

En aquest projecte de final de grau s'estudia la viabilitat de la impressió 3D amb un material compòsit de matriu polimèrica de PLA i nanoargiles com a reforç. La realització d'aquest projecte ha sigut motivada per la necessitat que existeix actualment de canviar els mètodes d'obtenció de materials i objectes plàstics. La societat actual s'ha fet dependent de l'ús dels plàstics, però aquests, generalment s'obtenen de la forma convencional a partir de matèries primeres d'origen fòssil. Això comporta obtenir uns residus tòxics i la emissió de gasos d'efecte hivernacle a l'atmosfera en el final de la vida útil dels plàstics. Actualment, una alternativa a aquests materials són els materials d'origen renovable i biodegradable, com ara el poliàcid làctic (PLA) i els seus compostos. El PLA s'obté a partir de matèries primeres renovables (sucres o midó) i en el final de la seva vida útil pot ser descompost per acció d'agents biològics. Si aquest està reforçat amb un reforç totalment natural, com nanoargiles que no estant modificades de cap forma, s'obtenen uns materials totalment respectuosos amb el mediambient. L'interés principal del seu reforç amb nanoargiles és la millora propietats barrera a causa de la capacitat que tenen les nanoargiles per modificar el transport de gasos com l'oxigen i el vapor d'aigua a través del polímer. Això és degut principalment a la exfoliació de les argiles en els materials, formant el que es coneix com a camí tortuós. Aquests materials podrien substituir materials emprats actualment per envasat alimentari.

Durant uns estudis anteriors, es va observar que un augment en el contingut de nanoargiles (2-8% en pes) ocasionava un augment en la fluïdesa del material, fet que va fer va plantejar que aquests materials es podien orientar per l'ús per a impressió 3D. A més a més, el grup de recerca LEPAMAP-PRODIS ha hagut de canviar de proveïdor de PLA ja que l'elevada demanda d'aquest material fa que sigui de més difícil accés per a grups de recerca on el consum és minoritari, així doncs, la preparació d'aquests nanocompòsits amb argiles requerien una caracterització completa dels mateixos materials nanocompòsits processats amb PLA diferents. Fins actualment s'havia utilitzat el PLA dels proveïdors de NatureWorks, mentre que els materials d'aquest projecte estan processats amb PLA de l'empresa Total-Corbion.

Els objectius principals d'aquest projecte són l'estudi de caracterització dels materials amb la nova matriu de PLA i determinar la viabilitat de la impressió 3D dels material nanocompòsits amb un 2, 4 i 8% en pes de nanoargiles. D'aquests objectius principals se'n deriven d'altres com la preparació dels materials nanocompòsits per a impressió de provetes estandarditzades i caracterització de provetes obtingudes mitjançant injecció, per a una posterior comparació de propietats entre diferents mètodes de fabricació. Un altre subobjectiu és l'obtenció del filament pel seu ús en impressió 3D. Finalment s'estudiarà la processabilitat dels materials mitjançant impressió 3D en una impressora de recerca.

La metodologia que s'ha seguit per processar els materials nanocompòsits ha estat una metodologia de tipus masterbatch, on inicialment s'obté material compòsit amb una concentració en nanoargiles superior a la desitjada, en aquest cas del 22%. Aquesta masterbatch s'obté mitjançant el plastògraf Brabender. Seguidament, s'utilitza el mesclador cinètic d'alta intensitat Gelimat, on es barregen les quantitats adequades de PLA i de masterbatch per obtenir el material compòsit de les concentracions desitjades (2, 4 i 8%). D'aquesta etapa s'obté el material en forma de trossos grans que no es poden introduir en cap equip de transformació, el que requereix d'una tercera etapa de moltura del material mitjançant un molí. Així doncs, un cop obtingut el nostre material en forma de gransa, es passa a l'etapa posterior: la transformació del material en provetes.

L'etapa de transformació del material es pot classificar segons el mètode de fabricació utilitzat per obtenir les provetes estandarditzades. Per una banda, s'obtenen les provetes per injecció, mitjançant una injectora semi-automàtica. Per una altra banda, s'obtenen les provetes mitjançant impressió 3D. Per obtenir-les mitjançant aquesta segona tècnica, prèviament s'ha de transformar la gransa obtinguda en filament, així doncs, es va utilitzar una extrusora per filament per impressió 3D. El resultat obtingut dels filaments, inicialment, es va considerar com a correcte, tot i que més endavant ens adonaríem que els fils presenten irregularitats que afecten en la impressió 3D.

Pel que fa a l'estudi comparatiu dels dos PLA de diferents proveïdors, s'ha observat que en comparació amb el PLA que s'adquiria fins ara el PLA Total-Corbion és més rígid. En canvi, pel que fa als materials nanocompòsits succeeix el contrari, els nanocompòsits processats amb PLA de NatureWorks són els que experimenten un augment major de rigidesa. La resistència a tracció i flexió del PLA Total-Corbion és superior a la del de NatureWorks; això és degut al major contingut d'isòmer L que presenta el PLA Total-Corbion. En els nanocompòsits s'observa una decaiguda d'aquesta residència, majoritària en el cas del 2% de nanorforç perquè estava contaminat i que es degut a la poca interacció del reforç amb la matriu. Pel que fa a la deformació, ambdós PLA per individual presenten propietats semblants, però, els materials nanocompòsits processats amb PLA de NatureWorks presenten una deformació lleugerament inferior. En canvi, a l'assaig d'impacte, els nanocompòsits de PLA de Total-Corbion presenten una resistència superior. Aquests resultats podrien estar derivats d'un possible grau d'intercalació major dels nanoclays en el PLA Total-Corbion. A més a més, tot i les lleugeres diferències entre ambdues matrius de PLA, els resultats obtinguts no descarten l'ús d'aquest material per a la fabricació de filament per a impressió 3D.

Respecte a l'estudi de viabilitat de la impressió 3D, primer de tot es va analitzar l'índex de fluïdesa (MFI). El MFI va demostrar l'increment de fluïdesa dels nanocompòsits i seguidament es va procedir a la impressió de les mostres. Inicialment, es disposava d'una impressora 3D marca Tumaker, model Voladora NX HD. En aquest equip es van imprimir provetes del PLA comercial 4043D amb un resultat correcte. A continuació, es va provar d'imprimir amb el PLA de Total-Corbion i el resultat que es va obtenir era incorrecte, amb mostres amb defectes. Es varen realitzar diverses proves sense obtenir una millora considerable i es va plantejar l'ús d'una impressora més tècnica, ja que l'Ultimaker es tracta d'una impressora que consta d'un calibratge del llit manual i segurament, només s'obtenien resultats acceptables si els paràmetres d'impressió estaven molt ben acotats. Es va demanar ajuda al grup de recerca GREP, que va fer proves amb aquest PLA Total-Corbion amb una impressora Ultimaker S3. Un cop imprès el PLA, es va intentar amb els materials nanocompòsits. Després de moltes proves variant paràmetres i, fins i tot, canviant el diàmetre de l'extrusor, es van obtenir resultats amb mala qualitat d'impressió amb els nanocompòsits. En conseqüència, es va pensar que les irregularitats observades en els diàmetres del fil de les bobines dels materials nanocompòsits podien ser les responsables d'aquesta mala qualitat en la impressió 3D.

Finalment, va sorgir la possibilitat de fer proves en una Up Plus 2. En aquesta impressora es va poder imprimir correctament una peça petita de material nanocompòsit del 2%, però va ser perquè justament el tros de filament que va utilitzar l'equip per crear la peça no hi havia cap desperfecte significatiu per l'equip. En les següents proves, les irregularitats que presentaven els filaments impedièren la correcta fluïdesa del material per l'extrusor de la impressora, el que comportava un encallament del material i una caiguda de material irregular sobre el llit d'impressió.

Degut a la problemàtica associada a les irregularitats del filament, es va realitzar un estudi òptic de la regularitat dels filaments dels materials. Aquest estudi es va fer mitjançant un programa de processament d'imatges digital, que permet mesurar distàncies d'una fotografia mitjançant la creació d'una línia, amb el previ establiment d'una escala. Es van mesurar els diàmetres que presentava el fil de cada material, en parts diferents de la bobina, i es va arribar a la conclusió de que aquests filaments presenten irregularitats, i tot i que no podíem confirmar que fossin les responsables de la dolenta qualitat d'impressió, si s'ha observat que influeixen en la impressió ja que fan que el material no pugui fluir correctament cap a l'extrusor.

Pel que fa a la caracterització mecànica de les provetes obtingudes per injecció s'ha observat que les nanoargiles tornen més rígid el material nanocompòsit i que aquests suporten un esforç a tracció considerablement inferior. Pel que fa a les deformacions, els materials compòsits experimenten deformacions considerablement inferiors. Per tot l'exposat s'arriba a la conclusió que l'addició de les nanoargiles comporta un canvi significatiu en les propietats mecàniques a tracció que s'ha de considerar a l'hora d'establir un ús per aquests materials. Pel que fa a les propietats a flexió s'observa que el mòdul de flexió segueix una tendència a l'augment amb la composició de nanoargiles. Finalment, en la caracterització de les propietats d'impacte s'arriba a la conclusió que un augment en la composició de nanoargiles provoca una davallada en l'energia absorbida d'impacte del material nanocompòsit. A més a més de fer una caracterització mecànica dels materials mitjançant provetes estandarditzades obtingudes per injecció, es van assajar els índex de fluïdesa dels materials nanocompòsits per justificar la voluntat d'utilitzar aquests materials per a la impressió 3D, mitjançant la justificació de l'augment de fluïdesa.

Resum. Estudi de la viabilitat de la impressió 3D amb material compòsit de matriu de PLA.

Silvia Arroyo Moreno

---

Com a conclusions finals generals del projecte s'obté que, tot i que la impressió 3D és una tècnica de fabricació més fàcil respecte a d'altres, si el que es vol imprimir és un material nou, s'ha de dedicar temps en fer recerca dels paràmetres d'impressió que requereix per tal d'obtenir resultats acceptables. Cal destacar que no només afecten els paràmetres bàsics d'impressió com la temperatura i mida de l'extrusor, temperatura del llit i la velocitat d'impressió, sinó que la capacitat i precisió de l'equip d'impressió són paràmetres a tenir molt en compte a l'hora de voler imprimir peces en 3D d'un material. A més a més, cal parar molta atenció a l'hora d'obtenir el filament.