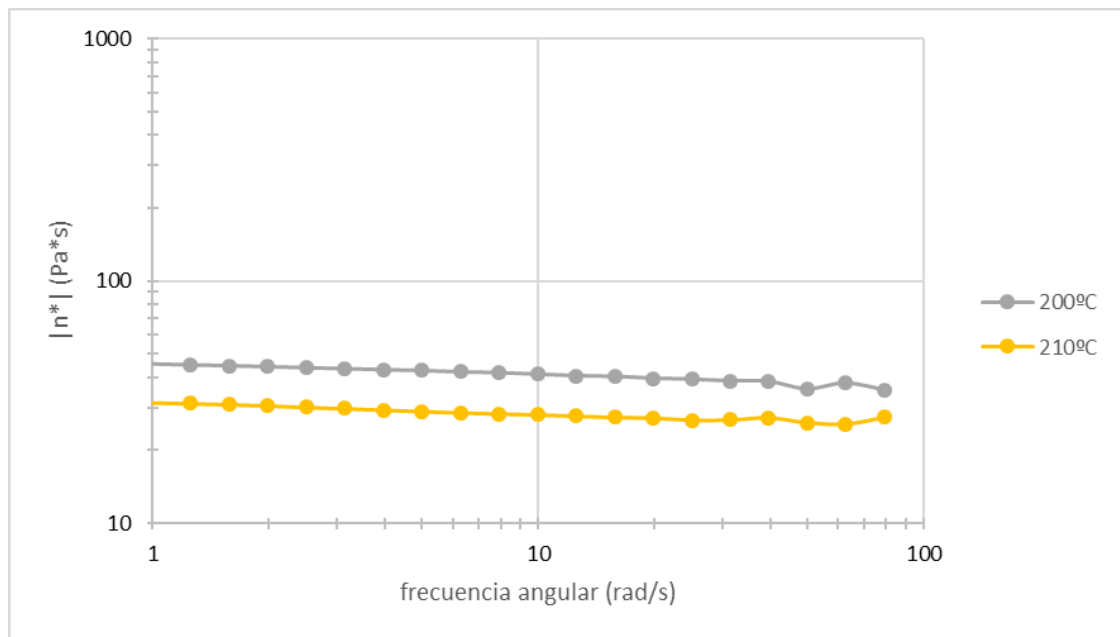


Figura 3.6: Viscosidad compleja frente a frecuencia angular (Foodie)

En este caso, el material también tiene comportamiento newtoniano, ya que la viscosidad se mantiene constante a lo largo del intervalo de frecuencias. Cabe destacar el bajo valor de viscosidad (por debajo de 50 Pa·s), muy inferior a los valores del PLA y del ABS.

Con el fin de estudiar la capacidad de impresión de los distintos materiales, se toma el pandeo como fallo principal y la relación K/η como parámetro característico [19]. Sin embargo, por falta de tiempo no se pudo medir los módulos de compresión y se utilizó el módulo de almacenamiento (conseguido en los ensayos de DMTA a 25°C y recogidos en la Tabla 3. 2). El análisis de la relación entre el módulo y la viscosidad se realizó a la menor temperatura del rango de procesado como referencia de la procesabilidad del material.

Tabla 3.2: Módulos elásticos de materiales a 25°C

Material	Módulo elástico (Pa) (DMTA a 25°C)
PLA Bio	$1.166 \cdot 10^9$
ABS	$2.922 \cdot 10^8$
Kimi	$1.003 \cdot 10^8$
Foodie	$3.571 \cdot 10^7$
Azul	$5.434 \cdot 10^7$
Verde	$7.829 \cdot 10^7$

En la Figura 3.7 se muestran los valores para el cociente E/η de los materiales utilizados: PLA, ABS y Foodie:

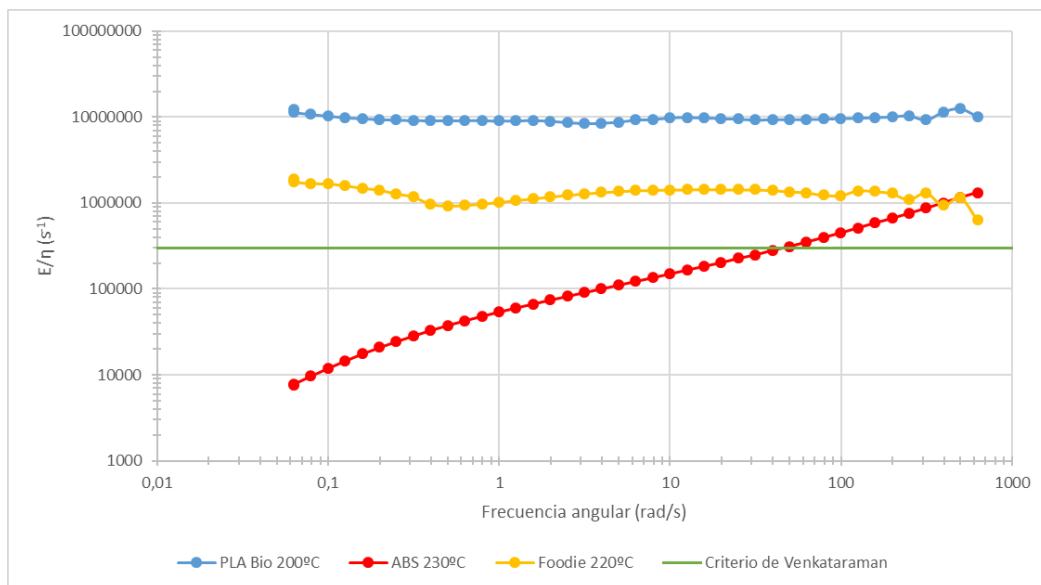


Figura 3.7: Comparación de los valores de E/η en función de la frecuencia angular para varios materiales. La línea verde corresponde al valor crítico de $3 \cdot 10^5 s^{-1}$ propuesto por Venkataraman et al. [19]

Como era de esperar teniendo en cuenta las representaciones de la viscosidad frente a la frecuencia, el PLA y el material flexible mantienen un cociente constante a lo largo del rango de frecuencias (material newtoniano), mientras que el ABS sufre un aumento (material pseudoplástico). Además, a las frecuencias a las que se

da la impresión (100 rad/s), los tres materiales presentan un cociente superior al sugerido por Venkataraman et al., y esto se da por distintos motivos:

- El PLA presenta viscosidades bajas, pero módulos altos debido a la cristalinidad que presenta.
- Debido al comportamiento pseudoplástico del ABS, a estas frecuencias tiene una viscosidad que disminuye lo suficiente. Su módulo es relativamente alto a temperatura ambiente, debido a que se encuentra por debajo de su T_g .
- El Foodie, aunque es un material flexible y no posee un módulo muy elevado a temperatura ambiente, presenta viscosidades muy bajas para el polímero fundido, por lo que el cociente E/η es elevado.

3.3 Propiedades viscoelásticas durante la adhesión

El otro proceso fundamental a la hora de obtener una pieza adecuada por impresión 3D es la adhesión entre las capas del material, ya que este factor es del que depende la estabilidad estructural de la pieza final. Se podría pensar que la única condición necesaria para que se dé esta adhesión entre capas es que el material se encuentre en estado líquido en el momento del pegado. Desde un punto de vista reológico, esto implica que G'' sea mayor que G' , es decir, que el material se encuentre en la zona de flujo terminal en el intervalo de temperaturas en el que ocurre el pegado. Pero, como se ha observado, se pueden conseguir piezas con buena adhesión sin que se cumpla esta condición. Por ello, se definió el criterio de Dahlquist, útil para caracterizar la capacidad de adhesión de un fluido polimérico. Este criterio sirve para estimar cualitativamente la capacidad de mojado (tack) y adhesión (peeling) de adhesivos (Pressure Sensitive Adhesive, PSA). Establece que para que se dé una adhesión adecuada (y por tanto buen mojado), el módulo de almacenamiento, G' , debe encontrarse por debajo de $3 \cdot 10^5$ Pa, independientemente de $G' > G''$ [33].

Dado que el proceso de impresión (construcción capa a capa de la pieza) conlleva un enfriamiento, se han realizado ensayos oscilatorios en los que se disminuye la temperatura a velocidad constante, manteniendo una frecuencia y un esfuerzo

constante, para encontrar la temperatura límite a partir de la cual no se da la adhesión. Cabe destacar que estos barridos de temperatura son una simulación de lo que ocurre en este proceso a la hora de imprimir un material, pero a una velocidad mucho menor, ya que el enfriamiento del material a la hora de imprimirlo ocurre en cuestión de segundos.

En la Figura 3. 8 se representa G' frente a la temperatura, marcando con símbolos rellenos las temperaturas a las que $G'' > G'$ y con símbolos huecos las temperaturas a las que $G' > G''$.

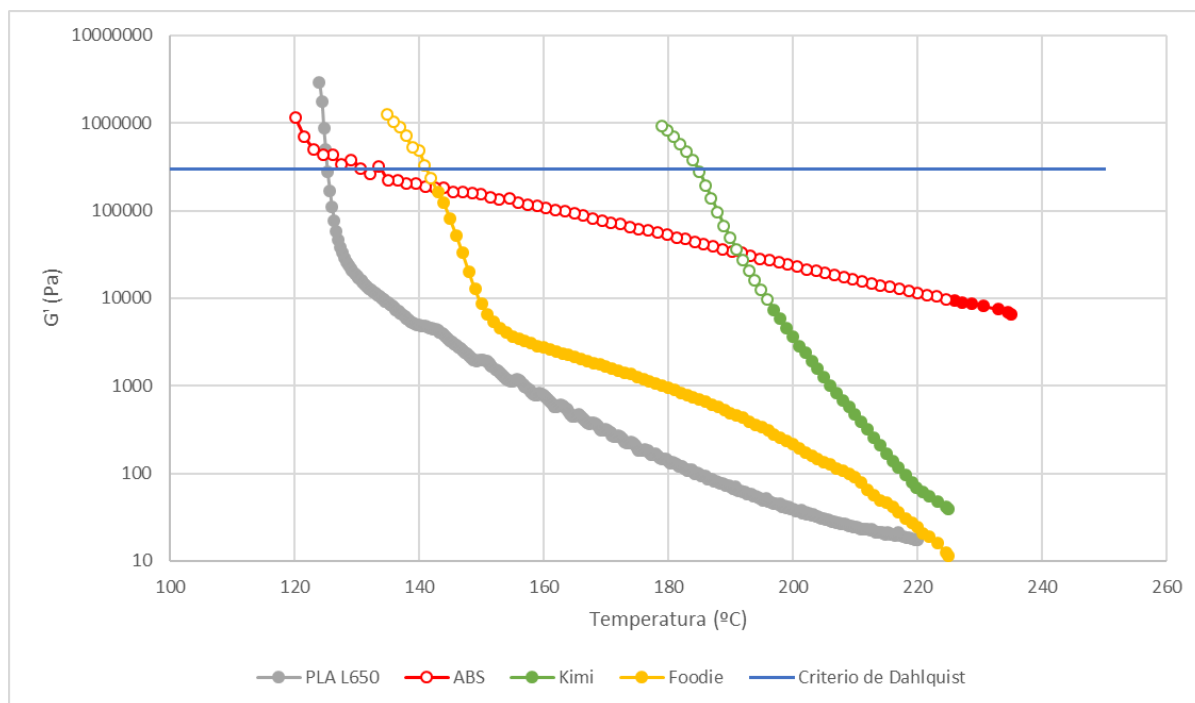


Figura 3. 8: Gráfica de comparación de G' de distintos materiales. Puntos rellenos: $G'' > G'$, puntos huecos: $G' > G''$.

Como se observa en la Figura 3. 8, a las temperaturas de procesamiento de los materiales todos tienen una $G'' < G'$, por lo que son fluidos con valores de módulo muy inferiores al límite marcado por el criterio de Dahlquist y, por tanto, puede darse la adhesión de capas. A medida que la temperatura disminuye, el módulo aumenta. También se puede observar un cambio de pendiente que es más significativo en el caso del PLA y del Foodie. Este cambio de pendiente supone el inicio de la cristalización, y se da antes en los materiales flexibles que en los rígidos.

El caso del ABS es el más extraño, dado que tiene valores de $G' > G''$ durante prácticamente todo el rango de temperaturas. Sin embargo, dado que el valor de G' se mantiene por debajo del valor crítico de $3 \cdot 10^5$ Pa, el pegado entre capas es posible.

Por tanto, esta caracterización reológica ha demostrado que la capacidad de pegado entre capas disminuye con la temperatura, siendo prácticamente nula cuando se da la cristalización del material. También se ha observado que para que esta adhesión sea posible no es indispensable que $G'' > G'$, existiendo casos como el del ABS.

3.4 Impresión

Con el fin de optimizar el proceso de impresión 3D para los distintos materiales, se utilizó una impresora para realizar múltiples ensayos hasta encontrar las condiciones en las que se conseguían piezas adecuadas. La impresora 3D utilizada en estos experimentos fue una Tronxy X5 de código abierto, controlada a través del software Ultimaker Cura. La impresora se muestra en la siguiente figura:

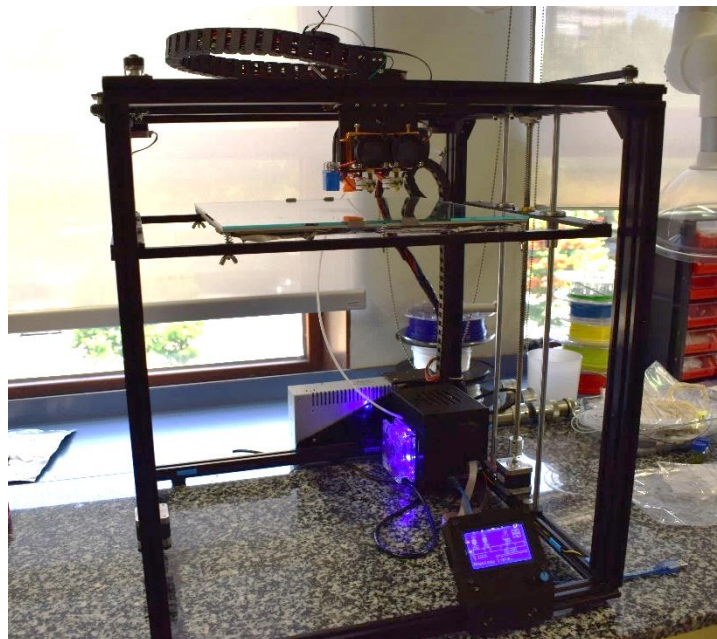


Figura 3.9: Impresora Tronxy X5

La impresora cuenta con dos cabezales de extrusión, con ventiladores cada uno, y otro ventilador externo que enfría las capas imprimidas. Cada cabezal está compuesto por la boquilla de extrusión, una resistencia que aporta el calor necesario para fundir el polímero y un termopar que controla la temperatura del cabezal.

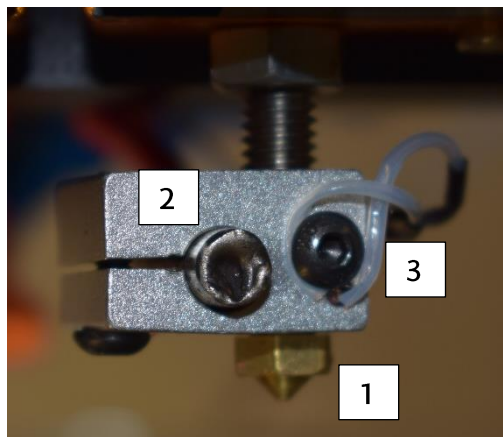


Figura 3. 10: Cabezal de extrusión, en el que se muestran la boquilla de extrusión (1), resistencia (2) y termopar (3)

El software Cura dispone de muchos parámetros con los que cambiar el proceso de impresión. Algunos de estos parámetros son la temperatura, velocidad y altura de capa de impresión, entre otros.

Como se ha comentado anteriormente, para conseguir piezas con buenos acabados, hay muchos parámetros que hay que tener en cuenta. Los más relevantes son la temperatura de extrusión, la temperatura de la cama y la velocidad máxima de impresión, pero otros también pueden afectar a la calidad de impresión, como el diámetro de la boquilla, la densidad y patrón del llenado o la altura de capa.

Tras múltiples combinaciones de estos parámetros, se han obtenido piezas bajo las siguientes condiciones (ver Tabla 3. 3).

Tabla 3.3: Condiciones óptimas de impresión de los materiales

Material	T ^a extrusión (°C)	T ^a cama (°C)	V _{min} (mm/s)	V _{max} (mm/s)
PLA SF	220	30	10	40
PLA L650	220	30	10	40
PLA Bio	220	30	10	40
ABS	245	60	10	40
Kimi	220	30	10	40
Foodie	220	30	10	40
Azul	220	30	10	40
Verde	220	30	10	40

En la siguiente figura se muestran algunas de las figuras imprimidas con los distintos materiales:

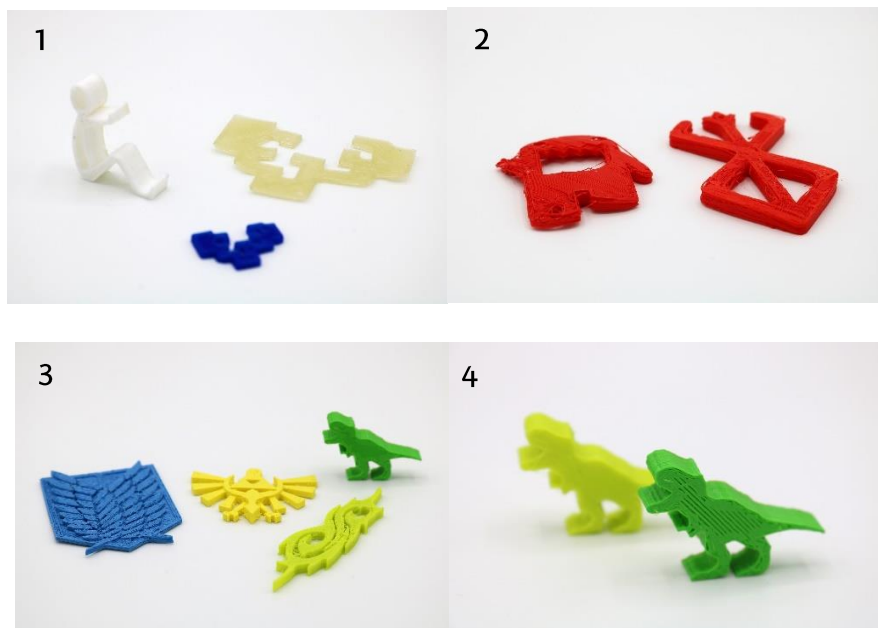


Figura 3.11: Piezas imprimidas en distintos materiales, 1) PLAs, 2) ABS, 3, 4) Flexibles

En el caso del ABS, como se ha comentado anteriormente, se dieron problemas de adhesión de capas, al contrario que en los demás materiales.

3. 5 Microscopio electrónico de barrido, SEM

Con el fin de observar la morfología interna de las piezas, se ha empleado un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). El ensayo de SEM se ha llevado a cabo con un equipo Hitachi, modelo S-2700, a un voltaje de 15 kV. Para la adquisición de las imágenes, las muestras han sido recubiertas con una fina capa de oro durante 2 minutos mediante un dorador modelo Fine Coat Jeol Ion Sputter JFC-1100 (Figura 3. 12). Los aumentos correspondientes a cada imagen se detallan al pie de cada una de ellas.



Figura 3. 12: Portas con muestras de SEM

Para estudiar más a fondo los problemas de impresión, se realizaron impresiones de varias probetas con dos PLAs, el L650 y el SF, a dos velocidades distintas (10 y 40 mm/s) y a las temperaturas de 190 y 220°C. De este modo, se puede observar el efecto de estos parámetros en la morfología superficial de las piezas. La impresión de las probetas se realizó de manera lateral, de manera que las capas del material se colocaran una encima de la otra y no al lado (Figura 3. 13). Se observó que a ciertas condiciones aparecían fallos de impresión (surcos), tal y como se muestra en la Figura 3. 16.

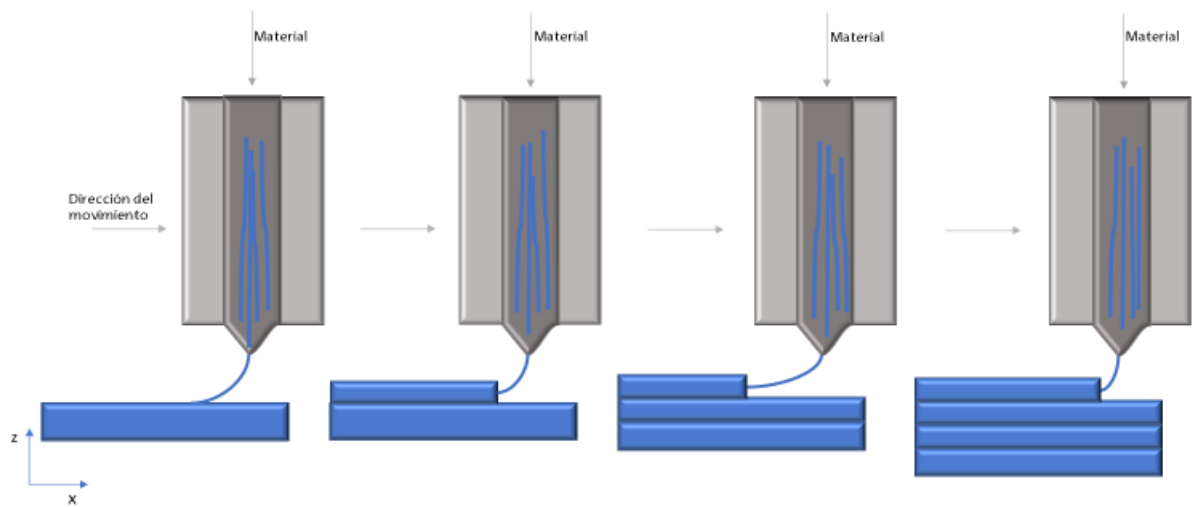


Figura 3. 13: Impresión de probetas para SEM

Después se hizo un corte transversal, y se hicieron fotos de este corte, de la capa superior y de una capa intermedia de la pieza. Las fotos a estudiar son las del corte transversal, ya que se llegó a la conclusión de que es la parte que más información ofrece (Figura 3. 14).



Figura 3. 14: Vista de las probetas en SEM

Se ha observado que en las probetas imprimidas a 40 mm/s se dan más errores que en las imprimidas a 10 mm/s. Por ello, se van a estudiar las probetas imprimidas a cada velocidad a la vez. En primer lugar, se muestran en la

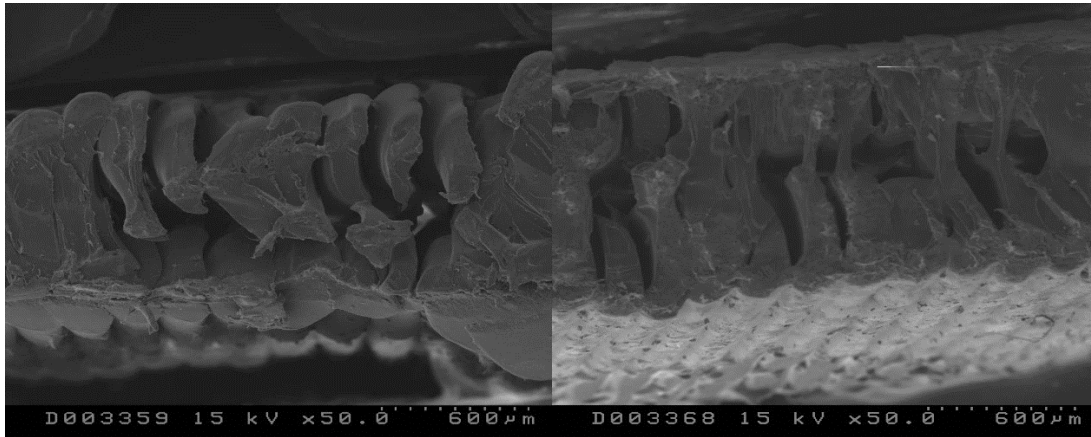


Figura 3.15 las muestras imprimidas a 10 mm/s:

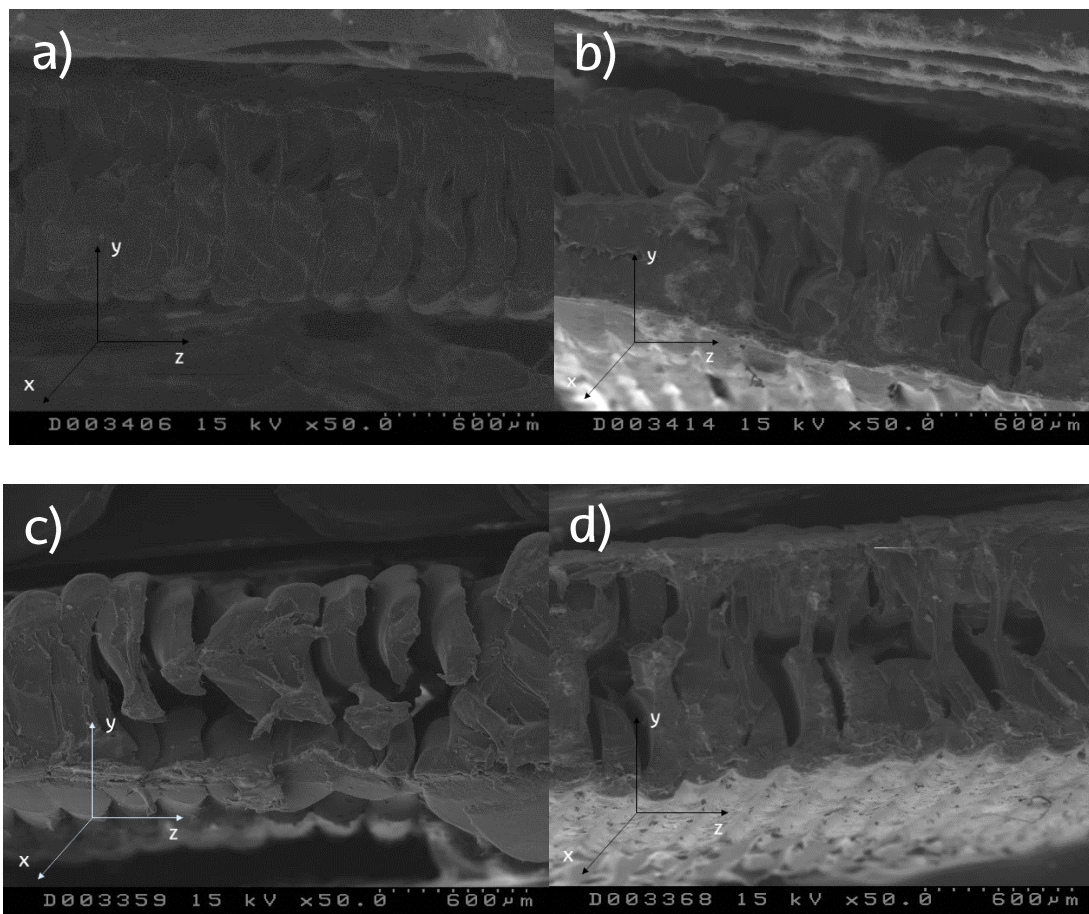


Figura 3.15: Fotos de SEM de probetas imprimidas a 10 mm/s de a) PLA SF a 190°C, b) PLA L650 a 190°C, c) PLA SF a 220°C y d) PLA L650 a 220°C. Se indican los ejes de impresión

Como se observa en la Figura 3. 15, el pegado de capas es bueno en todos los casos, y esto se debe a que el material sale en continuo. Aun así, a 220°C aparecen algunos huecos entre las capas.

A continuación, se muestran en la Figura 3. 16 las muestras imprimidas a 40 mm/s:

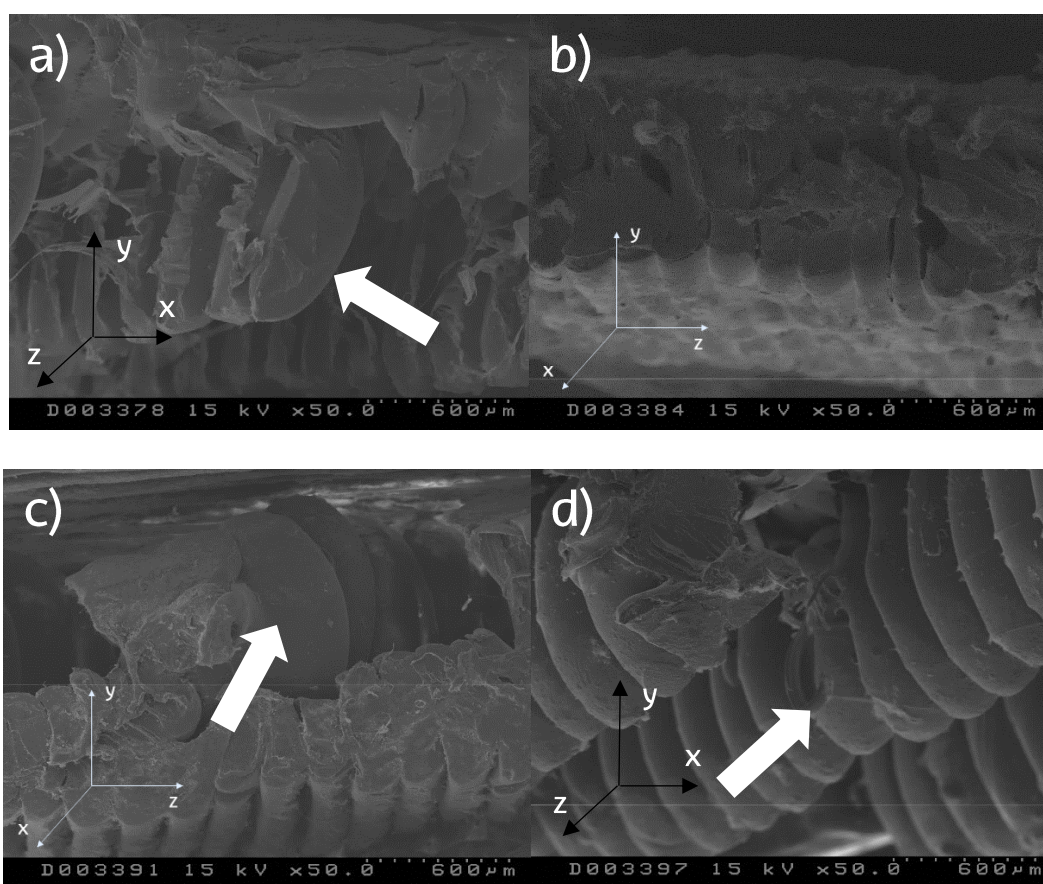


Figura 3. 16: Fotos de SEM de probetas imprimidas a 40 mm/s de a) PLA SF a 190°C, b) PLA L650 a 190°C, c) PLA SF a 220°C y d) PLA L650 a 220°C. Se indican los ejes de impresión y los surcos formados con una flecha

En este caso, a 190°C, el PLA L650 pega mejor que el PLA SF, ya que este forma surcos en la pared de la pieza final. Este efecto se achaca a que a velocidades altas, el filamento fundido se rompe, al superar la resistencia de fundido (melt-strength) del material [30]. En la Figura 3. 17 se ilustra el comportamiento del material a la hora de imprimirlo:

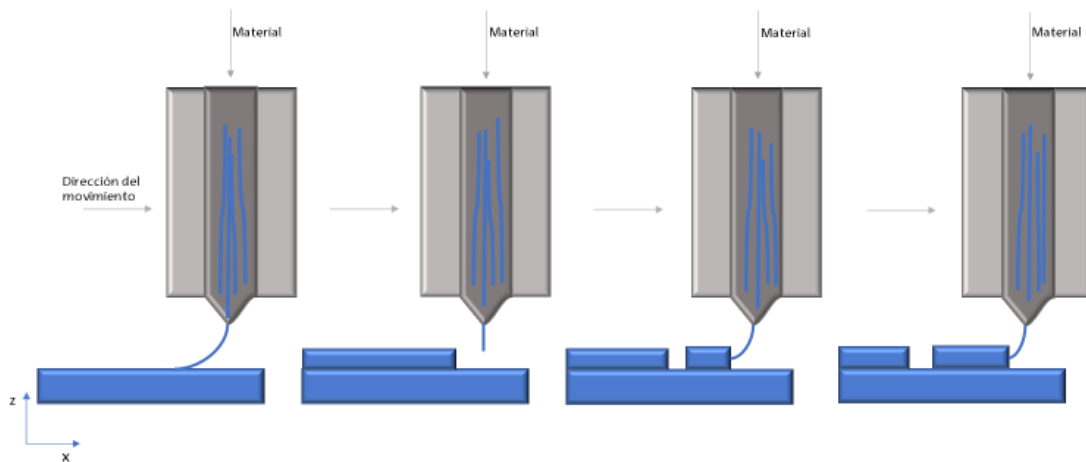


Figura 3. 17: Ruptura del filamento en impresión 3D

Como se observa en la Figura 3. 17, el filamento se imprime y se adhiere a las capas impresas anteriormente, pero al superar la resistencia de fundido, rompe, formando los huecos que se observan en las imágenes.

En el caso de las probetas impresas a 220°C se puede afirmar que ningún material se imprime apropiadamente, ya que, al igual que en el caso de 40 mm/s y 190°C se forman surcos debido a la rotura del filamento. En este caso la impresión es aún peor, por lo que podría decirse que a temperaturas y velocidades de impresión alta este defecto se agrava.

3. 6 Conclusiones

Tras realizar los ensayos y análisis, se llegaron a distintas conclusiones. Por una parte, gracias a los estudios de la viscosidad se determinó que todos los materiales pueden ser impresos sin sufrir el problema del pandeo. El PLA funciona correctamente, mientras que el ABS, aunque es un material rígido, tiene la mayor tendencia a sufrir este problema. Aunque los materiales flexibles tienen bajos módulos, gracias a sus muy bajas viscosidades, su impresión se hace posible.

Además de que no se dé el pandeo, una condición importante para que la impresión sea correcta es que a las temperaturas de procesado $G'' > G'$, de forma que se dé la adhesión de capas. Sin embargo, gracias al caso del ABS se comprobó que esto no es condición indispensable, ya que a las temperaturas de procesado $G' > G''$. Este material pega debido a que G' se encuentra por debajo del valor crítico establecido por el criterio de Dahlquist.

Tras realizar las medidas reológicas, se utilizó la Microscopía Electrónica de Barrido para observar la morfología de las piezas impresas, y se determinó que en condiciones de temperatura y velocidades de impresión altas se daban errores de impresión como surcos y huecos entre las capas. Esto se achacó a que, en estas condiciones, se supera el valor crítico de la resistencia de fundido (melt-strength) de los materiales.

Capítulo 4

Conclusiones generales

El estudio de los materiales comerciales de impresión 3D han permitido ahondar en la relación estructura-reología-procesado-propiedades para este proceso. Las conclusiones generales a las que se llegaron tras realizar estos análisis son las siguientes:

- La caracterización estructural de los materiales confirmó que sus propiedades en la impresión 3D se deben a la estructura de la cadena polimérica y no a la presencia de otros aditivos (plastificantes, ayudantes de procesado, etc.).
- Las propiedades de los materiales en impresión 3D están determinadas principalmente por las propiedades térmicas y reológicas de los materiales. Así, los rangos de temperaturas a las que se podía dar la impresión se encuentran entre la temperatura de fusión y la temperatura de degradación de los materiales. Además, la temperatura a las que se encuentra el material en cada momento determina la viscosidad (η) y los módulos (G' , G''), parámetros que gobiernan los procesos de extrusión y adhesión de capas del material.
- Para que el proceso de extrusión se dé correctamente, es necesario evitar problemas como el pandeo, que viene definido por la relación entre el módulo y la viscosidad en fundido de un material, E/η . En el caso de materiales semicristalinos rígidos, el problema es irrelevante. Sin embargo, supone un reto para materiales flexibles y el ABS. Para evitar este problema se deben utilizar materiales con valores de viscosidad newtoniana muy bajos y/o muy pseudoplásticos.
- El proceso de adhesión está determinado por el tipo de transición térmica y la cinética del proceso de solidificación. En el caso de los materiales

semicristalinos, la adhesión puede darse por encima de la temperatura de cristalización. En el caso de los amorfos, la transición está marcada por la T_g . Además, se ha observado que para que esta adhesión sea posible no es indispensable que el módulo de pérdidas sea mayor que el módulo de almacenamiento,

- Por último, un importante factor a tener en cuenta a la hora de imprimir un material es la resistencia en fundido o melt-strength. Se ha comprobado que para que un material se imprima correctamente, debe tener una resistencia en fundido suficientemente alta para que el filamento de polímero no rompa durante su estirado. Si por el contrario tiene una resistencia baja, es necesario imprimir a temperaturas bajas y velocidades de impresión lentas, de manera que se evite la ruptura del filamento.

General conclusions

The study of the 3D printing of commercial materials allowed going deeper on the structure-rheology-processing-properties relationship of this process. The general conclusions reached after these tests are the following:

- The structural characterization of the materials proved that their 3D printing properties are related to the structure of the polymeric chain and not to other additives (such as plasticizers, polymer stabilizers, etc.).
- The properties of the materials in 3D printing are determined mainly by the material's thermal and rheological properties. Therefore, the temperature ranges in which the printing can happen are between the material's melting point and the degradation temperature. In addition, the instantaneous temperature determines the viscosity (η) and the moduli (G' , G''), that govern both extrusion and adhesion properties.
- For the extrusion process to work, it is required to avoid issues such as buckling, which is defined by the modulus and melt viscosity ratio, E/η . In the case of rigid semi-crystalline materials, this issue is irrelevant. However, it's a challenge for flexible materials and for ABS. In order to avoid this issue, materials with very low Newtonian viscosity and/or very shear-thickening materials must be used.
- The type of the thermal transition and the kinetics of the solidification process determine the adhesion process. In the case of semi-crystalline materials, the adhesion can happen above the crystallization temperature. In the case of amorphous materials, the transition is conditioned by the material's T_g . In addition, it's been confirmed that for the adhesion to happen, it is not essential the loss modulus to be greater than the storage modulus.

- Finally, something to have in mind when printing a material is the melt-strength. It has been confirmed that for a material to be printed correctly, it must have a high enough melt-strength to not break during its stretching. On the contrary, for low melt-strength materials, it is necessary to print at low temperatures and printing speeds, so the strand breakup is avoided.

Bibliografía

- [1] H. Bikas, P. Stavropoulos, G. Chryssolouris, Additive manufacturing methods and modelling approaches: a critical review, (2016) 389–405. doi:10.1007/s00170-015-7576-2.
- [2] W. Gao, Y. Zhang, D. Ramanujan, K. Ramani, Y. Chen, C.B. Williams, C.C.L. Wang, Y.C. Shin, S. Zhang, P.D. Zavattieri, Computer-Aided Design The status , challenges , and future of additive manufacturing in engineering, Comput. Des. 69 (2015) 65–89. doi:10.1016/j.cad.2015.04.001.
- [3] I.T. Ozbolat, M. Hospodiuk, Current advances and future perspectives in extrusion-based bioprinting, Biomaterials. 76 (2016) 321–343. doi:10.1016/j.biomaterials.2015.10.076.
- [4] J.W. Stansbury, M.J. Idacavage, 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities, Dent. Mater. 32 (2015) 54–64. doi:10.1016/j.dental.2015.09.018.
- [5] H.W. Kang, S.J. Lee, I.K. Ko, C. Kengla, J.J. Yoo, A. Atala, A 3D bioprinting system to produce human-scale tissue constructs with structural integrity, Nat. Biotechnol. 34 (2016) 312–319. doi:10.1038/nbt.3413.
- [6] D. Szondy, ORNL unveils 3D-printed Shelby Cobra in Detroit, New Atlas. (2015). <https://newatlas.com/3d-printed-shelby-cobra-ornl/35575/>.
- [7] ASTM International, <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso-astm:52900:ed-1:v1:en>, Stand. Terminol. Addit. Manuf. – Gen. Princ. – Terminol. ISO/ASTM 5 (2015) 2–4. doi:10.1520/F2792-12A.2.
- [8] S.A.M. Tofail, E.P. Koumoulos, A. Bandyopadhyay, S. Bose, L.O. Donoghue, C. Charitidis, Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities, Mater. Today. 21 (2018) 22–37. doi:10.1016/j.mattod.2017.07.001.
- [9] Fused Deposition Modeling (FDM), (2018). <https://www.additively.com/en/learn-about/3d-printing-technologies> (accessed June 12, 2019).

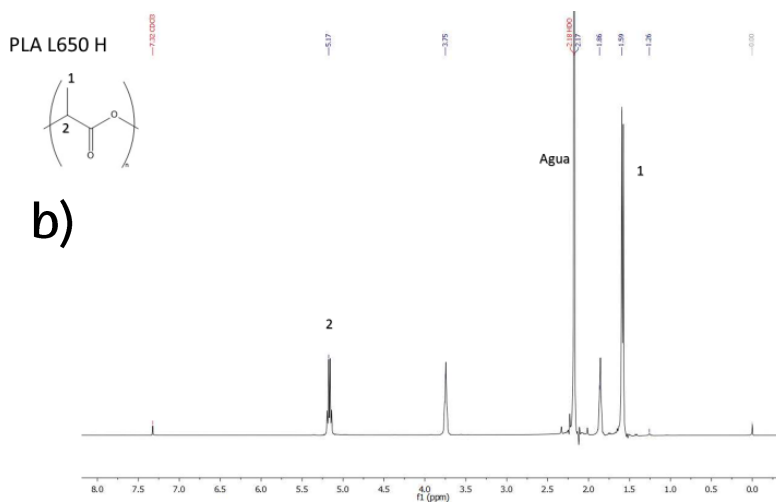
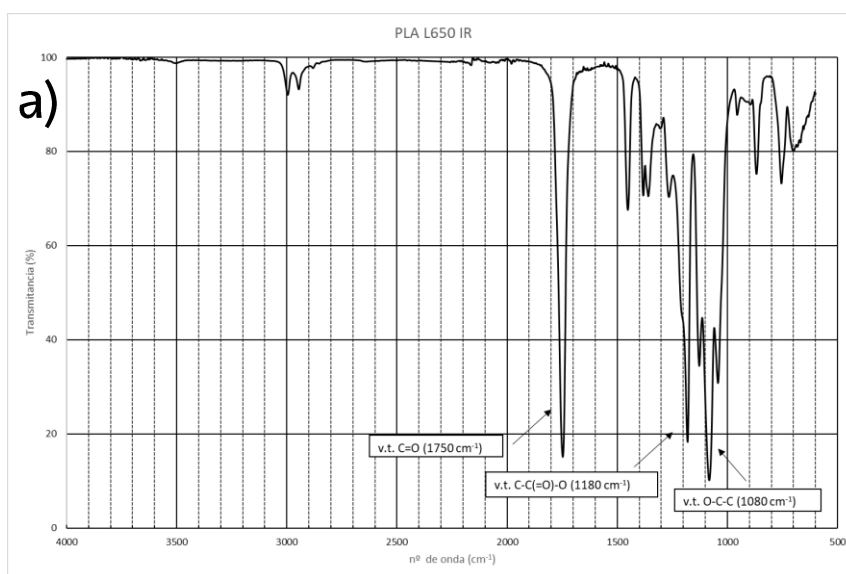
- [10] Vat Photopolymerization, (2019). <https://www.3diligent.com/3d-printing-service/vat-photopolymerization/> (accessed June 12, 2019).
- [11] Powder Bed Fusion, (2019). <https://www.3diligent.com/3d-printing-service/powder-bed-fusion/> (accessed June 12, 2019).
- [12] Material Jetting (MJ), (2018). <https://www.additively.com/en/learn-about/material-jetting> (accessed June 12, 2019).
- [13] Binder Jetting (BJ), (2018). <https://www.additively.com/en/learn-about/binder-jetting> (accessed June 11, 2019).
- [14] G. Gardiner, Three new 3D printing technologies for composites, (2016). <https://www.compositesworld.com/blog/post/three-new-3d-printing-technologies-for-composites> (accessed June 12, 2019).
- [15] Directed Energy Deposition, (2019). <https://www.3diligent.com/3d-printing-service/directed-energy-deposition/> (accessed June 11, 2019).
- [16] T. Nadal, Impresoras FFF: EL EXTRUSOR, (2017). <http://toninadal.frax3d.com/impresoras-fff-extrusor> (accessed June 12, 2019).
- [17] B.N. Turner, R. Strong, S.A. Gold, B.N. Turner, R. Strong, S.A. Gold, A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I . Process design and modeling, *Rapid Prototyp. J.* 20 (2014) 192–204. doi:10.1108/RPJ-01-2013-0012.
- [18] E.L. Gilmer, D. Miller, C.A. Chatham, C. Zawaski, J.J. Fallon, A. Pekkanen, T.E. Long, C.B. Williams, M.J. Bortner, Model analysis of feedstock behavior in fused filament fabrication: Enabling rapid materials screening, *Polymer (Guildf)*. (2017) 1–11. doi:10.1016/j.polymer.2017.11.068.
- [19] N. Venkataraman, S. Rangarajan, M.J. Matthewson, B. Harper, A. Safari, S.C. Danforth, G. Wu, Feedstock material property - process relationships in fused deposition of ceramics (FDC), (2013).
- [20] Shear thinning, (2015). https://en.wikipedia.org/wiki/Shear_thinning#/media/File:Rheology_of_time_independent_fluids.svg (accessed June 15, 2019).

- [21] A. Santamaría, M.E. Muñoz, M. Fernández, *Curso de Reología Aplicada*, 2011.
- [22] M.I. Calafel, N. Sadaba, B. Pascual, R.H. Aguirresarobe, A. Santamaria, J.I. Conde, M. Boix, Tuning the viscoelastic features required for 3D printing of PVC-acrylate copolymers obtained by single electron transfer-degenerative chain transfer living radical polymerization (SET-DTLRP), *Express Polym. Lett.* 12 (2018) 824–835. doi:10.3144/expresspolymlett.2018.70.
- [23] L.G. Blok, M.L. Longana, H. Yu, B.K.S. Woods, An investigation into 3D printing of fibre reinforced thermoplastic composites, *Addit. Manuf.* 22 (2018) 176–186. doi:10.1016/j.addma.2018.04.039.
- [24] L. Li, C. Bellehumeur, P. Gu, Investigation of Bond Formation in FDM Process, 13th, *Solid Free. Fabr. Symp. 2002; Austin, TX. (2002)* 400–407.
- [25] R.P. Wool, K.M. O'Connor, A theory of crack healing in polymers, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 5953–5963. doi:10.1063/1.328526.
- [26] O.A. Mohamed, S.H. Masood, J.L. Bhowmik, Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects, (2015) 42–53. doi:10.1007/s40436-014-0097-7.
- [27] Área de una pirámide, (2018). <https://www.calculadoraconvertor.com/area-piramide/> (accessed June 19, 2019).
- [28] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Métodos espectroscópicos en Química Orgánica*, 2nd ed., Editorial Síntesis, Madrid, 2005.
- [29] J. Areizaga, M.M. Cortázar, J.M. Elorza, J.J. Iruin, *Polímeros*, Editorial Síntesis, Madrid, 2002.
- [30] G. Schramm, *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*, Gebrüder HAAKE GmbH, Karlsruhe, 1994.
- [31] R.B. Bird, C.F. Curtiss, R.C. Armstrong, O. Hassager, *Dynamics of polymeric liquids*, 2nd ed., Wiley, New York, 1987.
- [32] MATHER RESEARCH GROUP, (n.d.). <https://mather.syr.edu/facilities.html> (accessed June 9, 2019).

- [33] D.F. Treffer, J.G. Khinast, Why Hot Melts Do Not Stick to Cold Surfaces, Polym. Eng. Sci. (2017). doi:10.1002/pen.24483.

Anexo

En este anexo se presentan los espectros de FTIR y RMN de los materiales no presentados en el capítulo 2. En primer lugar, se muestran los espectros del PLA L650:



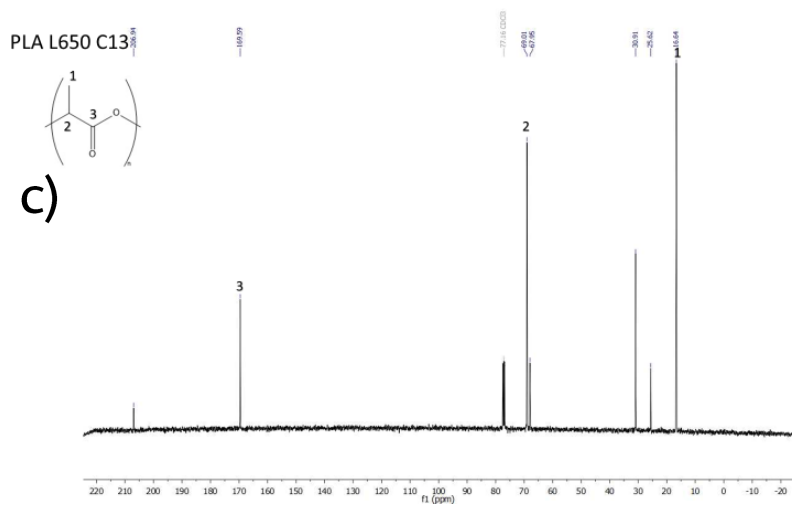
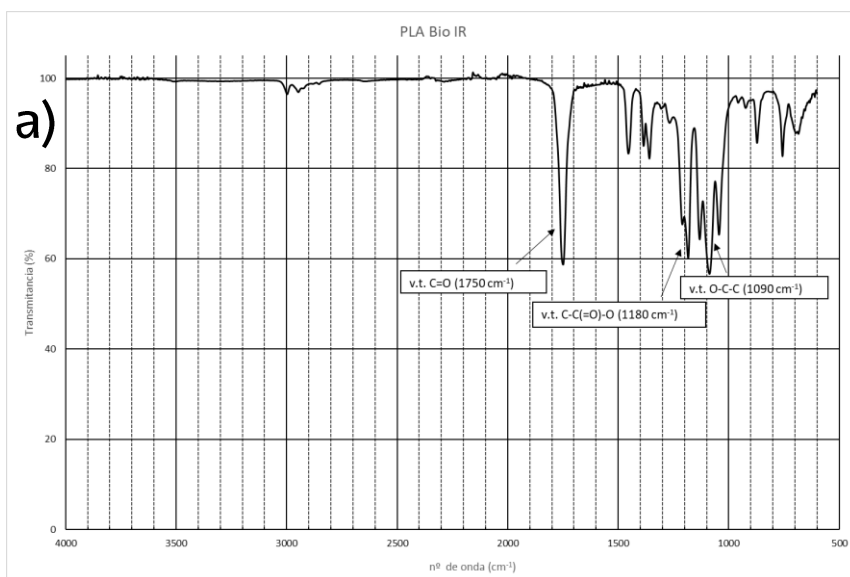


Figura A. 1: Espectros PLA L650, a) FTIR, b) RMN ¹H, c) RMN ¹³C

A continuación, se muestran los espectros del PLA Bio:



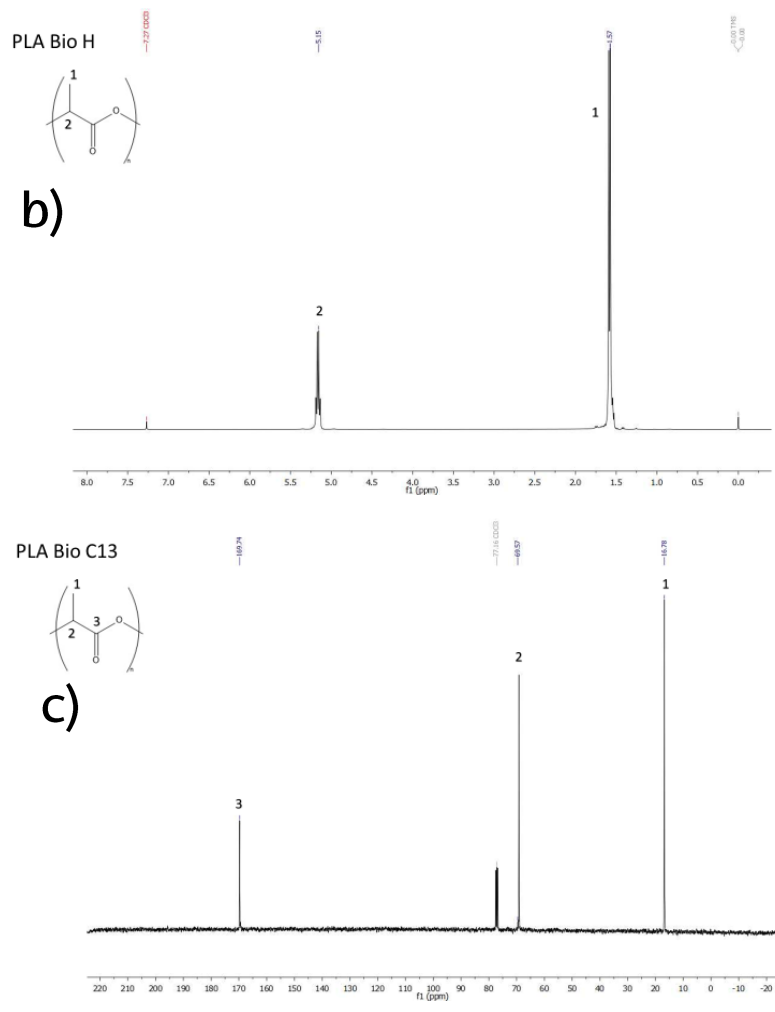


Figura A.2: Espectros PLA Bio, a) FTIR, b) RMN ¹H, c) RMN ¹³C

La Figura A. 3 muestra los espectros del material flexible azul:

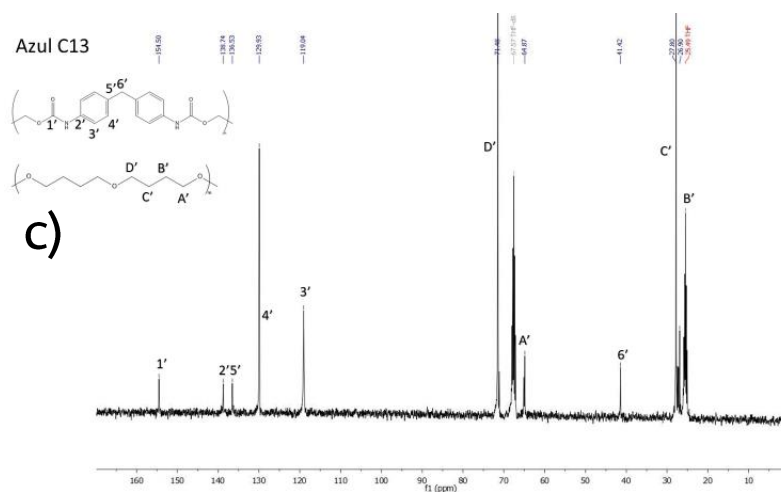
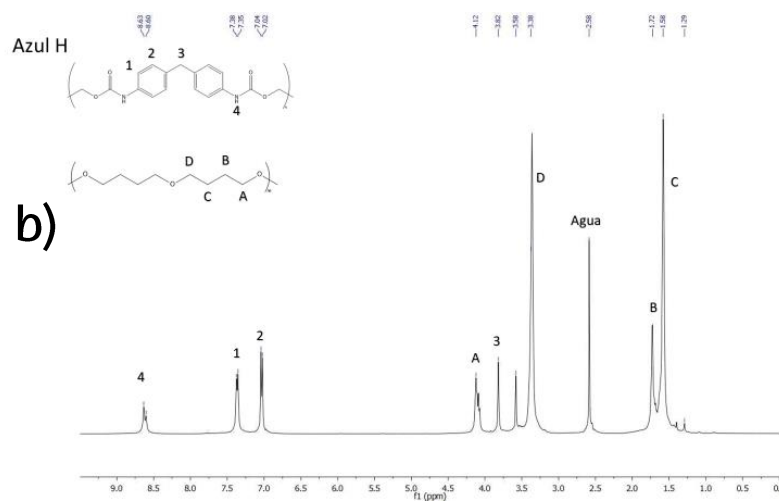
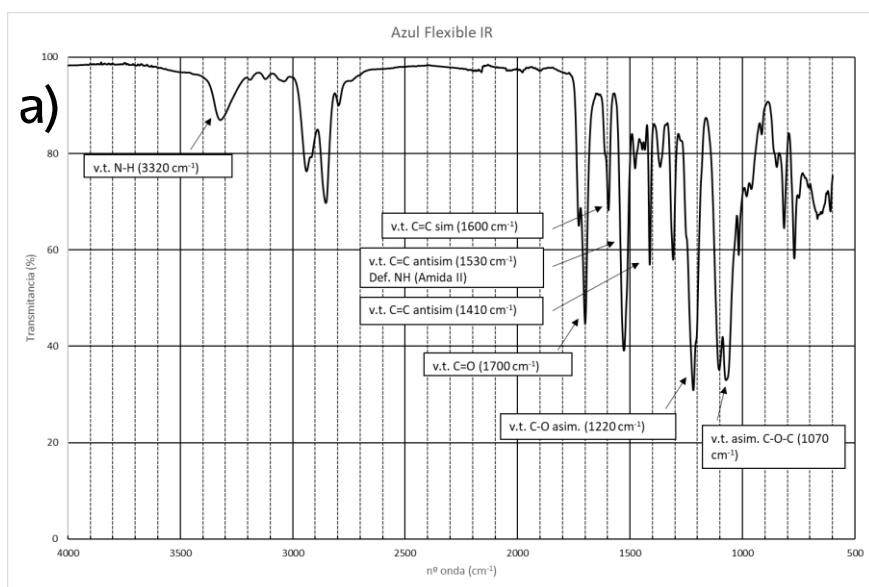
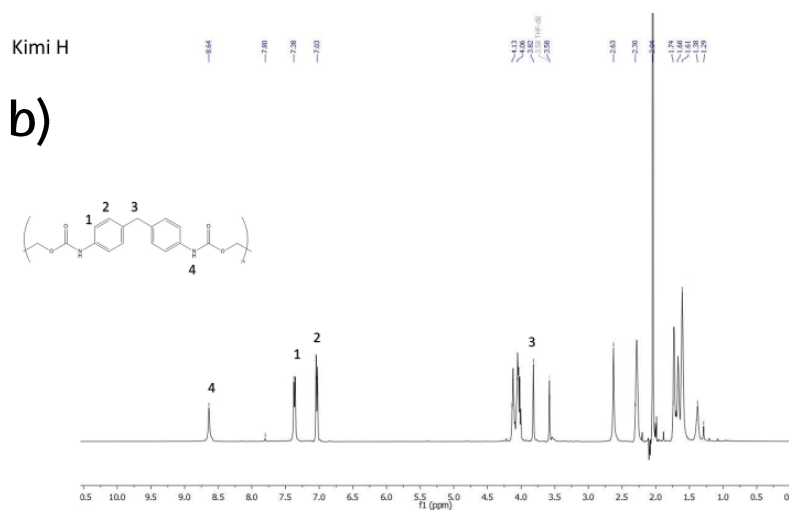
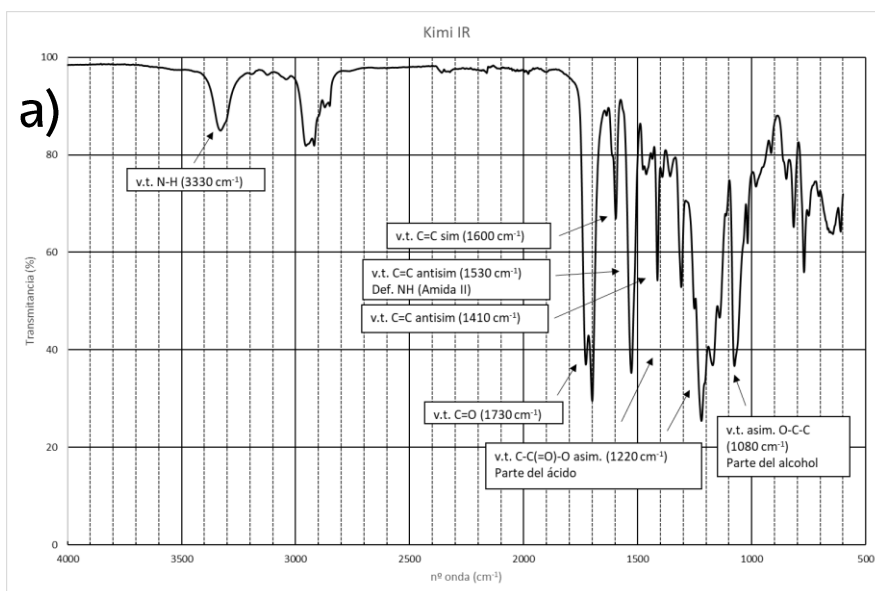


Figura A. 3: Espectros Azul flexible, a) FTIR, b) RMN 1H , c) RMN ^{13}C

Los espectros de la Figura A. 4 corresponden al material flexible Kimi, que al igual que en el caso del verde flexible, se desconocía la estructura química del segmento flexible:



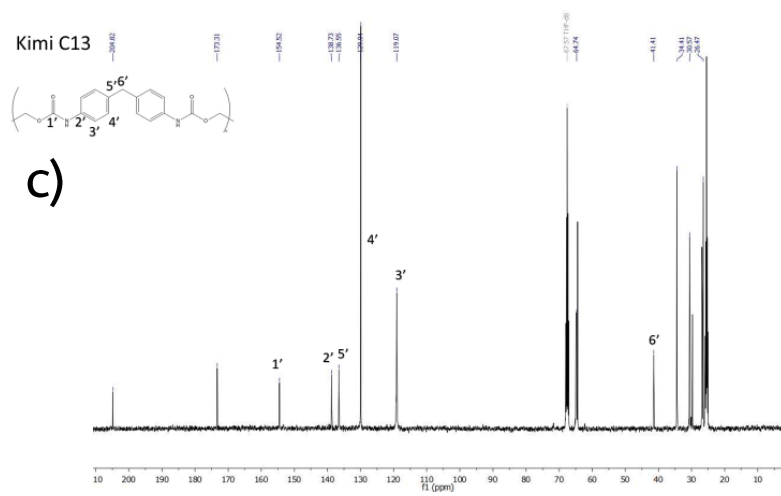


Figura A. 4: Espectros Kimi, a) FTIR, b) RMN ¹H, c) RMN ¹³C