

Treball final de grau

Estudi: Grau en Enginyeria Química

Títol: Estudi de la viabilitat de la impressió 3D amb material compost de matriu de PLA.

Document: Memòria

Alumne: Silvia Arroyo Moreno

Tutor: Dra. Helena Oliver-Ortega i Dr. José Alberto Méndez

Departament: EQATA

Àrea: Enginyeria Química

Convocatòria (mes/any): Setembre 2021

Índex de contingut

i.	Abreviatures	8
ii.	Agraïments	9
1.	Introducció	10
1.1	Situació actual	10
1.2	Àcid polilàctic (PLA)	12
1.3	Àcid làctic	16
1.4	Materials compòsits	17
1.4.1	Matriu	17
1.4.2	Reforç o càrrega	19
1.5	Nanocompòsits	23
1.5.1	Nanocompòsits de PLA reforçats amb nanoargiles (nanoclays)	24
1.6	Impressió 3D	26
1.6.1	Aplicacions	27
1.6.2	Tècniques d'impressió 3D	29
1.6.3	Equips d'impressió 3D	31
1.6.4	Materials usualment utilitzats	33
1.7	Antecedents	35
2.	Objectiu i abast	37
2.1	Objectiu	37
2.2	Abast	38
3.	Materials	39
4.	Mètodes i equips	40
4.1	Processat del material compòsit	40
4.2	Preparació del material concentrat o masterbatch	41
4.3	Preparació dels materials compòsits amb un 2, 4 i 8% en pes de nanoargiles	43
4.4	Obtenció de la gransa per a la seva transformació	44

4.5	Transformació dels materials compostos	45
4.5.1	Injecció en motlle	45
4.5.2	Impressió 3D de les provetes	45
4.6	Assajos de caracterització dels materials.....	47
4.6.1	MFI.....	47
4.6.2	Propietats a tracció	48
4.6.3	Propietats a flexió.....	51
4.6.4	Propietats a impacte	53
4.7	Estudi qualitatiu de la regularitat del fil extruït	54
5.	Resultats i discussió.....	55
5.1	MFI	55
5.2	Assaig a tracció dels materials injectats.....	57
5.3	Assaig a flexió dels materials injectats.....	61
5.4	Assaig d'impacte dels materials injectats	63
6.	Estudi comparatiu de les propietats de diferents PLA.....	65
6.1	Assaig a tracció.....	66
6.2	Assaig a flexió	69
7.	Discussió de la viabilitat de la impressió 3D.....	71
7.1	Impressora Tumaker Voladora NX HD	71
7.1.1	Assaig a tracció dels materials impresos.....	73
7.2	Impressora Ultimaker S3.....	75
7.3	Impressora Up Plus 2.....	78
7.4	Discussió problemàtica en la impressió 3D	79
8.	Pressupost del projecte.....	86
9.	Organització de les tasques del projecte.	88
10.	Conclusions	89
11.	Referències.....	92

Índex de figures

Figura 1-1. Exemples de diferents plàstics i bioplàstics, classificats per origen i biodegradabilitat ⁵	11
Figura 1-2. Mètodes per a l'obtenció de bioplàstics. Imatge adaptada de Peter Halley i John Dorgan ⁶	12
Figura 1-3. Estructura química del PLA.	13
Figura 1-4. PLA en forma de grànuls.	15
Figura 1-5. PLA en forma de fil en una bobina per a impressió 3D.	15
Figura 1-6. Estructura química de l'àcid làctic.	16
Figura 1-7. Representació de reforços continus desordenats dins una matriu.	21
Figura 1-8. Representació de reforços continus ordenats dins una matriu.	21
Figura 1-9. Representació de reforços discontinus dins una matriu.	21
Figura 1-10. Nanoargiles.	25
Figura 1-11. Representació de camí tortuós ²⁸	25
Figura 1-12. Bioimpressora simulant la impressió 3D d'un cor.	27
Figura 1-13. Impressió en 3D de "La Mona Lisa".	28
Figura 1-14. Rèpliques de fòssils i motlles per a replicar.	28
Figura 1-15. Primera casa a Espanya impresa en 3D, a València.	29
Figura 1-16. Impressió 3D mitjançant FDM.	29
Figura 1-17. Impressió 3D mitjançant SLA.	30
Figura 1-18. Impressió 3D mitjançant SLS.	30
Figura 1-19. Extrusor d'una impressora 3D.	31
Figura 1-20. Interfície d'un software de disseny d'una peça per a impressió 3D.	32
Figura 1-21. Impressora 3D, marca Tumaker, amb les parts més importants marcades.	33
Figura 1-22. Bobina d'ABS per a la impressió 3D.	34
Figura 1-23. SEM del material amb un 2% de nanoclays a 200 augments i a 10000.	35
Figura 4-1. Plastògraf Brabender.	40
Figura 4-2. Mesclador cinètic d'alta intensitat Gelimat.	40
Figura 4-3. Estufa de l'empresa Dycometal, model AFA 288.	41
Figura 4-4. Entrada de la cambra per als materials a l'equip Brabender.	42
Figura 4-5. Descàrrega del material compost de l'equip Brabender.	43
Figura 4-6. Material compost després de sortir de la Gelimat.	44
Figura 4-7. Molí.	44
Figura 4-8. Material compost després del molí.	44
Figura 4-9. Provetes per a assaig de tracció i flexió obtingudes per injecció.	45
Figura 4-10. Injectora semiautomàtica.	45
Figura 4-11. Extrusora de filament 3DEVO.	46
Figura 4-12. Materials embobinats, el més concentrat a dalt i el menys, a baix.	46
Figura 4-13. Equip MFI CEAST.	48
Figura 4-14. Equip muntat per assajar a tracció.	48
Figura 4-15. Gràfic general esforç-deformació.	50
Figura 4-16. Gràfic de les zones elàstiques de deformació de tres materials qualsevols.	50
Figura 4-17. Equip amb mordasses a tracció.	51
Figura 4-18. Imatge explicativa de què és la deflexió.	52
Figura 4-19. Equip d'assaig d'impacte.	53
Figura 5-1. Resultats del MFI.	56
Figura 5-2. Resultats de l'assaig a tracció del mòdul de Young.	58
Figura 5-3. Material del 2% en cloroform (esquerra) on es poden apreciar algunes contaminacions (marcades amb un cercle). A la dreta, imatge del filtre emprat per la filtració de la solució on es veuen clarament les contaminacions insolubles.	59
Figura 5-4. Resultats de l'esforç de trencament a tracció.	60
Figura 5-5. Resultats de la deformació de trencament a tracció.	61
Figura 5-6. Resistència a flexió dels materials de PLA.	62
Figura 5-7. Mòdul elàstic a flexió del PLA i els nanocmopostos.	62
Figura 5-8. Deformació a flexió dels materials.	63
Figura 5-9. Resultats de l'assaig d'impacte dels materials produïts.	64

Figura 6-1. Comparació de la resistència a tracció de materials d'ambdós PLA.	67
Figura 6-2. Comparació de la deformació màxima a tracció de materials d'ambdós PLA.	68
Figura 7-1. Provetes impreses de PLA 4043D amb impressora Tumaker.	71
Figura 7-2. Provetes impreses amb PLA Corbion amb impressora Tumaker amb direcció d'impressió 45º.	73
Figura 7-3. Impressora Ultimaker S3.	75
Figura 7-4. Prova de PLA Total-Corbion, impresa amb Ultimaker S3, en comparació amb una maquineta.	75
Figura 7-5. Proves de la impressió 3D del material al 2%, amb Ultimaker.	77
Figura 7-6. Impressora 3D Up Plus 2.	78
Figura 7-7. Impressió correcta del material del 2%.	78
Figura 7-8. Tros de filament de PLA+2%NC amb irregularitats apreciables.	80
Figura 7-9. Gràfic de les mesures de diàmetre del fil de composició 2%, obtingudes amb Image J.	81
Figura 7-10. Gràfic de les mesures de diàmetre del fil de composició 4%, obtingudes amb Image J.	82
Figura 7-11. Gràfic de les mesures de diàmetre del fil de composició 8%, obtingudes amb Image J.	83
Figura 7-12. Gràfic de les mesures de diàmetre del fil de totes les composicions, obtingudes amb Image J.	84
Figura 7-13. Prova impressió 3D, material al 2% amb impressora Ultimaker.	84
Figura 8-1. Gràfic del resum del pressupost.	86
Figura 9-1. Diagrama de Gantt de la planificació inicial de tasques.	88

Índex de taules

Taula 1-1. Propietats del PLA ^{11,12}	14
Taula 3-1. Propietats extretes de la fitxa tècnica del PLA Total-Corbion.	39
Taula 3-2. Propietats obtingudes de la fitxa tècnica i el certificat d'anàlisis de les nanoargiles dels proveïdors Sigma-Aldrich.	39
Taula 5-1. Resultats de l'assaig MFI.....	55
Taula 5-2. Resultats de l'assaig a tracció.	57
Taula 5-3. Resultats de l'assaig a flexió.	61
Taula 5-4. Resultats de l'assaig d'impacte.	63
Taula 6-1. Taula de les propietats físiques extretes de la fitxa tècnica del PLA Total-Corbion i del PLA NatureWorks.	65
Taula 6-2. Taula de resultats d'assaig a tracció d'ambdós PLA.....	66
Taula 6-3. Taula de resultats d'assaig a flexió d'ambdós PLA.....	69
Taula 6-4. Resultuats de l'assaig de resistència a l'impacte d'ambdós PLA.	70
Taula 7-1. Paràmetres establerts en la impressora Tumaker per imprimir PLA comercial 4043D.....	71
Taula 7-2. Proves fetes per detrmnar els paràmetres d'impressió òptims en la impressora Tumaker, per imprimir PLA Total-Corbion.	72
Taula 7-3. Resultats de l'assaig a tracció de les provetes impreses amb PLA 4043D i Total-Corbion.	74
Taula 7-4. Proves fetes per determinar els paràmetres d'impressió òptims en la impressora Ultimaker, per imprimir PLA Total-Corbion.	75
Taula 7-5. Proves fetes per determinar els paràmetres d'impressió òptims en la impressora Ultimaker, per imprimir material compòsit del 2%.	76
Taula 7-6. Proves fetes per determinar els paràmetres d'impressió òptims en la impressora Ultimaker, per imprimir material compòsit del 4 %.	76
Taula 7-7. Proves fetes per determinar els paràmetres d'impressió òptims en la impressora Ultimaker, per imprimir material compòsit del 8%.	77
Taula 7-8. Paràmetres d'impressió utilitzats en la impressora 3D Up Plus 2.	79
Taula 8-1. Resum del pressupost.....	86
Taula 8-2. Pressupost del projecte.	87

Índex d'equacions

Equació 4-1. Llei de Hooke.	49
Equació 4-2. Equació per obtenir l'esforç màxim a flexió ⁴⁴	52
Equació 4-3. Equació per a l'obtenció del mòdul elàstic a flexió.	52
Equació 4-4. Equació per a obtenir valors de deformació a partir de la deflexió ⁴⁵	52

i. Abreviatures

PLA: poliàcid làctic

NC: nanoargiles (de l'anglès "nanoclays")

FDM: modelat per deposició fosa (de l'anglès "Fused Deposition Modeling")

SLA: estereolitografia (de l'anglès "StereoLithography Apparatus")

SLS: sinterització selectiva per làser (de l'anglès "Selective Laser Sinteting")

ABS: acrilonitril butadiè estirè

PET: polietilè tereftalat

EU: Unió Europea

TDS: fitxa tècnica de producte (de l'anglès "technical data sheet")

ii. Agraïments

M'agradaria en aquest apartat del meu projecte fer una menció a totes les persones que m'han ajudat a portar-lo a terme, que d'alguna manera o d'una altra m'han fet tirar endavant.

Agrair als meus tutors, José Alberto Méndez i Helena Oliver, per donar-me la oportunitat de realitzar aquest projecte i per tota l'ajuda i consells donats. En especial, a l'Helena, agrair-li les hores de més que ha estat ajudant-me en la part experimental.

Esmentar també a en Ferran Serra, per ajudar-me en la injecció de provetes i en l'extrusió de fil, a més d'ensenyar-me a utilitzar la impressora i solucionar sempre tots els problemes que sorgien.

A en Quim Tarrés per l'ajuda donada a l'hora de fer els dissenys d'impressió i a en Xavier Espinach per col·laborar a l'hora de fer fotografies per poder treure conclusions.

Al grup de recerca GREP, per l'ajuda i consells donats, a més d'oferir les seves impressores per tal de tirar endavant el projecte.

A en Jordi Bayer, per implicar-se en el projecte i oferir les seves impressores per tal de trobar solucions.

I, per últim, a la meva família i amics, per tot el suport, paciència i consells que he rebut de la seva part.

1. Introducció

1.1 Situació actual

Els plàstics es van començar a estudiar a mitjans del segle XIX sense saber que serien els materials per excel·lència en gairebé tots els àmbits. Des del seu descobriment fins a l'actualitat, s'han convertit en materials indispensables ja que són molt lleugers i aquesta característica permet obtenir objectes amb una densitat baixa, i fàcilment processables¹. En molts casos s'obté la forma desitjada mitjançant processos tèrmics. A més a més, els plàstics, generalment, poden tenir diferents propietats mecàniques i físiques en funció de com siguin processats i, també, es poden variar les seves propietats si afegim reforços. Aquestes característiques dels plàstics els fan molt útils i versàtils, donant lloc a la seva elevada presència en una gran varietat d'àmbits com ara: el sector de l'embalatge; el sector més d'oci en objectes esportius o joguines es produeixen fent servir plàstic; objectes d'ús quotidià com estris de cuina i d'higiene; o el sector automobilístic i de la construcció. La indústria de l'obtenció i processat dels plàstics és molt important ja que ofereix ocupació laboral a més de 1,5 milions de persones en Europa².

Tot i aquests beneficis que ens ofereixen els plàstics, cal destacar la dependència que s'ha derivat d'ells i la poca consciència ambiental que hi havia fins fa uns pocs anys, a més de l'incorrecte o inexistent reciclatge que s'ha fet i es fa, ha provocat que s'hagin de buscar alternatives més sostenibles per cobrir aquestes necessitats. Segons un informe de "Plastics Europe, Productores de Materias Plásticas", l'any 2019 es van produir gairebé 370 milions de tones de plàstics a nivell mundial². Això significa obtenir una gran quantitat de residus provinents del petroli, residus nocius pel mediambient, perjudicials per la salut dels éssers vius i que poden tardar entre un centenar i un miler d'anys en descomposar-se³. A Europa, el percentatge de residus plàstics que s'aboquen de manera controlada, segons el mateix informe abans citat, és del 24,9%. Queda altament demostrada la necessitat de la societat per l'ús de materials plàstics, però, si aquests s'obtenen de la forma convencional, és a dir, utilitzant recursos fòssils no renovables com a matèria primera, es generen residus nocius i molt persistents en el temps i, paral·lelament s'aboquen de forma continuada, la situació esdevindrà insostenible. Per una altra part, una solució emprada en països de la EU com els països del nord d'Europa, consisteix en la prohibició de l'abocament de plàstics i la incineració total de tots els que no van a la línia de reciclatge. Tot i aquesta prohibició soluciona els problemes de l'abocament i derivats, la manca d'espai i contaminacions del medi ambient, la crema d'aquests materials suposa un increment dels gasos considerats d'hivernacle⁴.

Una alternativa a aquesta problemàtica són les materials que s'anomenen bioplàstics o biopolímers. Aquest tipus de polímers són d'origen renovable i poden ser biodegradables.

A continuació es mostra una imatge d'exemples de diferents plàstics i bioplàstics, classificats en funció del seu origen i biodegradabilitat.

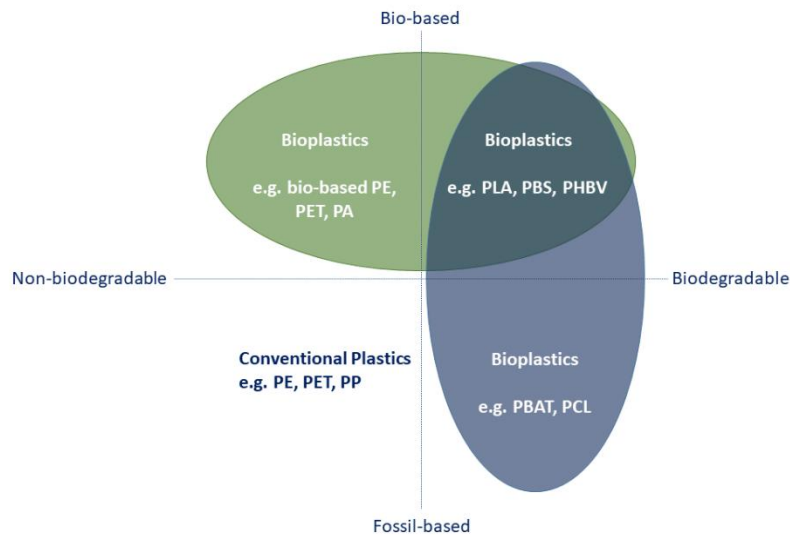


Figura 1-1. Exemples de diferents plàstics i bioplàstics, classificats per origen i biodegradabilitat⁵.

En aquesta imatge es poden apreciar quatre zones diferenciades, dues en funció de l'origen dels plàstics: origen renovable i origen no renovable; i les dues altres en funció de la biodegradabilitat: biodegradable o no biodegradable. Hi ha diverses combinacions possibles: Veiem que existeixen tres tipus de bioplàstics: el primer tipus que trobem, en la part superior esquerra de la Figura 1-1, són els bioplàstics que tenen origen renovable com per exemple a partir de sucres i olis vegetals, però no són biodegradables, és a dir, que no es poden descompondre per l'acció d'elements naturals o per acció d'agents biològics. En aquest grup trobem el polietilè biobasat (bio-based PE), el polietilè tereftalat (PET) i algunes poliamides o nylons (PA). Seguidament trobem els bioplàstics que són d'origen renovable i biodegradables. Aquesta és la opció més sostenible ja que no s'utilitza petroli per produir els plàstics i no es generen residus nocius ni permanents en el final de la seva vida útil. En aquest grup trobem poliàcid làctic (PLA), el polibutèlen succinat (PBS) i el polihidroxialcanoat (PHBV). Finalment, l'últim grup de bioplàstics que trobem són els que tenen un origen fòssil però són biodegradables. D'exemples d'aquest grup trobem el polibutèlen tereftalat-co-adipat (PBAT) i la policaprolactona (PCL).

En la part inferior esquerra trobem els plàstics convencionals, que són aquells que tenen el seu origen en matèries primeres fòssils i no són biodegradables. Com a exemples més habituals i els de major consum, trobem el polietilè (PE), el polietilen tereftalat convencional (PET) i el polipropilè (PP).

1.2 Àcid polilàctic (PLA)

El poliàcid làctic (PLA) és un biopolímer, d'origen renovable i biodegradable de tipus termoplàstic. Els biopolímers s'anomenen així ja que són d'origen renovable i són estructures moleculars formades per cadenes de monòmers que poden oferir propietats semblants als plàstics d'origen no renovable o fòssil. Es poden obtenir mitjançant la fermentació bacteriana de sucres, residus d'indústries, midó. En el cas del poliàcid làctic, s'obté concretament a partir de la fermentació de canya de sucre o del midó present en el blat, obtenint-se l'àcid làctic que serà sotmès a un procés de polimerització per acabar obtenint el PLA.

A continuació es mostra una figura que explica diferents mètodes d'obtenció de bioplàstics.

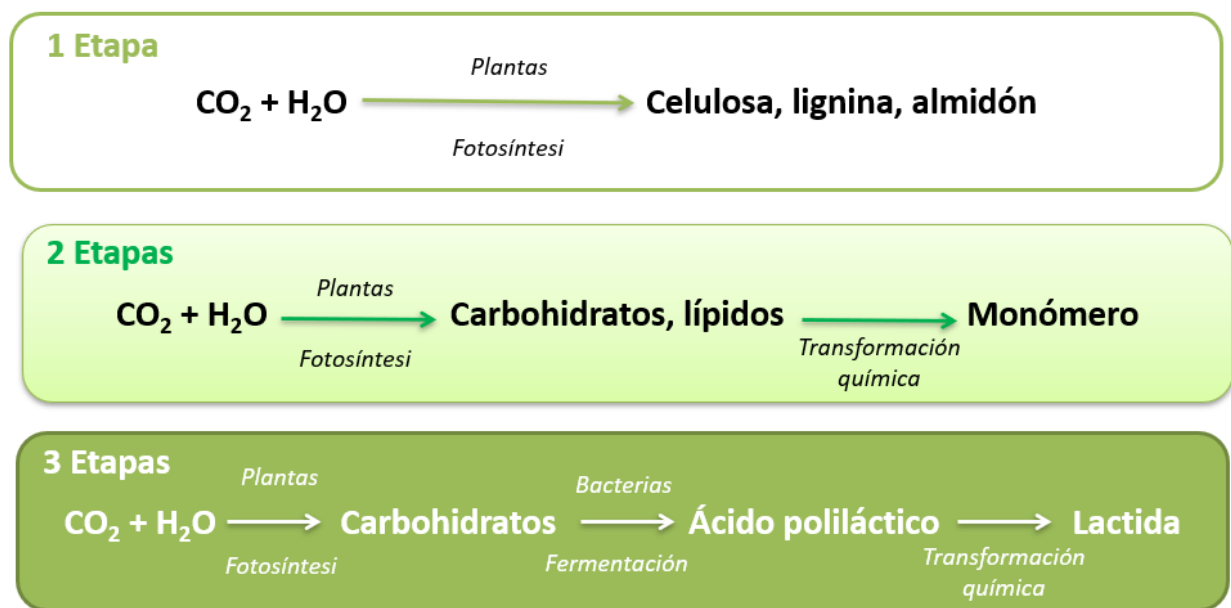


Figura 1-2. Mètodes per a l'obtenció de bioplàstics. Imatge adaptada de Peter Halley i John Dorgan⁶.

En la Figura 1-2 es poden observar dues formes d'obtenció de bioplàstics. En el primer rectangle veiem un mètode per obtenir biopolímers com cel·lulosa, lignina o midó.

Aquests biopolímers es formen mitjançant la transformació que fan les plantes mitjançant la fotosíntesis fent servir el CO₂ i l'aigua. Veiem, doncs, que aquest procés de transformació només consta d'una única etapa.

Seguidament trobem un procés d'obtenció de monòmers, que consta de dues etapes. La primera etapa és igual que la del cas anterior amb la diferència que de la fotosíntesis s'obtenen carbohidrats o lípids que, amb una posterior transformació química, s'obtenen els monòmers.

Finalment, el tercer rectangle és el procés d'obtenció del PLA. Es tracta del segon procés explicat, en el qual trobem tres etapes. La primera segueix sent la transformació del CO₂ i l'aigua en carbohidrats, mitjançant la fotosíntesis. A continuació, els carbohidrats obtinguts són sotmesos a una fermentació bacteriana per obtenir el poliàcid làctic, el monòmer, i finalment aquest àcid és tractat químicament per obtenir la polilactida.

La estructura química del PLA és com es pot apreciar en la següent imatge.

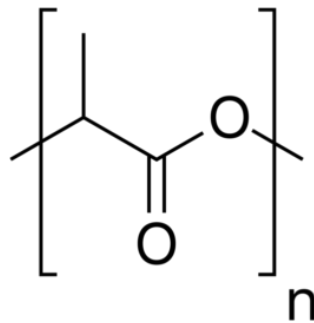


Figura 1-3. Estructura química del PLA.

El PLA va ser sintetitzat per primer cop en la dècada del 1930, però va ser a l'any 1980 quan es va començar a produir per tal d'utilitzar-lo en la nostra vida quotidiana. L'empresa que va començar amb la producció va ser Cargill. Des deleshores, s'ha convertit en el biopolímer més prometededor i actualment els seus usos es troben en expansió⁷.

Aquest bioplàstic té propietats mecàniques superiors al polietilè (PE) i al polipropilè (PP) i similars a les del PET, tot i que a baixes temperatures, com les que podria suportar un envàs apte per emmagatzemar en un congelador, el PLA es torna trencadís degut a la seva elevada temperatura de transició vitrea en comparació amb el PP o el PE⁸. Tot i així, el fet que pugui ser processat fent servir els mateixos equips que un plàstic convencional d'origen fòssil⁹, fa que sigui una opció molt més sostenible per produir tot tipus d'objectes com ampolles, motlles, films...

Les seves propietats físiques i mecàniques depenen de la composició del polímer, del seu pes molecular i de la seva cristal·linitat (grau d'ordre estructural d'un sòlid, com més gran, més resistent però més trencadís¹⁰).

A continuació es mostra una taula amb rangs de valors de les propietats més destacables del PLA.

Taula 1-1. Propietats del PLA^{11,12}.

Temperatura de fusió (°C)	150 – 175
Temperatura de transició vítre (°C)	60 – 65
Temperatura del motlle d'injecció (°C)	178 – 240
Densitat (g/cm ³)	1,21 - 1,43
Mòdul de Young (GPa)	3,3 - 3,6
Resistència a tracció (MPa)	47 – 70
Elongació (%)	3 – 6

El poliàcid làctic és biodegradable sota unes condicions específiques. Tot i que la opció més desitjable i sostenible seria que un bioplàstic es degradés ràpidament i a ser possible en medi aquós, l'estabilitat degut a la seva elevada temperatura de transició vítria no permet aquesta opció i cal un procés específic per tal de degradar-lo. Aquest procés de biodegradació es duu a terme mitjançant la hidròlisi dels seus enllaços èster i, posteriorment, s'ha de dur a terme una degradació enzimàtica a temperatura suficientment alta per tal que els microorganismes puguin descompondre'l a una velocitat apreciable¹³. És destacable que durant la degradació del PLA s'allibera diòxid de carboni (CO₂), que és un gas d'efecte hivernacle. Tot i així, el balanç de CO₂ en el procés d'ús del PLA, des de la seva obtenció fins el seu tractament com a residu, és nul, ja que el CO₂ alliberat és el mateix que absorbeix la planta de la qual obtenim el PLA durant el procés de la fotosíntesi¹⁴. També cal destacar que no és possible l'obtenció del PLA sense fer ús de recursos fòssils. Tot i que aquests recursos no renovables no formen part de l'estructura del polímer, són necessaris per les etapes de collita i recol·lecció. Amb el temps, es podrien substituir aquests recursos no renovables per d'altres renovables com la biomassa. Tot i així, en general l'obtenció del PLA és més sostenible que la d'altres plàstics convencionals¹⁴.

La formació del polímer es pot dur a terme mitjançant dos mètodes: per una banda, trobem l'obtenció per condensació directa de l'àcid làctic, que és un mètode poc utilitzat ja que es tracta d'una reacció d'equilibri en la qual es forma aigua que degrada la formació de la cadena polimèrica, de tal manera que només s'obté producte amb molt baix pes molecular. Per altra banda, tenim un mètode més usual que és el de la polimerització mitjançant l'obertura de l'anell L-lactida, anomenat també mètode ROP (de l'anglès, ring opening polymerization). Per obtenir el producte intermedi lactida es duu a terme una esterificació simple de dues molècules d'àcid làctic. En aquest sistema s'utilitza àcid làctic com a matèria primera i, usualment s'utilitza com a catalitzador clorur d'estany (II). No s'obté aigua addicional, de manera que s'obté PLA amb rangs de pesos moleculars variats, sovint més elevats. A més, aquest procés no requereix de dissolvents, fet que el fa més sostenible i respectuós amb el medi ambient.

El PLA normalment es comercialitza com a matèria primera en forma granulada com es pot apreciar en la Figura 1-4, o en forma de pèl·lets. També es comercialitza en altres formes per altres aplicacions, com és el cas de la Figura 1-5 que es veu una bobina de PLA destinada a la impressió 3D.



Figura 1-4. PLA en forma de grànuls.



Figura 1-5. PLA en forma de fil en una bobina per a impressió 3D.

1.3 Àcid làctic

L'àcid làctic o àcid 2-hidroxiopropanoic és una molècula orgànica amb tres carbonis. Es pot observar a la *Figura 1-6* que la molècula està composta per una cadena de 3 carbonis, amb un àcid carboxílic al primer carboni i un alcohol al segon.

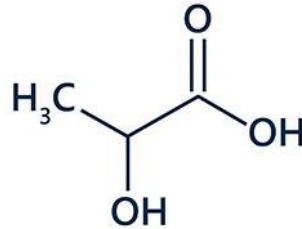


Figura 1-6. Estructura química de l'àcid làctic.

Existeixen dos estereoisòmers (molècules iguals però amb diferent orientació tridimensional dels àtoms en l'espai) d'aquest àcid, l'àcid làctic L-levógiro(+) i el D-dextrógiro (-). Usualment, el PLA que conté un contingut majoritari de monòmer L té unes propietats superiors.

Existeixen dos tipus de processos per l'obtenció d'aquest àcid:

En primer lloc tenim el procés per síntesi química mitjançant el qual s'obté una mescla racèmica òpticament inactiva¹⁵, és a dir, fraccions molars iguals d'àcid D i L en les quals els efectes polaritzants de cada enantiòmer s'anul·laran amb els complementaris. Per altra banda, tenim la producció biotecnològica en la qual s'obté àcid làctic en les seves formes enantiomètriques, és a dir, s'obtenen molècules les quals una és la imatge especular de l'altre i no es superposen entre elles. El mètode més utilitzat és el biotecnològic⁷.

Les aplicacions del PLA són variades. En la indústria d'aliments, per exemple, es pot utilitzar com a envàs per a aliments frescos i amb temps de vida limitat, ja que el PLA presenta unes propietats barrera avantatjoses per aquesta utilitzat. El PLA ofereix resistència al pas de CO₂, O₂ i H₂O a través d'ell. Un àmbit d'ús del PLA, també, és en aplicacions mèdiques per a encapsular medicaments de la següent manera: el medicament és absorbit en el centre d'una matriu de PLA, que protegeix el medicament de l'organisme humà. A mesura que la matriu polimèrica es va hidrolitzant, el medicament es va alliberant.

En l'actualitat, està sorgint una aplicació innovadora per aquest bioplàstic, la impressió 3D. El PLA és fàcilment imprimible ja que, tot i tenir una viscositat superior a la d'altres materials usualment utilitzats en impressió 3D, com l'ABS, té una temperatura de fusió relativament baixa (entre 150 i 190 °C) comparada amb altres materials d'impressió 3D.

1.4 Materials compòsits

Els materials compòsits, com el seu nom indica, són materials formats a partir de la combinació de dos o més components, amb l'objectiu d'obtenir un material nou que disposi d'una combinació de les propietats que tenen els materials individuals amb els quals s'ha format. Un dels casos més habituals és el reforç de matrius polimèriques per tal d'augmentar les seves propietats mecàniques, com és el cas del PP reforçat amb fibra de vidre. Cal destacar que no es produeix cap reacció química entre els diferents components i que la mescla és totalment heterogènia. Generalment, un material compòsit està format per dues o més fases ben diferenciades entre elles: per una banda, la fase que anomenem matriu i és la part continua, i per l'altra, la fase que fa referència a la càrrega i/o reforç del compòsit¹⁶.

1.4.1 Matriu

La matriu és una fase contínua i, generalment menys rígida. La seva funció és molt bàsica: serveix per donar estabilitat al material, a més, transmet les tensions que es puguin produir als reforços. La matriu fa d'enllaç amb els reforços i els manté en una posició fixa, a més de protegir-los de l'exterior i del deteriorament que podrien experimentar.

Hi ha diferents tipus de matriu:

1.4.1.1 Matrius orgàniques o polimèriques

Es caracteritzen per la seva baixa densitat i resistència mecànica. Tenen una alta tenacitat i resistència a la corrosió. El fet que siguin matrius econòmiques i ràpides i senzilles de processar fa que siguin unes matrius molt utilitzades en el món dels materials compòsits. Tot i així, no s'ha d'oblidar que es tracta de plàstics i s'han de tenir en compte els factors que els poden degradar, com factors mediambientals com la humitat, la temperatura¹⁷...

Ahora, aquest tipus de matrius es poden classificar en tres subgrups, en funció del tipus de plàstic del que estiguem parlant:

- **Matrius termoplàstiques**
Estan formades per molècules unides entre elles per forces dèbils, això fa que siguin deformables amb l'acció de la temperatura i que endureixin al refredar, sent aquest procés totalment reversible.
S'utilitzen comunament per aplicacions que no tinguin requisits gaire exigents a nivell de propietats.
- **Matrius termoestables**
En aquest cas, les cadenes de molècules estan reticulades, cosa que fa que la seva disposició sigui permanent i no alterable sense que la matriu es degradi.
Són més utilitzades per aplicacions on es requereix un material compòsit d'altres prestacions.
- **Matrius elastòmers**
Aquest tipus de matrius també s'anomenen resines i bàsicament s'utilitzen en neumàtics i cintes transportadores.

1.4.1.2 Matrius metàl·liques

Aquest tipus de matrius, com el seu nom indica, són les conformades per materials metàl·lics. Ofereixen una capacitat d'augment de la resistència, tenacitat i rigidesa al material compòsit, a més de tenir un bon comportament a elevades temperatures, cosa impossible en matrius polimèriques, per exemple. Tot i així, aquest tipus de matrius són difícils de processar i, generalment, s'obtenen materials compòsits d'elevades densitats¹⁸. En aquest tipus de matrius és important escollir bé el reforç que, en conjunt, conformaran el material compòsit. S'haurà d'escollir un reforç en funció de la temperatura de fusió de la matriu metàl·lica.

1.4.1.3 Matrius ceràmiques

Ofereixen al material compòsit una gran resistència a altes temperatures i a esforços mecànics, tot i que la seva conductivitat tèrmica i elèctrica són baixes. Com els materials ceràmics, aquest tipus de matriu ofereix una baixa tenacitat al material compòsit, per això sovint es combina amb reforços amb un alt mòdul de Young per tal que la matriu sigui capaç de transmetre tensions als reforços sense trencar-se¹⁷.

Les matrius ceràmiques presenten gran resistència a compressió, però molt baixa a tracció; així doncs, el que es fa generalment és combinar una matriu ceràmica amb un reforç que tingui alta resistència a tracció.

1.4.2 Reforç o càrrega

Pel que fa al reforç del material compòsit, es tracta d'una fase discontinua i més rígida que incrementa la rigidesa i la resistència del conjunt a més d'absorbir les tensions que es puguin produir.

Existeixen dos tipus de reforços.

- Per una banda tenim els reforços discontinus:

Aquest tipus de reforç són partícules o fibres curtes.

Els materials compòsits amb reforços de tipus partícula presenten unes propietats idèntiques en totes les direccions estudiades, ja que la distribució dels reforços dins la matriu no està orientada en cap direcció¹⁹. Això fa, però, que l'augment de les propietats del material compòsit que correspon a la fase de reforç no sigui gaire notori. Tot i així, són una bona opció quan l'aplicació final del compòsit no requereix unes propietats molt exigents ja que es tracta de materials poc costosos i fàcilment processables. En funció de les característiques dels reforços discontinus obtindrem materials compòsits amb diferents característiques. Per exemple, si utilitzem partícules dúctils, aconseguirem augmentar la tenacitat però, si les partícules són rígides, augmentarà la rigidesa del compòsit.

- Per una altra banda tenim els reforços continus:

Es tracta de teixits, fibres llargues o làmines. En aquest cas entenem com a fibres llargues aquells materials que presenten una longitud molt superior a la seva secció transversal. Aquest tipus de reforç actuarà sobre les propietats del material compòsit en funció de l'ordenació estructural que tingui dins la matriu.

Si els reforços estan ordenats i orientats en una mateixa direcció, el compòsit presentarà millors propietats amb esforços produïts en la direcció en la qual aquests estan ordenats; mentre que si apliquem un esforç en la direcció perpendicular als reforços, les propietats seran pitjors, ja que en aquest cas els reforços no estarien participant i només la matriu estaria aguantant l'esforç. Si pel cas contrari, els reforços estan desordenats dins la matriu, les propietats haurien de ser similars en totes les direccions sempre i quan els reforços estiguin ben distribuïts per la matriu.

La Figura 1-7 representa una disposició desordenada i homogènia de reforços discontinus mentre que la Figura 1-8 representa una matriu amb reforços continus disposats de manera ordenada.

Les fletxes representarien un esforç qualsevol en el qual només ens interessa la direcció. Es pot apreciar que en la disposició ordenada de reforços, l'esforç en direcció vertical és suportat per la matriu i per els reforços, ja que aquests són llargs i són capaços de suportar esforços al estar orientats en la mateixa direcció. En canvi en l'esforç en l'eix horitzontal s'observa que només el suporta la matriu ja que els reforços tenen una secció molt petita que no és capaç de sumar resistència davant l'esforç en aquesta direcció.

Pel que fa a la disposició desordenada s'observa que, com que les fibres estan repartides homogèniament i de manera aleatòria, la resistència que presentarà el material compòsit davant els esforços en ambdues direccions seran molt similars (no iguals ja que mai s'obté una distribució perfectament homogènia dels reforços en la matriu)

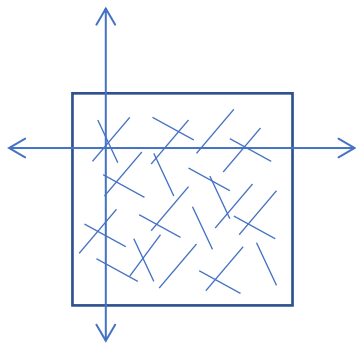


Figura 1-7. Representació de reforços continus desordenats dins una matriu.

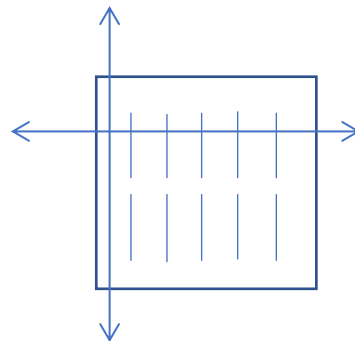


Figura 1-8. Representació de reforços continus ordenats dins una matriu.

Aquest comportament desigual davant esforços en direccions diferents en funció de l'ordenació dels reforços només succeeix si es tracta d'un material compost amb reforços de tipus continu. Els reforços discontinus, com ja he explicat prèviament, no s'ordenen en cap direcció. Les partícules es poden considerar iguals de longitud com de secció, de la mateixa manera que les fibres curtes, així doncs, no hi haurà cap direcció en la qual el reforç discontinu presenti més resistència que en altres direccions.

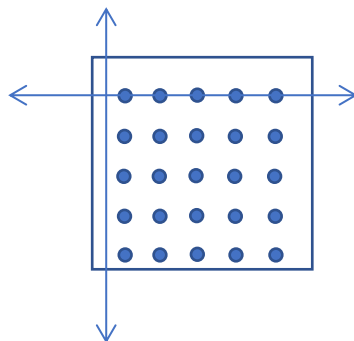


Figura 1-9. Representació de reforços discontinus dins una matriu.

En la actualitat, els reforços més utilitzats per a obtenir materials compostos són les fibres²⁰.

Existeixen diferents tipus:

- Fibres de vidre.

La fibra de vidre està formada per múltiples filaments molt fins de diòxid de sílice. Aquest tipus de fibra són molt utilitzades ja que presenten una gran resistència a tracció, a més de ser flexibles i bones aïllants tèrmiques, elèctriques i acústiques. També són resistents a l'atac químic²¹. Les fibres de vidre presenten les mateixes propietats en totes les direccions.

- Fibres de carboni.

Les fibres de carboni estan formades per molts filaments de carboni fins, d'uns 5 a 10 µm de diàmetre. Aquest tipus de fibra s'utilitza en casos on interressi una alta resistència, rigidesa i duresa. Tenen una densitat molt baixa però ofereixen unes propietats mecàniques molt bones²².

Aquest fet és molt interessant ja que es pot obtenir un material molt lleuger amb unes propietats mecàniques similars a les d'un metall.

- Fibres orgàniques.

Aquest tipus de fibra s'obté a partir de polímers. Presenten característiques tal com la resistència a la corrosió i a altes temperatures, baixa densitat i molt bona resistència a l'impacte.

- Fibres ceràmiques.

Aquestes fibres solen ser formades per quars. Les propietats més destacables que presenten són: resistència al xoc tèrmic, flexibilitat i allargament baix davant esforços.

1.5 Nanocompòsits

Els materials nanocompòsits són bàsicament el mateix que els materials compòsits, la única diferència és que en els nanocompòsits, com el seu nom indica, els reforços són nanoreforços, que són aquells reforços de mides situades entre 1 a 100 nanòmetres, en alguna de les tres dimensions possibles.

Com es pot suposar, aquests materials no són apreciats a ull nu, la qual cosa ens força a utilitzar equips per poder observar-los. Una tecnologia que ens permet estudiar aquests materials és la microscopia electrònica de rastreig (SEM).

Les propietats dels nanocompòsits no depenen només dels materials individuals amb els quals es forma, si no també de la morfologia dels nanoreforços²³.

Hi ha diferents tipus de nanomaterials, que són els que actuarien com a reforç d'un nanocompòsit. Els tipus més coneguts són:

- Nanomaterials basats en carboni.
Provenen de la combustió incompleta de productes derivats del petroli i s'utilitzen bàsicament com a pigments i com a nanoreforços en matrius de cautxú. Un nanomaterial basat en carboni molt conegut és el grafè, que és una xarxa hexagonal monocapa d'àtoms de carboni.

- Nanomaterials basats en metalls.
Aquests nanomaterials presenten una gran varietat de formes estructurals; això dona la possibilitat d'escollir el que més s'avingui en funció de la utilitat que requereixi el material nanocompòsit final. Existeixen nanopartícules d'or, de plata, nanopartícules de ferro... Les seves utilitats són molt variades, des de l'àmbit de la medicina, passant per la producció de materials tèxtils, cosmètics i fins i tot refrigerants.

- Nanomaterials basats en argiles o sílices.

Aquests nanomaterials són, bàsicament, roques sedimentàries, argiles i/o minerals basats en silicats tractats per convertir-se en materials de mida nanomètrica. Es presenten en forma de sòlid en pols. S'utilitzen per tractar efluents, recuperar metalls i com a nanoreforços en matrius polimèriques.

Els nanomaterials són una bona opció perquè permeten obtenir propietats similar als materials compòsits amb menor quantitat de càrrega i en alguns casos propietats més específiques (com les propietats barrera). Tot i així, hi ha un risc molt elevat de que aquests materials es transformin en una font de contaminació molt perillosa que no es podria veure a ull nu²⁴. Les nanopartícules es poden escampar per la atmosfera en la seva obtenció i/o processat, la qual cosa podria comportar una acumulació en l'aire, sòl, aigües i en la vegetació. Cal destacar, també, que les nanopartícules tenen una mida que les permet penetrar dins les cèl·lules dels éssers vius i, per exemple, una nanopartícula de tipus metàl·lica podria comportar danys en els teixits o càncer de pulmó. A més, si hi hagués contaminació d'aquest tipus de partícules seria molt difícil d'eliminar ja que, com s'ha esmentat abans, aquestes no són apreciables a ull nu i és difícil trobar equips que siguin capaços de captar aquestes partícules tant petites.

Així doncs, si és cert que els nanomaterials permetrien obtenir productes més sostenibles i eficients, existeix un gran desconeixement actualment i, per tant, el millor és tractar-los amb molta precaució per provocar el mínim impacte possible tant al mediambient com als éssers vius.

1.5.1 Nanocompòsits de PLA reforçats amb nanoargiles (nanoclays)

En el cas del material nanocompòsit plantejat en aquest treball, s'han utilitzat nanoargiles com a nanoreforç per a una matriu de PLA. Les nanoargiles són bàsicament argiles tamitzades per tal de poder fer servir la mida adequada, és a dir, partícules d'argila amb una mida entre 1 i 100 nanòmetres en una dimensió com a mínim²⁵.

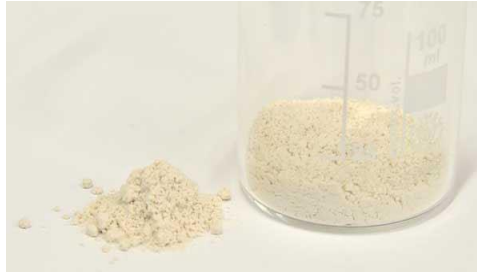


Figura 1-10. Nanoargiles.

Les nanoargiles proposades, al no estar modificades de cap forma, són respectuoses amb el mediambient i tenen un cost baix²⁶. L'ús de nanoargiles com a reforç en materials compostos esta sovint vinculat a la capacitat de millorar les propietats barrera²⁷. Això és degut principalment a la exfoliació de les argiles en els materials formant el que es coneix com un camí tortuós. A continuació es mostra una imatge:

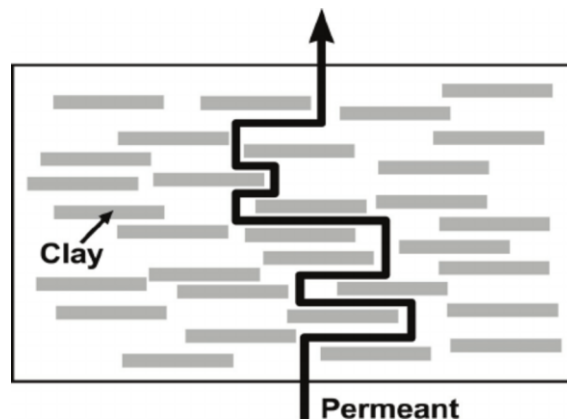


Figura 1-11. Representació de camí tortuós²⁸.

La Figura 1-11 mostra el que podria ser un film per envasament d'aliment fresc compost per una matriu polimèrica amb nanoargiles com a reforç. Quan aquestes argiles es troben exfoliades en el material presenten aquest aspecte de plaques.

Les plaques de nanoargiles (clay a la figura) dificulten l'entrada d'una substància permeable qualsevol, com podria ser oxigen, diòxid de carboni, aigua, ja que obliguen a recórrer aquest camí tortuós, mentre que en un material sense elles, els gasos podrien penetrar més fàcilment al film, el que voldria dir que arribarien en un temps més curt a l'aliment fresc i, per tant, aquest es faria malbé en un temps inferior²⁹.

Prèviament, al grup de recerca LEPAMAP-PRODIS, s'han produït nanocompòsits de PLA reforçats amb nanoargiles per la l'envasament alimentari, i es va observar que en afegir les nanoargiles a la matriu de PLA la fluïdesa del material experimenta una tendència a l'alça. Aquesta observació, que fins i tot comportava una dificultat en el processat dels materials amb elevat contingut de nanoclays podria ser beneficiosa per a d'altres aplicacions com ara la Impressió 3D. En aquest projecte s'estudiarà la viabilitat de la impressió 3D d'aquests materials.

1.6 Impressió 3D

La impressió 3D és una tecnologia de fabricació mitjançant addició de material, és a dir, l'objecte fabricat amb aquesta tecnologia es va creant a mesura que es van superposant les capes de material, una a sobre de l'altre. Generalment, obtenir un objecte mitjançant impressió 3D és més econòmic i fàcil que no pas utilitzant altres tecnologies de fabricació, però, cal tenir en compte quins requisits ha de tenir l'objecte final, i com d'exigents són³⁰. Si el resultat ha de ser una peça en la qual s'hagin d'apreciar detalls molt petits haurem d'utilitzar un millor equip d'impressió en 3D, i per tant, un equip més car.

Els productors d'objectes per impressió 3D solen fabricar-los mitjançant muntatge. Imprimeixen les diferents parts i, mitjançant un simple acoblament, s'obté l'objecte final. Aquest procés és molt interessant ja que permet obtenir un objecte amb parts de diferents materials, el que suposa tenir propietats físiques i mecàniques diferents en cada part de la peça final. És a dir, que si volem obtenir una peça que hagi de ser molt rígida per un costat i molt flexible per un altre, aquest procés ens ho permetria fer fàcilment.

Aquesta tecnologia és molt utilitzada, també, perquè permet obtenir una eficiència del material del 90%³¹, en comparació amb les pèrdues majors que es produeixen per altres sistemes de transformació. A més, obre moltes oportunitats per a la personalització de peces en massa i la perfecció sistemàtica.

En els propers anys s'espera que hi hagi molts avenços que faran de la impressió 3D una tecnologia molt més atractiva del que ja és actualment³¹. El principal avenç farà referència a la velocitat d'impressió. S'estima que aquesta es podrà augmentar considerablement gràcies a una impressora 10 cops més ràpida creada pel "*Laboratorio de Fabricación y Productividad del MIT (Institut de Tecnologia de Massachusetts)*". Aquest fet permetrà imprimir peces en sèrie molt més ràpidament, fet encara molt més atractiva la impressió 3D ja que requerirà un temps de producció inferior.

Un altre avenç molt interessant serà l'auge de la impressió 3D de metalls, que permetrà obtenir peces metàl·liques convencionals molt més lleugeres sense residus de fabricació.

També, s'està tornat molt més accessible el que s'anomena escàner 3D. És una eina que permet escanejar un objecte en 3D per tal de poder-lo reproduir mitjançant addició de material. Aquesta innovació és molt interessant per replicar objectes difícils de fabricar amb altres tècniques com la injecció, fabricació per motlle...

En síntesi, aquesta tecnologia, la impressió 3D, és una tecnologia en desenvolupament molt atractiva i que serà una molt bona opció per tal de fabricar peces a mida en un temps inferior, el que comporta un ús menor d'energia. Aquesta tècnica permet personalitzar les peces de manera fàcil, sense comprometre el procés de fabricació en sèrie de les peces i les peces obtingudes són, generalment, amb molta més qualitat i molt més versàtils. A més a més, encara es tracta d'una tecnologia en desenvolupament, no s'ha arribat al màxim, el que vol dir que segueix en continu estudi i el més probable és que, en pocs anys, s'arribin a descobrir noves tècniques que faran aquesta tecnologia molt més atractiva³².

1.6.1 Aplicacions

La impressió 3D s'utilitza per fabricar objectes i productes de molts àmbits diferents. Per exemple, en l'àmbit de la medicina ha tingut un gran impacte; es poden fabricar òrgans i teixits amb el que s'anomenen bioimpresores 3D i amb elles s'ha aconseguit, fins i tot, imprimir pell viva per poder trasplantar a persones. Amb impresores 3D convencionals s'han fabricat implants, pròtesis personalitzades... S'està treballant en aquest àmbit per tal d'imprimir òrgans per trasplantar.



Figura 1-12. Bioimpresora simulant la impressió 3D d'un cor.

També s'està començant a utilitzar aquesta tecnologia en l'àmbit de l'alimentació, ja que permet personalitzar els ingredients del producte alimentari final. Actualment els ingredients més utilitzats són el sucre i la xocolata, però també s'elabora menjar a partir de la impressió 3D de microalgues³³.

Una altra aplicació seria en el món de l'art i de l'arqueologia. Quan es troba algun objecte antic que es considera important, se'n fan rèpliques per exposar-les als museus. Convencionalment, es fabriquen motlles amb materials de textures gomoses i, a continuació, es replica l'objecte en guix o resina epoxi.

Utilitzar la tecnologia d'impressió 3D en aquest àmbit ens permet estalviar temps, a més, com que només s'imprimiria l'objecte, el material del motlle s'estalviaria. En el món de l'art ja s'han dut a terme projectes per tal d'imprimir quadres famosos en 3D. Això permetria a les persones invidents poder tocar-los i imaginar-los.



Figura 1-13. Impressió en 3D de "La Mona Lisa".



Figura 1-14. Rèpliques de fòssils i motlles per a replicar.

En l'àmbit de l'arquitectura ja s'han imprès ponts, cases i tot tipus de mobiliari urbà. S'imprimeix mitjançant capes de ciment molt fines, que a mesura que es van dipositant una a sobre de l'altra es va formant un bloc de ciment sòlid³⁴.



Figura 1-15. Primera casa a Espanya impresa en 3D, a València.

Ja és molt habitual trobar peces mecàniques, de qualsevol procés industrial o màquina, obtingudes amb aquesta tecnologia ja que permet obtenir-les molt més ràpidament.

En resum, la impressió 3D pot crear gairebé qualsevol objecte que imaginis, des d'objectes comuns quotidians, armes de foc, accessoris pels nostres mòbils...

1.6.2 Tècniques d'impressió 3D

A continuació s'exposen tres de les tècniques més utilitzades per obtenir objectes per impressió 3D.

1.6.2.1 Modelat per deposició fosa (FDM)

És la tècnica que s'utilitza, majoritàriament, per polímers termoplàstics. Es tracta de la creació de l'objecte final mitjançant deposició del material fos a partir de l'extrusió d'aquest. És la tècnica per excel·lència de la impressió 3D³⁵.

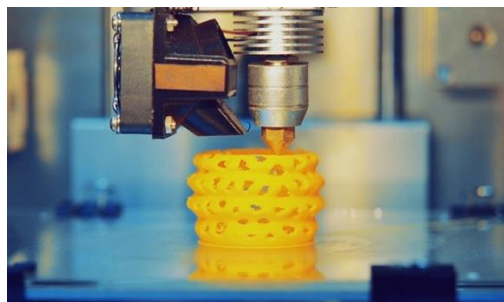


Figura 1-16. Impressió 3D mitjançant FDM.

1.6.2.2 Estereolitografia (SLA)

Aquesta tècnica es basa en la solidificació de l'objecte mitjançant llum. Només solidifica la part de l'objecte que rep la llum, això fa que encara es pugui adherir més material en la part que no està seca de l'objecte. Per tal de poder fer ús d'aquesta tècnica es requereix que el material sigui un fotomonòmer. Un fotomonòmer és aquell monòmer el qual passa a un estat excitat quan l'hi incideix llum. Un cop passat a l'estat excitat, és capaç de començar una reacció de fotopolimerització amb els enllaços lliures que queden dins del material, d'aquesta manera solidifica. Hi ha diferents tipus de fotomonòmers i cadascun d'ells passa a l'estat excitat amb una longitud d'ona de llum diferent; és per això que cal que coneguem el nostre material per tal d'aportar-li la llum adequada per a la seva solidificació³⁶.

Es pot apreciar en la Figura 1-17 que la impressora per aquest tipus de tècnica ve incorporada amb una cambra que és l'encarregada de proporcionar la llum per tal que es dugui a terme la fotopolimerització.



Figura 1-17. Impressió 3D mitjançant SLA.

1.6.2.3 Sinterització selectiva per làser (SLS)

En la tècnica de SLS és un làser el que solidifica el material, i en aquest cas el material és un sòlid, normalment pols de polímer. Així doncs, el làser va solidificant el polímer en forma de pols i va unint les molècules properes a la seva trajectòria³⁷. La construcció de l'objecte final és semblant a la tècnica FDM però amb aquesta tècnica s'obtenen resultats molt més precisos.



Figura 1-18. Impressió 3D mitjançant SLS.

Per explicar els següents apartats s'utilitzarà la tècnica d'impressió 3D de modelat per deposició fosa (FDM), que és la més utilitzada actualment i de la que es farà ús en aquest projecte.

1.6.3 Equips d'impressió 3D

1.6.3.1 Parts

Una impressora 3D sempre tindrà aquestes parts bàsiques:

- Extrusor:

És una peça calefactada amb un forat de diàmetre conegut a la part de sota. El diàmetre d'aquest forat afecta directament a la qualitat i a la velocitat d'impressió, ja que l'amplada de cada línia impresa i l'altura de cada capa depenen d'ell. L'extrusor es pot canviar depenent del material amb el que s'imprimeixi, el més comú és l'extrusor de 0,4 mm, però també existeixen més petits com el de 0,25 mm o més grans com el de 0,6 mm. L'extrusor és la part on fon el material, normalment en forma de fil provinent d'una bobina. És la part mòbil de la impressora, ell és l'encarregat de moure's sobre el llit per tal d'imprimir la forma desitjada.

L'extrusor és alimentat mitjançant un sistema que empeny el fil de la bobina cap a ell.



Figura 1-19. Extrusor d'una impressora 3D.

- **Llit:**

El llit és la part on van reposant les capes que va imprimint l'extrusor. També és una part calefactada ja que la primera capa de la peça s'ha de mantenir adherida fins que no s'acabi la impressió. Normalment, al llit s'estableix una temperatura igual a la de transició vítria del material amb el que s'imprimeix. El llit també es mou, a mesura que es van imprimint les capes una a sobre de l'altra, el llit es va movent lleugerament cap avall, per tal de que no es toquin l'extrusor i la peça impresa.

- **Software informàtic:**

El software informàtic no és una part física de la impressora però tot i així, és un element indispensable per a la impressió. Per tal de poder imprimir en 3D, és necessari tenir un disseny de la peça que es vol obtenir; així doncs, s'ha de fer ús d'un software informàtic que permeti dibuixar aquest disseny i obtenir un format d'arxiu que la impressora pugui processar. En aquest disseny es pot escollir també el número de capes de la peça i la direcció en la qual s'imprimirà. Hi ha impressores que permeten escollir quin percentatge d'emplenat vols que tingui la teva peça, és a dir, si vols que sigui una peça massissa, una peça buida o una opció intermitja. Alguns exemples de softwares utilitzats són el TinkerCAD, l'Sketchup...

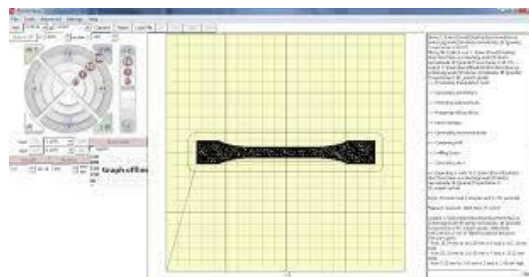


Figura 1-20. Interfície d'un software de disseny d'una peça per a impressió 3D.

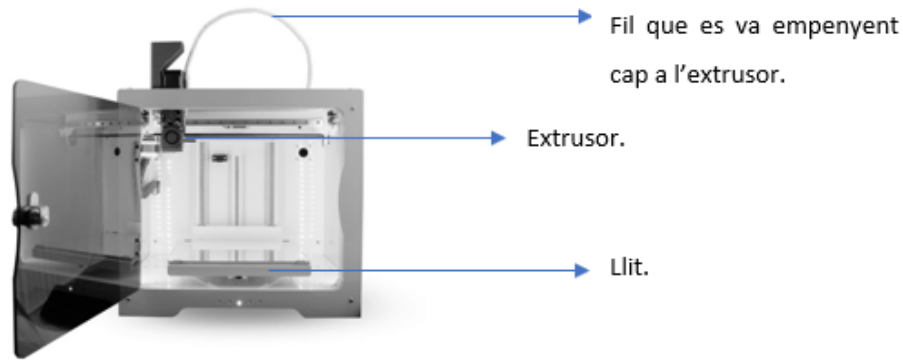


Figura 1-21. Impressora 3D, marca Tumaker, amb les parts més importants marcades.

1.6.4 Materials usualment utilitzats

Aquest tipus de tecnologia requereix de materials amb una certa fluïdesa, ja que el material ha de poder fluir bé per l'extrusor però no ha de ser totalment líquid o el resultat de la peça final no seria acceptable. Així doncs, excepte casos concrets en indústries alimentàries i en l'àmbit de l'arquitectura, entre d'altres, la majoria d'impressores 3D utilitzen materials polimèrics de tipus termoplàstic. Això fa que durant la impressió el material estigui en un estat viscos i, a mesura que es va dipositant sobre el llit, es va refredant. Cal tenir en compte que s'ha d'ajustar la temperatura de l'extrusor per tal d'ajustar-lo a una fluïdesa adequada. La temperatura del llit també s'ha d'ajustar per tal que la peça quedi ben adherida a ell i que les capes s'adhereixin bé entre elles.

Així doncs, les impressores de polímers requereixen, bàsicament, d'un material termoplàstic que sigui fluid. Aquestes característiques les tenen per exemple l'àcid polilàctic (PLA) o l'acrilonitril butadiè estirè (ABS) que són els materials per excel·lència en la impressió 3D³⁸. Tot i així, també s'imprimeix amb tereftalat de polietilè (PET), nylon...

El poliàcid làctic, com ja he explicat abans, és un termoplàstic biodegradable; així doncs, és la opció més respectuosa pel mediambient a l'hora d'escollir material per impressió 3D; a més té una temperatura de fusió més baixa que l'ABS. El PLA, però, té un inconvenient respecte a l'ABS, i és que, tot i que ambdós materials absorbeixen molècules d'aigua de l'ambient, el PLA ho fa amb més facilitat³⁹. Això comporta que la impressió del PLA serà més difícil ja que quan està saturat d'aigua, la temperatura d'extrusió haurà de ser més alta però, més líquid es tornarà el material i pitjor resultat final obtindrem.

L'ABS és molt dur, no gaire flexible i resisteix a temperatures considerablement altes. Té una temperatura de fusió d'entre 210 i 250°C. És el material més utilitzat per a la impressió 3D ja que el seu processat posterior a la impressió és fàcil; és a dir, es pot polir fàcilment i els defectes que pugui tenir la peça final són fàcilment eliminables amb acetona. Tot i així, és tracta d'un polímer d'origen fòssil i té el desavantatge que es pot deteriorar si s'exposa durant molt de temps a la llum solar.

Els filaments més utilitzats, esmentats i explicats abans, no són flexibles així que no serveixen per aplicacions que requereixin d'aquesta característica. En aquests casos es solen combinar polímers plàstics amb polímers de cautxú. El cautxú és un polímer molt flexible de tipus termoestable, és a dir, un cop escalfat i refredat, la forma que tingui serà la definitiva. Aquest fet fa que no sigui imprimible per si sol i s'hagi de combinar amb un polímer de tipus termoplàstic, formant un elastòmer termoplàstic. Aquest nou tipus de polímer seria perfectament imprimible i donaria a l'objecte final la flexibilitat desitjada.



Figura 1-22. Bobina d'ABS per a la impressió 3D.

1.7 Antecedents

Anteriorment, en el grup de recerca LEPAMAP-PRODIS, on s'ha desenvolupat aquest projecte, es van preparar uns materials nanocompòsit basats en PLA reforçat amb nanoargiles per el seu ús en l'àmbit de l'embalatge de aliments (productes frescos). Aquesta aplicació estava relacionada amb la capacitat que tenen les nanoargiles per modificar el transport de gasos (oxigen i vapor d'aigua) a través del polímer, incrementant les propietats barrera del material, la seva bona processabilitat i la capacitat de biodegradació d'aquests materials⁴⁰. No obstant, i relacionat amb la bona processabilitat dels materials, es va observar un increment de la fluïdesa del material en augmentar el contingut en nanoargiles (2-8% en pes). Aquesta fluïdesa no era del tot esperada ja que habitualment la presència d'un reforç no sol comportar aquest efecte. Sobretot en el cas d'aquests materials on la intercalació de les làmines d'argila era limitada i quasi no es podia apreciar exfoliació, donant lloc a aglomerats (Figura 1-23).

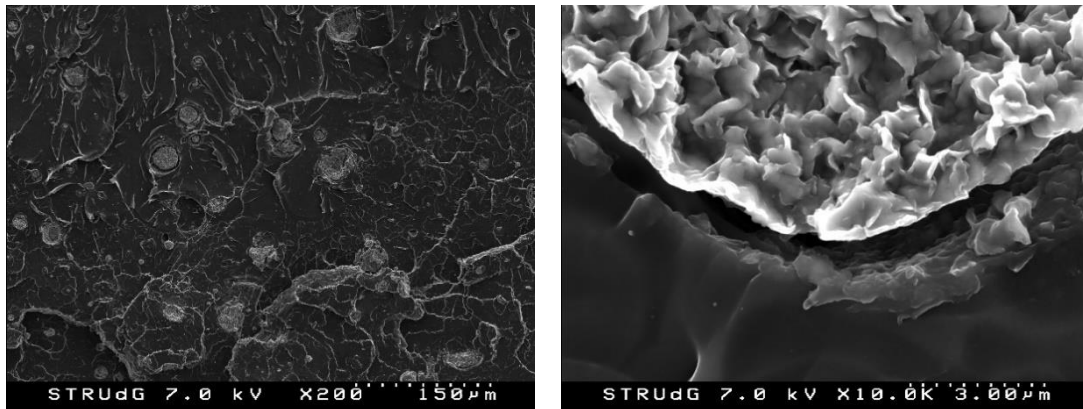


Figura 1-23. SEM del material amb un 2% de nanoclays a 200 augments i a 10000.

En la Figura 1-23, la imatge a x200 augments es veu clarament la presència de grumolls, mentre que en la imatge a x10000 s'observen les làmines de clay i una certa morfologia grumollosa entre els clays deguda a la intercalació.

Tot i que els materials mostraven unes certes propietats barrera, les seves propietats mecàniques eren iguals o lleugerament superiors a les del PLA. No obstant, sí que l'increment de fluïdesa era significatiu i donava lloc fins i tot a problemes en la producció del nanocompòsit quan el contingut d'argiles era molt elevat. Aquesta fluïdesa es va plantejar que es podia orientar també per l'ús d'aquests materials per a impressió 3D.

Per una altra banda, l'elevada demanda del PLA ha produït dificultats en la distribució d'aquest. Les empreses productores prefereixen la distribució a grans transformadors, la qual cosa ha fet que fos de gran dificultat obtenir PLA en espais de recerca com ara el grup LEPAMAP-PRODIS on el consum és molt minoritari. Aquesta problemàtica ha dut a un canvi de distribuïdor i per tant a la compra d'un PLA diferent al que s'havia emprat fins ara. Per tant, tot i que són esperables propietats similars, és necessari realitzar un estudi comparatiu del material prèviament al seu ús.

2. Objectiu i abast

2.1 Objectiu

En aquest treball s'estudiarà la viabilitat de la impressió 3D amb un material compòsit format per poliàcid làctic (PLA) juntament amb nanoargiles. L'objectiu principal d'aquest treball és determinar la viabilitat dels nanocompòsits preparats mitjançant la tècnica del masterbatch i amb PLA com a matriu reforçada amb nanoargiles com a materials per a la fabricació de peces mitjançant tecnologia d'impressió 3D per filament. No obstant, i com s'ha esmentat anteriorment, el canvi de proveïdor i de la matriu de PLA provoca la necessitat de caracteritzar prèviament el material produït utilitzant el procediment masterbatch obtingut.

De l'objectiu principal se'n desprenen els següents subobjectius:

- Preparació dels materials nanocompostos fent servir impressió i caracterització mitjançant una transformació per injecció.
- Obtenció del filament per al seu ús en FDM.
- Estudi de la processabilitat dels materials mitjançant injecció 3D en una impressora de recerca.
- Anàlisi mecànic de les propietats dels materials en impressió 3D i la seva comparació amb les propietats obtingudes en els materials mitjançant la seva transformació per injecció.

2.2 Abast

L'abast d'aquest projecte emmarca des de la producció dels nanocompòsits fins a la seva caracterització. El material es processarà mitjançant una metodologia de mesclat anomenada masterbatch. Aquesta metodologia permet treballar amb facilitat i seguretat aquest tipus de reforços en polsim, i sobretot, obtenir els pesos concrets. El "masterbatch" o mostra concentrada es durà a terme en plastograph mentre que la preparació dels materials finals es desenvolupa en un barrejador cinètic d'escala semi industrial. Es processarà material amb un 2%, un 4% i un 8%, en pes, de nanoargiles. Posteriorment es transformarà per injecció per tal de poder caracteritzar-lo i per filament per a la impressió 3D fent servir una microextrusora (1,75 mm de diàmetre). El filament s'utilitzarà per a la impressió 3D de provetes estandarditzades per l'estudi de propietats mecàniques sota esforços a tracció, flexió i impacte, que seran comparades amb les propietats obtingudes del mateix material injectat. Addicionalment, es pretenia caracteritzar les propietats tèrmiques associades a les principals temperatures de transició del polímer per tal de conèixer l'efecte del nanoreforç i el processament durant el procés d'impressió 3D i comparar els resultats amb el filament comercial de PLA. Malauradament, aquest última part no es podrà realitzar degut als resultats obtinguts en aquest treball.

3. Materials

Per obtenir el material compòsit s'ha utilitzat PLA de l'empresa *Total-Corbion*, concretament el producte Luminy L105. La fitxa tècnica⁴¹ d'aquest bioplàstic ens informa de les següents propietats:

Taula 3-1. Propietats extretes de la fitxa tècnica del PLA Total-Corbion.

Propietats físiques	Mètode per l'obtenció de la dada	Valor
Densitat	Valor bibliogràfic	1,24 g/cm ³
Melt Flow Index (MFI)	ISO1133-A (190°C, 2,16kg)	30 g/10 min
Puresa estequiomètrica	Mètode Total-Corbion	≥ 99% (L-isomer)
Temperatura de fusió	DSC	175°C
Temperatura de transició vítre	DSC	60°C

Com a nanoreforços s'han utilitzat les nanoargiles de l'empresa SigmaAldrich, actualment part de Merck i que varen ser produïdes a USA. El nom del producte, més concretament és Nanoclay, hydrophilic bentonite i la seva fórmula química és H₂Al₂O₆Si. A continuació es mostren les dades de les propietats físiques i químiques de les quals s'informa en la fitxa tècnica del producte⁴² i el certificat d'anàlisi.

Taula 3-2. Propietats obtingudes de la fitxa tècnica i el certificat d'anàlisi de les nanoargiles dels proveïdors Sigma-Aldrich.

Propietats físiques i químiques	Mètode per l'obtenció de la dada	Valor
Densitat	.*	779 kg/m ³
Mida de la partícula	.*	6 microns
Humitat absorbida	.*	11%
Pes molecular	.*	180,1 g/mol

*La fitxa tècnica del producte no informa sobre el mètode per l'obtenció de les dades.

4. Mètodes i equips

Per a una millor explicació d'aquest apartat, es dividirà en diferents subapartats corresponents a les diferents etapes per les quals ha anat passant el material compòsit, des de la seva fabricació a partir de la matriu de PLA i els nanoreforços, fins a l'obtenció de les provetes estandarditzades per assajar. D'aquí en endavant, es farà referència a les nanoclays com a "NC" en les equacions i taules de resultats. En cada apartat s'explicarà l'equip que s'ha utilitzat.

4.1 Processat del material compòsit

Per tal de processar el material compòsit es va utilitzar, en una primera etapa, el plastògraf Brabender (Duisburg, Alemanya) i, finalment, el mesclador cinètic d'alta intensitat Gelimat fabricat per Draiswerke (Ramsey, NJ, USA). Aquesta combinació d'etapes va sorgir davant la problemàtica de no poder processar el material correctament, ja que, està format per una matriu polimèrica de PLA i nanoargiles com a reforç. El PLA és un polímer fàcil de processar mitjançant un mesclador, ja que s'adquireix granulat com ja hem vist en anteriors apartats. L'inconvenient que sorgeix de la naturalesa del reforç. Les nanoargiles són argiles naturals o modificades que poden ser utilitzades com a reforç en una matriu polimèrica. Aquest component és un pols molt difícil de tractar perquè és molt volàtil, així doncs, no es pot tractar en un agitador cinètic ja que les forces d'interacció entre les dues fases del material compòsit farien que molta part de nanoargiles es perdés i no s'estaria mantenint la composició en pes desitjada, a més de tenir una obertura per l'entrada de material molt gran, per la qual es perdria nanoreforç.



Figura 4-1. Plastògraf Brabender.



Figura 4-2. Mesclador cinètic d'alta intensitat Gelimat.

Per solucionar aquesta problemàtica es va processar el que anomenem “masterbatch”, en una primera etapa mitjançant un agitador calefactat. Aquesta masterbatch és material compòsit amb una concentració superior a la desitjada (2%, 4% i 8%), més concretament, amb un 22% en pes de nanoargiles. En resum, és un material compòsit que es diluirà en una segona etapa, amb més PLA, per tal d’obtenir el material amb la concentració de nanoargiles desitjada.

Cal destacar que per processar el material compòsit, tant la matriu polimèrica com els nanoreforços han d’estar secs, sense humitat, així doncs, passen per l’estufa, de l’empresa Dycometal, model AFA 288, (60°C el PLA i 100°C les nanoargiles) abans de ser tractats en cap equip de barreja.



Figura 4-3. Estufa de l’empresa Dycometal, model AFA 288.

4.2 Preparació del material concentrat o masterbach

Com ja s’ha esmentat anteriorment, la primera etapa de processat es duu a terme en un plastògraf de la companyia Brabender, que té una cambra de mesclat amb capacitat per uns 40-50 cc per cada batch. Com que aquest equip té l’obertura d’entrada de material molt més petita, es perd menys quantitat de nanoreforç i com que està també més concentrada la mostra, s’ajusta millor la concentració del material a la teòrica desitjada.



Figura 4-4. Entrada de la cambra per als materials a l'equip Brabender.

Així doncs, dels 45 g de capacitat màxima per batch, s'introdueixen 35 g de PLA granulat, i quan ja està ben fos, s'afegeixen 10 g de nanoargiles. D'aquesta manera:

$$\frac{10 \text{ grams NC}}{45 \text{ grams totals}} * 100 = 22 \% \text{ en pes de NC}$$

Cal destacar que aquest equip funciona de la següent manera:

L'equip mesura el parell motor que experimenta el mesclador i la representa a un gràfic. Quan hi introdueixes un material, en aquest cas el PLA, es pot observar com l'equip augmenta aquest parell motor, el que vol dir que l'agitador ha de fer més esforç per seguir girant. Un cop el material està fos, aquest parell motor disminueix, ja que no es requereix de tanta cisalla per fer-lo girar.

Així doncs, el que es va fer per processar el material compòsit va ser, primerament introduir el PLA i esperar que la cisalla baixés. Això ens assegura que el PLA està ben fos i, per tant, hi haurà una bona mescla quan hi afegim les nanoargiles. Un cop el PLA està ben fos, s'afegeixen les nanoargiles i s'espera, un altre cop, a que la cisalla torni a baixar i s'estabilitzi per descarregar el material de l'equip.



Figura 4-5. Descàrrega del material compost de l'equip Brabender.

4.3 Preparació dels materials composts amb un 2, 4 i 8% en pes de nanoargiles

Seguidament de la producció del masterbatch, els materials es preparen en un mesclador cinètic, l'equip Gelimat. Per cada material s'introdueix a la cambra el PLA i les nanoragiles en les proporcions adequades per a cada material. Aquest equip té una capacitat d'1kg. En el cas del material compost al 2% en pes de nanoargiles es vol obtenir 2g de nanoargiles per cada 100g de material o el que és el mateix, 20 g per cada quilogram, per tant:

$$\frac{20 \text{ g NC}}{1000 \text{ g de material}} * \frac{100 \text{ g masterbatch}}{22 \text{ g NC}} \\ = 90,9 \text{ g de masterbatch per cada kg de material}$$

Així doncs, per cada kg de material compost al 2% en pes de NC que obtenim a la Gelimat s'han d'afegir 90,9 g de la masterbatch i 909,1 g de PLA sol. Seguint el mateix raonament s'obté que per obtenir el material al 4% es necessiten 181,8 g de masterbatch juntament amb 818,2 g de PLA. Finalment, per a la composició al 8% necessitarem 363,6 g de masterbatch i 636,4 g de PLA.

Es processen dos quilograms de cada composició per tal de tenir material suficient per injectar provetes per l'assaig de tracció, flexió, impacte, i poder filar suficient material per imprimir provetes pels mateixos assajos.

4.4 Obtenció de la gransa per a la seva transformació

Els materials produïts a la Gelimat consisteixen en trossos de material compòsit de mida gran que no es poden introduir a cap equip de transformació per obtenir les provetes estandarditzades o filament; això fa que hagi de passar per una tercera etapa, el molí.



Figura 4-6. Material compòsit després de sortir de la Gelimat.

El molí utilitzat ha sigut de la marca Retsch, model SM-100. El molí té una obertura per tal d'introduir els trossos de material. A continuació, aquest material passa cap a les ganivetes de l'equip i aquestes el trituren. Cal destacar que el molí disposa d'un tamís de 3 mm, així doncs, la gransa que s'obté mai superarà aquesta mida. Del molí (Figura 4-7) s'obté el material granulat, com s'observa a la Figura 4-8, preparat per introduir als següents equips.



Figura 4-7. Molí.



Figura 4-8. Material compòsit després del molí.

4.5 Transformació dels materials compostos

Aquest apartat serà dividit en dos subapartats ja que s'obtenen provetes per assajar de dos processos diferents: per injecció en motlle i per impressió 3D.

4.5.1 Injecció en motlle

Les provetes estandarditzades per injecció s'elaboren per tal de poder assajar-les i tenir una caracterització del material corresponent a injecció. Això permetrà observar si hi ha diferències en la producció d'aquests materials amb el PLA de la companyia anteriorment emprada: NatureWorks. A més a més, ens permetrà també comparar amb la mateixa caracterització obtinguda de les provetes impreses en 3D.

La injecció del material es va dur a terme mitjançant la injectora semiautomàtica Aurburg 220M 350-90 U (Aurburg, Loßburg, Alemanya) i es van obtenir provetes estandarditzades a tracció (ASTM D638) i per flexió i impacte (ASTM D790 i ISO-179) com les que es mostren a la Figura 4-9.



Figura 4-10. Injectora semiautomàtica.



Figura 4-9. Provetes per a assaig de tracció i flexió obtingudes per injecció.

4.5.2 Impressió 3D de les provetes

La impressora 3D no accepta grànuls com els mostrats anteriorment, així doncs, cal processar el material granulat per tal de transformar-lo en filament que pugui acceptar l'equip d'impressió. Aquest procés es duu a terme en una extrusora de filament 3DEVO com la que es pot observar en la Figura 4-11.

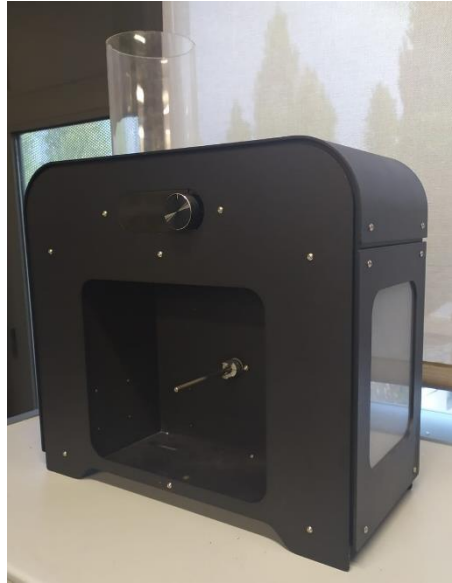


Figura 4-11. Extrusora de filament 3DEVO.

D'aquest equip obtenim bobines de material filat de 1,75mm de diàmetre, com es poden observar en la Figura 4-12.

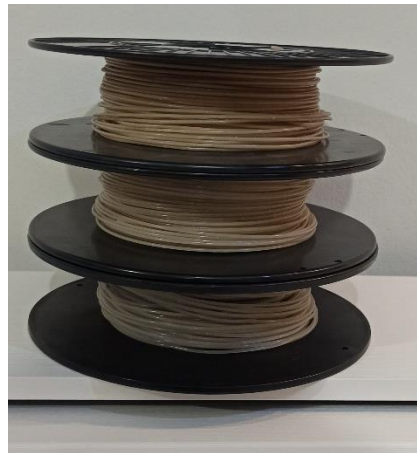


Figura 4-12. Materials embobinats, el més concentrat a dalt i el menys, a baix.

Un cop obtinguda la bobina, i disposant del disseny de les provetes, es pot començar a imprimir.

En aquest projecte es va extruir fil de PLA comercial 4043D, PLA Total-Corbion (que és amb el que s'han processat les diferents composicions del material compòsit), i amb els fils de material compòsit amb diferent concentració de nanoreforç.

El PLA comercial 4043D està dissenyat per a la impressió 3D, amb additius que milloren la seva flexibilitat, la seva estabilitat dimensional i la resistència a la temperatura; en canvi, el PLA de Total-Corbion està dissenyat per a la injecció. Així doncs, imprimint provetes amb ambdós materials es podran comparar les diferències.

Per tal d'obtenir les provetes impreses sense cap defecte, s'ha d'ajustar la temperatura de l'extrusor, per tal d'obtenir el material més o menys fluid segons el seu MFI, i també, cal un ajust de la temperatura del llit, que és on van reposant les diferents capes de la proveta, una a sobre de l'altra. Un altre paràmetre a tenir en compte és la velocitat d'impressió.

Es van realitzar diferents proves en diferents equips d'impressió 3D. Aquestes proves s'expliquen en l'apartat 7 Discussió de la viabilitat de la impressió 3D, ja que és una part extensa i en la que es centra l'estudi, així doncs, requereix d'un cert ordre per a la seva correcta comprensió.

4.6 Assajos de caracterització dels materials

En aquest apartat s'explicaran els diferents assajos realitzats i els objectius amb els quals s'han dut a terme. En cada subapartat es farà una explicació de l'equip utilitzat per realitzar l'assaig.

4.6.1 MFI

L'assaig de MFI, melt flow index (índex de fluïdesa), és un assaig que determina la fluïdesa d'un material en aplicar una certa càrrega. Es determina mitjançant la quantitat de material que passa per l'orifici del capil·lar de l'equip, un capil·lar estandarditzat d'un mil·límetre de diàmetre, que està calefactat i durant un determinat temps. S'expressa en g de material/10 min.

Es va dur a terme en l'equip MFI CEAST en les condicions de 190°C i un pes de 2,16kg com es determina a la fitxa tècnica del PLA Total-Corbion, seguint la norma ISO1133-A.

Aquest assaig s'ha dut a terme per justificar l'augment de la fluïdesa que es produeix quan s'afegeixen els nanoreforços a la matriu polimèrica de PLA, així doncs, per justificar la voluntat d'utilitzar aquests materials per a la impressió 3D.



Figura 4-13. Equip MFI CEAST.

4.6.2 Propietats a tracció

Les propietats mecàniques a tracció (resistència, mòdul elàstic o de Young i deformació) es van mesurar amb un equip d'assaig universal DTC-10 Universal testing machine (IDMtest, Euskadi), mostrat a la Figura 4-14. Les dades de cada assaig queden registrades i són tractades de forma automàtica pel programa informàtic Registra III. En el cas de la determinació del mòdul de Young, es va emprar addicionalment un extensòmetre de la casa Walterbai ag (Suïssa).



Figura 4-14. Equip muntat per assajar a tracció.

L'assaig de tracció consisteix en mesurar la força necessària per deformar o trencar la proveta, que està subjectada amb dues mordasses pels extrems (una mòbil i l'altra estàtica) (vegeu Figura 4-14), en aplicar una velocitat de deformació constant. En aquest cas, la velocitat utilitzada ha sigut 2 mm/min i la metodologia utilitzada per aquest assaig ha estat l'establida per la norma ISO-527-1:2000. Cal destacar que en cada assaig s'introdueix el valor de la mida de la proveta a assajar, així doncs, els resultats són totalment independents de les diferències de mides que pugui haver entre les provetes. D'aquest assaig s'obtenen tres valors de gran importància per a la caracterització del material a tracció: el mòdul de Young, que s'obté en MPa i que indica la rigidesa del material. Seguidament, obtenim l'esforç màxim de trencament, expressat en MPa i que fa referència al valor d'esforç màxim suportat pel material abans del seu trencament. Finalment, s'obté la deformació que experimenta el material a tracció, en el punt de màxim esforç i s'expressa en percentatge.

En el cas específic del mòdul de Young l'assaig es realitza utilitzant l'extensòmetre. Es col·loca la proveta entre les dues mordasses i l'extensor en la part central de la proveta. Així doncs, s'aplica un esforç en l'eix longitudinal de la proveta i aquest s'atura quan la deformació del material arribi a un 0,25%. D'aquesta manera, ens assegurem que l'extensòmetre no pateix cap dany i que el valor que obtenim de mòdul correspon a la part elàstica. A més a més, la mesura de la deformació en aquest interval tant petit és molt més acurada i ens permet obtenir el valor del mòdul elàstic de forma més precisa, ja que en aquest cas no és una dada directa sinó que es calcula. Per definició, el mòdul elàstic és la constant de proporcionalitat entre l'esforç que apliquem a un material i la deformació que aquest experimenta, sempre i quan el material compleixi la llei de Hooke⁴³. Aquesta llei diu:

Equació 4-1. Llei de Hooke.

$$\sigma = E * \varepsilon$$

on, σ és l'esforç ($\frac{\text{força}}{\text{secció}}$), ε és la deformació, quina distància es deforma el material (ΔL) respecte la distància inicial (L_0) i, per tant és adimensional ($\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$), i E és la constant de proporcionalitat que anomenem Mòdul elàstic o de Young ($\frac{\text{força}}{\text{secció}}$).

La llei de Hooke té l'equació d'una recta amb ordenada a l'origen igual a 0, així doncs, en un gràfic convencional d'un assaig a tracció on representem l'esforç a les ordenades i la deformació a les abscisses, el mòdul de Young seria el pendent de la part lineal, que és la part on la deformació és elàstica (reversible o no permanent) (Figura 4-15). Per tant, podem obtenir el pendent de la part elàstica de la deformació de cada material amb la zona lineal del gràfic, mentre que la zona que no és lineal correspon a la part de la deformació plàstica (irreversible o permanent) del material.

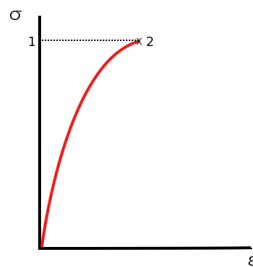


Figura 4-15. Gràfic general esforç-deformació.

En resum, si podem obtenir el pendent de la part elàstica de la deformació de cada material, podem comparar les rigideses.

En la Figura 4-16 hi ha representades les zones elàstiques de 3 materials qualsevols. Veiem que el material 1 és el que té el pendent més elevat i el material 3 el que menys. Així doncs, veiem que com més elevat és el pendent, (més elevat és el mòdul de Young, per definició de la llei de Hooke) un material és més rígid.

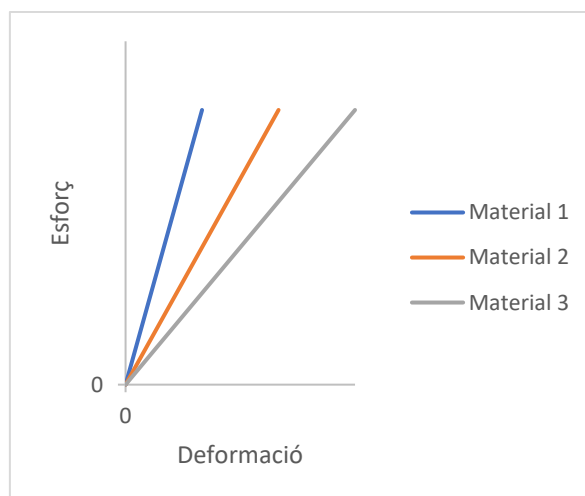


Figura 4-16. Gràfic de les zones elàstiques de deformació de tres materials qualsevols.

4.6.3 Propietats a flexió

L'assaig a flexió s'ha realitzat en el mateix equip que l'assaig a tracció però canviant el tipus mordasses, com es pot apreciar en la Figura 4-17.



Figura 4-17. Equip amb mordasses a tracció.

La resistència a flexió es mesura en aquest tipus de mordassa anomenada a 3 punts, on la proveta es recolza sobre una distància fixa coneguda i s'exerceix un esforç per la part central.

L'assaig a flexió avalua el comportament esforç-deformació de les provetes davant esforços en la direcció perpendicular al seu eix longitudinal. Aquest assaig s'ha fet seguint la norma ASTM D790 amb una velocitat de deformació constant de 2 mm/min. Cal destacar també, que com en l'assaig explicat abans, s'introdueixen els valors de les mides de les provetes per tal d'obtenir resultats independents a les diferències entre les mides de les provetes. D'aquest assaig obtenim dues dades molt importants per a la caracterització a flexió del material: el mòdul de flexió, en MPa, que és la relació entre la deformació màxima i l'esforç màxim que suporta la proveta a flexió, dins la zona elàstica. En resum, és el pendent de la recta de la zona elàstica del gràfic d'esforç-deformació de flexió; i obtenim també l'esforç màxim que suporta el material davant un esforç d'aquest tipus, en MPa. S'obté una tercera dada, la deflexió que experimenta expressada en mm, que ens permet calcular la deformació de la proveta en percentatge, que és la dada que ens interessa per a la caracterització del material (vegeu Equació 4-4).

La resistència a flexió es calcula amb la següent equació:

Equació 4-2. Equació per obtenir l'esforç màxim a flexió⁴⁴.

$$\sigma_F = \frac{3 * F * L}{2 * w * h^2}$$

on σ_F és l'esforç màxim a flexió, la F és la força màxima, L és la distància entre els dos punts de recolzament de la proveta, w és l'amplada de la proveta i h el gruix.

El mòdul elàstic s'obté amb la següent equació:

Equació 4-3. Equació per a l'obtenció del mòdul elàstic a flexió.

$$E_F = \frac{L^3 * F}{4 * w * h^3 * \delta}$$

on E_F és el mòdul elàstic i δ és la deflexió de la proveta al aplicar una força F.

La deflexió que pateix el material és la deformació que experimentaria la proveta si aquesta tingués un sol punt de recolzament a un extrem i en l'altre s'apliqués un esforç, tal i com es mostra en la Figura 4-18:

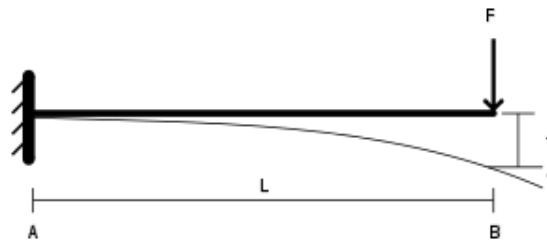


Figura 4-18. Imatge explicativa de què és la deflexió.

Així doncs, per obtenir la deformació s'ha fet ús d'aquesta equació:

Equació 4-4. Equació per a obtenir valors de deformació a partir de la deflexió⁴⁵.

$$\varepsilon_f = \frac{6 * D * d}{L^2}$$

on D és la deflexió experimental obtinguda per a cada mostra, d és el gruix de la proveta i L la distància entre recolzaments (52,6 mm).

4.6.4 Propietats a impacte

Per l'assaig d'impacte s'ha utilitzat l'equip Ceast Resil 5.5 (Italia) amb el martell per l'assaig Charpy. L'equip es mostra en la Figura 4-19.



Figura 4-19. Equip d'assaig d'impacte.

Aquest assaig es realitza per conèixer el comportament dels materials nanocompòsits davant una força exercida a una velocitat elevada. El procediment consisteix en deixar caure el martell per tal que colpegi la proveta, la qual absorbirà l'energia de l'impacte. Un cop el martell ja ha impactat, es quedarà oscil·lant, però la primera nova altura on arribi el martell serà l'energia potencial residual. Així doncs, la diferència entre energies potencials correspondrà a l'energia d'impacte que ha absorbit la proveta. Aquest valor es mostra automàticament en la pantalla de l'equip en KJ/m^2 .

En aquest projecte s'ha fet ús del martell Charpy per obtenir la caracterització mecànica d'impacte dels materials. S'ha seguit la metodologia que marca la norma ISO-179 utilitzant el martell Charpy de 2,75J.

4.7 Estudi qualitatiu de la regularitat del fil extruït

Per tal de realitzar un estudi qualitatiu de la regularitat del fil extruït, es varen realitzar diverses fotografies amb una càmera digital Nikon D3000 de diferents parts del fil extruït i utilitzant un programa informàtic de processament d'imatge digital tal com l' "*Image J*", es va mesurar el diàmetre. Prèviament, s'ha d'establir una escala per tal que les mesures siguin referenciades a una unitat de distància i no de píxels. Aquesta escala s'ha de restablir sempre que es faci zoom en la imatge per tal que totes les mesures segueixin la mateixa referència, evitant així errors.

Així doncs, l'*Image J* permet mesurar amb certa precisió el diàmetre del fil de material compòsit mitjançant fotografies. Cal tenir en compte que, es tracta d'un estudi totalment qualitatiu, per tal de confirmar si les irregularitats observades són realment significatives, això significa que els valors de diàmetre obtinguts poden no ser gaire exactes però sí que ens donen una idea de la regularitat que presenta el fil. Cal destacar, també, que la fotografia pot presentar ombres que poden fer cometre errors en les mesures i l'error humà també hi pot estar present.

5. Resultats i discussió

Aquest apartat es dividirà en diferents subapartats corresponents als assajos que he realitzat per caracteritzar els materials i on es realitzarà una discussió de les dades obtingudes dels diferents materials processats de la mateixa manera.

De cada assaig mecànic s'han assajat cinc provetes com a mínim, assajant una altra o més en els casos en els quals hi havia algun resultat amb una gran desviació. Cal destacar, també, que totes les provetes de caracterització mecànica, abans de ser assajades, passen 48 hores dins de la cambra climàtica a 23°C i una humitat relativa de 50% per tal d'assajar totes les mostres en les mateixes condicions i així evitar diferències entre elles degudes a aquest factor.

5.1 MFI

Tal i com s'ha esmentat anteriorment, l'assaig de MFI es va realitzar per tal de determinar la fluïdesa d'aquests materials. En aquest cas, s'ha assecat el material prèviament al seu assaig per tal d'evitar errors en la mesura degut a l'aigua actuant com a plastificant. Els resultats obtinguts es mostren a la taula següent:

Taula 5-1. Resultats de l'assaig MFI.

	MFI (g/10 min)
PLA Total-Corbion	30,6 ± 3,3
PLA + 2% NC	34,1 ± 1,2
PLA + 4% NC	37,5 ± 2,4
PLA + 8% NC	36,0* ± 3,9

En el cas de la composició al 8%, es marca amb un "*" perquè els resultats no són concloents ja que es produïen obturacions al capil·lar de l'equip de MFI. S'hauria d'augmentar la temperatura de l'equip per dur a terme l'assaig, però, els resultats no serien comparables amb els de les altres composicions, així doncs, no es pot saber amb certesa si la fluïdesa d'aquesta composició és superior, tot i que l'aspecte del material extret de la Gelimat semblava indicar que si ja que la mescla extreta era quasi líquida.

Tampoc es va repetir l'assaig a major temperatura per les altres mostres degut a que el PLA a la fitxa tècnica mostra que a 210°C i 2,16kg té una fluïdesa en 80g/10min. Si aquesta fluïdesa s'incrementa degut a l'efecte dels nanoclays, l'error de mesura probablement seria massa elevat com per poder observar l'efecte dels nanoclays.

Per tal de poder observar la tendència que segueixen els valors amb més claredat representem les dades obtingudes en un gràfic de barres.

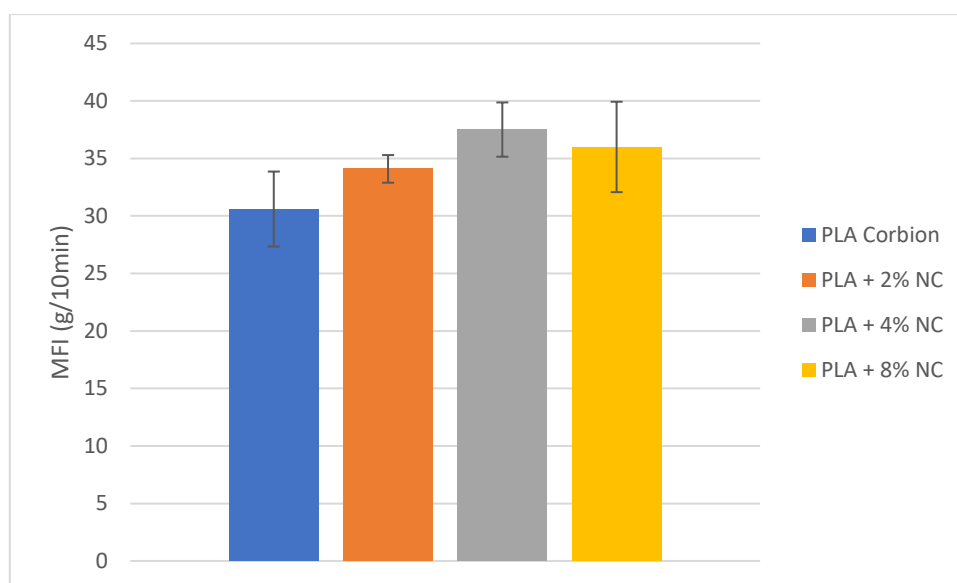


Figura 5-1. Resultats del MFI.

Es pot observar en la Figura 5-1 que a mesura que s'afegeixen nanoargiles en la matriu polimèrica de PLA l'índex de fluïdesa augmenta i amb una tendència lineal. L'índex de fluïdesa del material amb un 8% de nanoargiles disminueix lleugerament, degut a que es van formar obturacions en el capil·lar, tal i com ja s'ha mencionat anteriorment, per tant, el valor de MFI no acaba de ser del tot fiable. Tot i això, el seu index és superior al de la matriu de PLA i fins i tot al material amb un 2% de càrrega, la qual cosa semblaria indicar que probablement es segueix incrementant aquesta fluïdesa.

En síntesi, podem afirmar que a mesura que afegim nanoargiles a la matriu de PLA, la fluïdesa del compòsit augmenta. Per una altra banda, quan es compara amb el valor de la fitxa tècnica del PLA emprat com a referència per a la impressió 3D, el 4043D, observem clarament la major fluïdesa del PLA de Total-Corbion i els seus materials. El MFI del Ingeos 4043D és de 6 g/10min assetjat a condicions de 210°C i 2,16kg. Tot i que la càrrega és la mateixa, incrementar la temperatura de l'assaig comporta un increment de la fluïdesa del material.

Els materials preparats i la seva matriu mostren a menor temperatura, una major fluïdesa, i per tant, en condicions similar obtindríem uns valors de fluïdesa molt més elevats. Aquests resultats semblarien indicar no només que els materials preparats podrien ser una bona opció per a la impressió 3D, sinó que també permetrien reduir les temperatures de treball.

5.2 Assaig a tracció dels materials injectats

A continuació es mostren els resultats obtinguts de l'assaig a tracció de cada material preparat i la matriu:

Taula 5-2. Resultats de l'assaig a tracció.

	Mòdul de Young (MPa)	Resistència màxima (MPa)	Deformació màxima (%)
PLA Total-Corbion	3784 ± 44	60,4 ± 1,5	3,2 ± 0,1
PLA + 2% NC	3877 ± 72	54,2 ± 0,7	2,9 ± 0,1
PLA + 4% NC	3881 ± 63	55,3 ± 0,1	2,8 ± 0,1
PLA + 8% NC	3973 ± 70	51,8 ± 0,3	2,5 ± 0,1

Es pot apreciar en la Taula 5-2. Resultats de l'assaig a tracció. Taula 5-2 que l'addició dels nanoclays a la matriu de PLA provoca un lleuger augment del mòdul. Tot i això, aquest augment es troba molt proper a la desviació estàndard i no és gaire significatiu. Aquest resultat era esperable ja que la dispersió dels nanoreforços en la matriu polimèrica no és totalment homogènia i pot produir aglomeracions.

Si es grafiquen els resultats per tal de poder observar quina tendència segueixen els valors obtenim el següent:

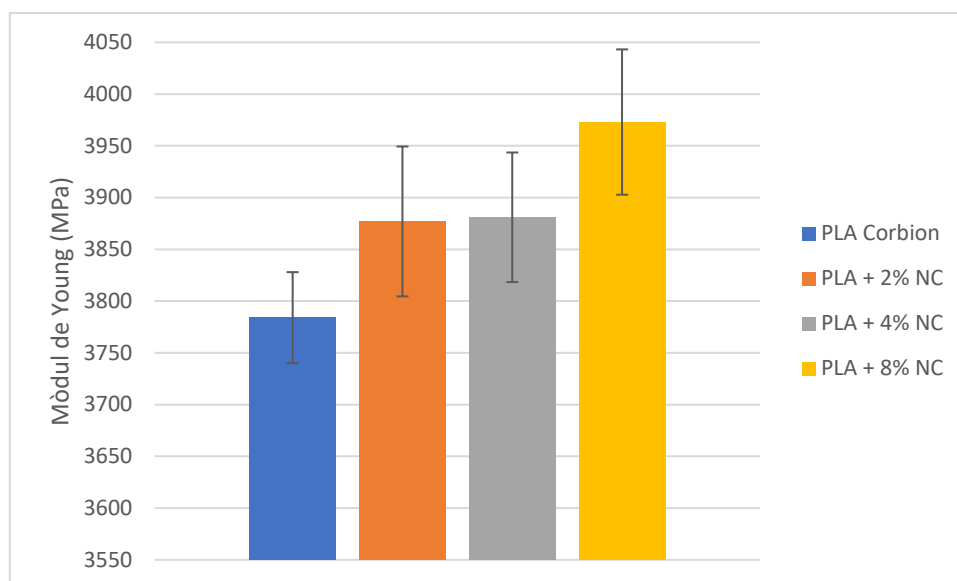


Figura 5-2. Resultats de l'assaig a tracció del mòdul de Young.

En la Figura 5-2 es pot observar clarament que el mòdul de Young augmenta amb la concentració de nanoargiles. Tot i això, però, sembla que en les composicions del 2 i 4% aquest valor de rigidesa es similar o la mateix. Això podria significar que, en aquesta característica, passar del 2% al 4% no representa un canvi significatiu en la rigidesa del material. Aquest fet podria ser molt interessant; per exemple, el material del 4% presenta unes propietats barrera similars a les del 2%, ja que provoca un camí tortuós molt menys pronunciat però en tenir més nanoclays podria compensar-se el menor efecte d'intercalació i exfoliació. Aquest fet s'havia observat amb l'anterior PLA, on el PLA amb un 4% de nanoclays tenia unes propietats barreres similars i fins i tot lleugerament superiors a les del 2%⁴⁰. Per tant, si es volgués fabricar un envàs per a aliments frescos poc rígid, podríem escollir el material compost del 4%, ja que l'augment de rigidesa no és significatiu però l'augment de les propietats barrera sí que ho seria.

En el cas de la impressió 3D també seria beneficiós, ja que com s'ha vist anteriorment la fluïdesa del material augment amb els nanoclays, així que s'obtidria un material més fluïd i la major càrrega reduiria lleugerament el cost i l'impacte ambiental. Per una altra banda, podria ser que el material del 2% estigues molt més intercalat del que s'esperava i fins i tot amb un cert grau d'exfoliació i en aquest cas podria ser que l'augment de la rigidesa al 2% per sobre l'esperable fos degut a aquest fenomen. Malauradament, cap de les dues hipòtesis sembla ser la raó principal. Inicialment, es va considerar un possible error durant el processat en el mesclador cinètic, no havent arribat a la temperatura adequada de fusió o que la concentració del masterbatch fos massa elevada per aquest PLA, i en tenir una major rigidesa es dificultés la correcta dilució del masterbatch. No obstant, durant una continuació de la recerca per la línia de l'envasament alimentari on es van utilitzar els materials preparats del mateix batch, es va descobrir en dissoldre el nanocompòsit, que aquest estava contaminat per alguna matriu no soluble en cloroform (Figura 5-3). Probablement, el material es devia contaminar durant el procés de moltura en el molí de ganivetes ja que a vegades es fon una mica en la cambra i es difícil de netejar correctament.

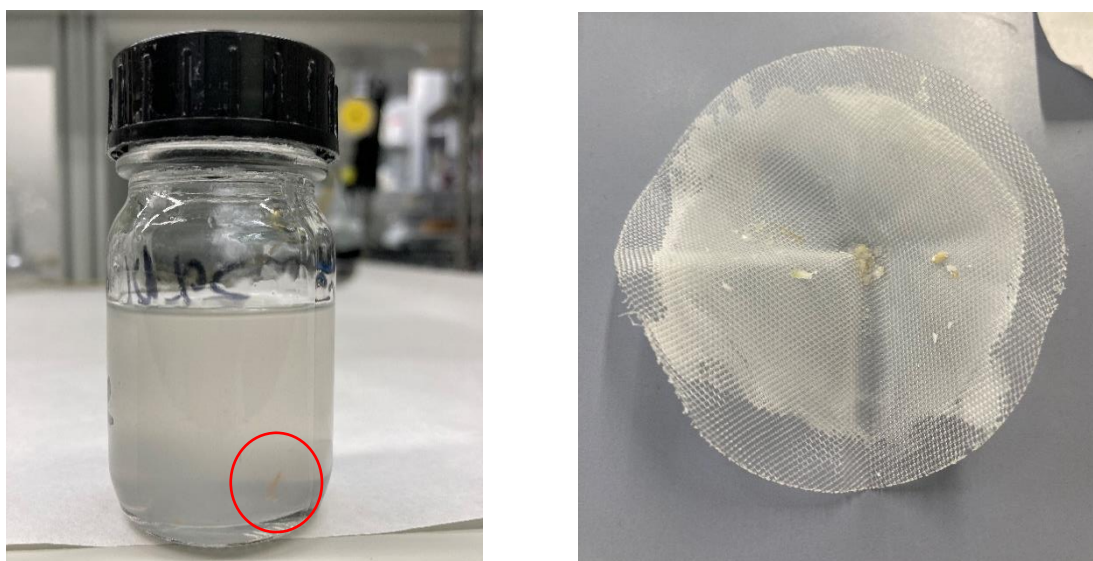


Figura 5-3. Material del 2% en cloroform (esquerra) on es poden apreciar algunes contaminacions (marcades amb un cercle). A la dreta, imatge del filtre emprat per la filtració de la solució on es veuen clarament les contaminacions insolubles.

En la Taula 5-2 es mostren les mitjanes de totes les provetes assajades dels resultats que proporciona l'equip, i a la Figura 5-4 i a la Figura 5-5 es representen per tal de facilitar la discussió.

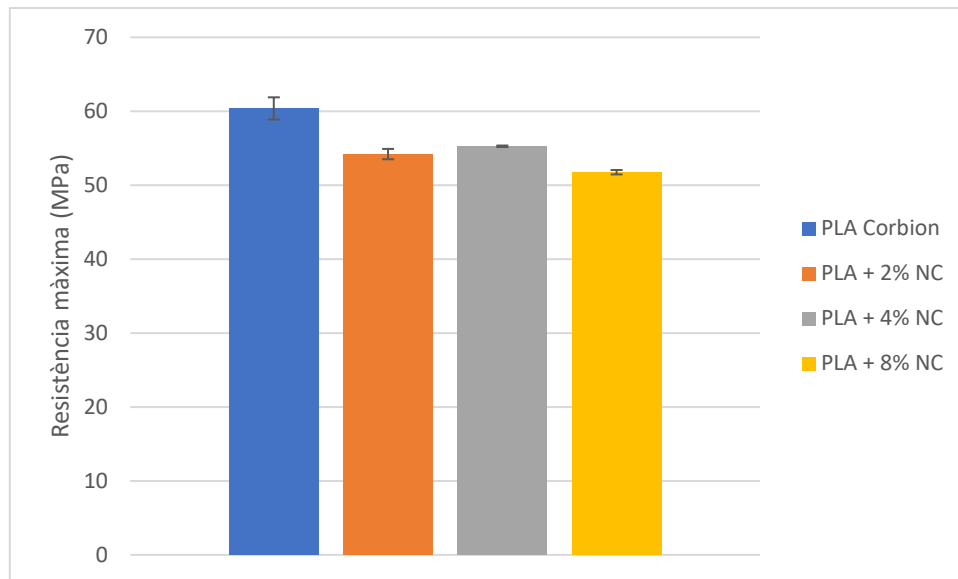


Figura 5-4. Resultats de l'esforç de trencament a tracció.

S'observa que la resistència disminueix en augmentar la concentració de nanoargiles en el material. A més a més, es torna a veure que, igual que passava en la Figura 5-2 els materials del 2 i el 4% presenten unes resistències a tracció similars. Tal i com ja s'ha esmentat anteriorment, aquest resultat no seria esperable i probablement es degut a la contaminació del material. Seguint la tendència, el material reforçat amb un 2% de nanoclays hauria de tenir una resistència superior. La tendència negativa podia ser esperada degut a les aglomeracions que es produeixen de les argiles, les quals creen una discontinuïtat en el material i a que els nanoclays només donen reforç quan es troben exfoliats. Generalment els materials intercalats no ho fan⁴⁶. No obstant, la disminució de les propietats es reduïda i, tenint en compte que augmenta la fluïdesa, no hauria de provocar que el material no es pogués emprar per a la impressió 3D si a canvi no produeix defectes en la impressió.

Pel que fa a la deformació, representant les dades a la Figura 5-5, es pot apreciar que en incrementar el contingut de nanoclays en el material, la deformació disminueix. Aquest efecte sol observar-se en material compostos amb una mala interacció reforç-matriu, com és el cas de les nanoargiles on la interacció és molt baixa degut a les diferents afinitats. Tot i això la reducció de la deformació és molt reduïda, i tampoc hauria de suposar un problema per a l'aplicació dels materials en impressió 3D.

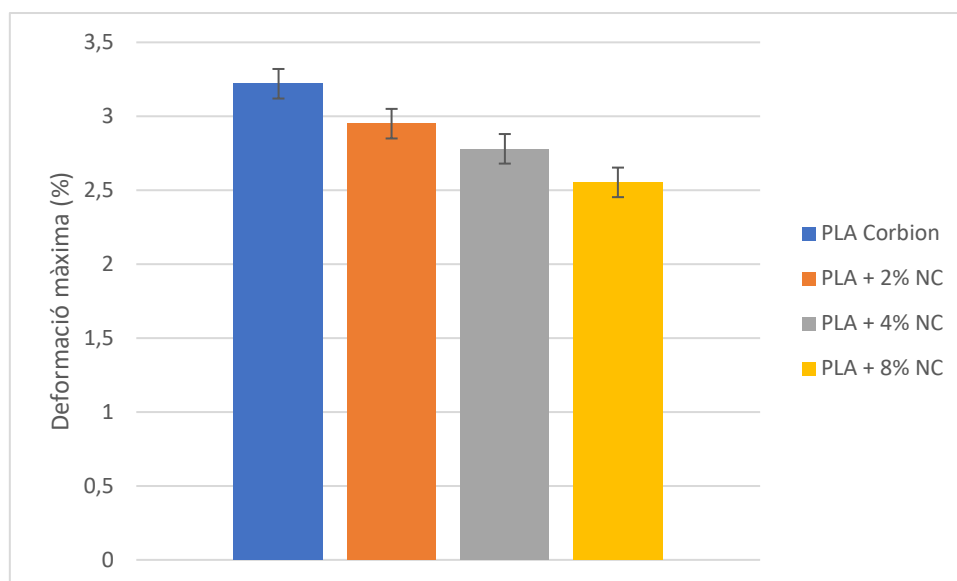


Figura 5-5. Resultats de la deformació de trencament a tracció.

5.3 Assaig a flexió dels materials injectats

Les propietats a flexió solen ser més representatives que les propietats a tracció degut a que es tracta de l'esforç simultani de dues forces, tracció i compressió, i es tracta d'un cas molt més ajustat als esforços que es donen en la vida quotidiana. Això fa que sigui de gran interès el seu anàlisi a part de la resistència a tracció. A continuació es mostren els resultats obtinguts en l'assaig.

Taula 5-3. Resultats de l'assaig a flexió.

	Resistència a flexió (MPa)	Mòdul de flexió (MPa)	Deflexió (mm)	Deformació (%)
PLA Total-Corbion	92,1 ± 1,9	3348 ± 107	4,35 ± 0,14	3,0 ± 0,1
PLA + 2% NC	87,9 ± 1,9	3338 ± 187	4,16 ± 0,22	2,8 ± 0,2
PLA + 4% NC	91,0 ± 1,7	3488 ± 31	4,26 ± 0,09	2,9 ± 0,1
PLA + 8% NC	88,9 ± 0,9	3612 ± 108	4,01 ± 0,04	2,7 ± 0,1

Per tal de facilitar la seva discussió, s'ha decidit graficar els resultats. Seguidament es mostren les dades obtingudes de la resistència a flexió:

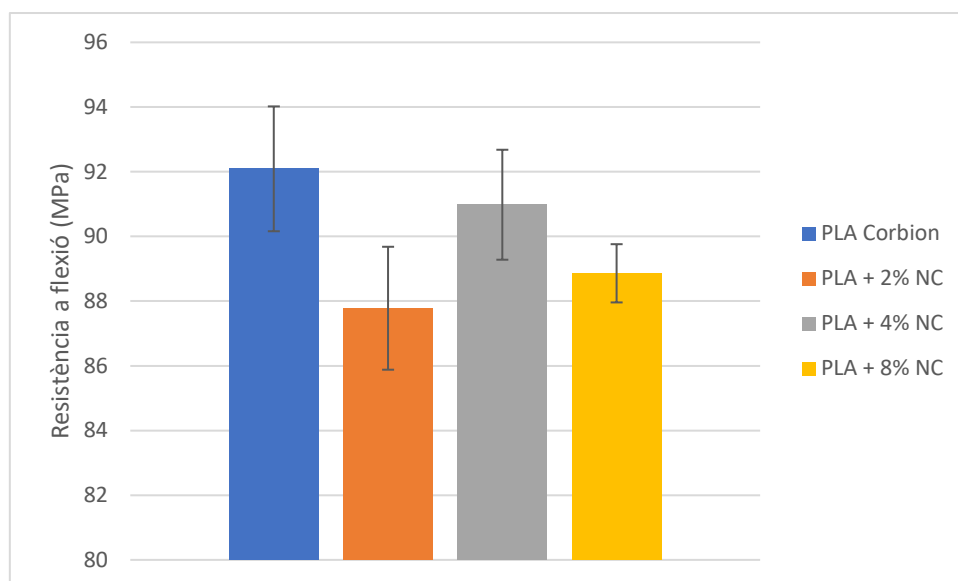


Figura 5-6. Resistència a flexió dels materials de PLA.

Es pot observar en la Figura 5-6 que la resistència a flexió segueix una tendència decreixent respecte la quantitat de nanoargiles utilitzades com a reforç, exceptuant el cas del 2% de reforç que estava contaminat. Els resultats son similars als obtinguts a les propietats a tracció. Cal destacar l'elevada resistència del PLA, superior a 90 MPa i que es troba en el rang de materials d'alt rendiment com ara PP reforçat amb fibres de vidre o poliamides.

Seguidament es representen les dades del mòdul de flexió de la mateixa manera:

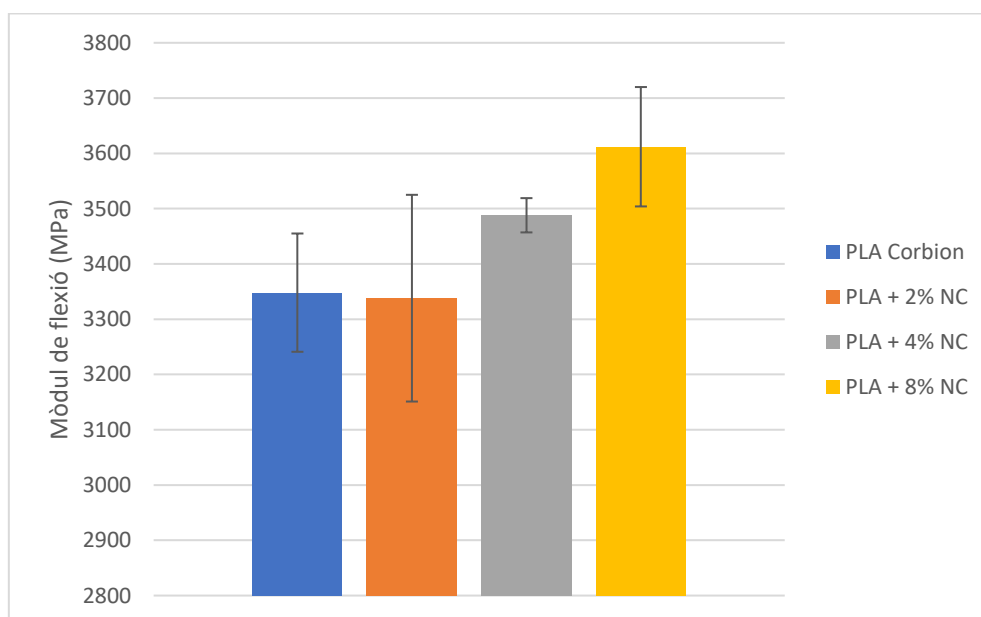


Figura 5-7. Mòdul elàstic a flexió del PLA i els nanocmopostos.

En aquest cas es pot observar una clara tendència a l'augment del mòdul de flexió amb l'augment de les nanoclays en el sistema, tal i com havia passat amb el mòdul de Young. No obstant, en aquest cas l'efecte dels nanoclays sembla ser lleugerament superior al observat en el cas de la resistència a tracció. Aquest efecte podria estar relacionat amb la combinació de forces durant l'assaig a flexió.

Finalment, en el cas de la deformació (Figura 5-8), s'observa una menor disminució de la deformació en comparació amb l'assaig a tracció, excepte en el material del 2%, que com hem anat esmentant, està contaminat.

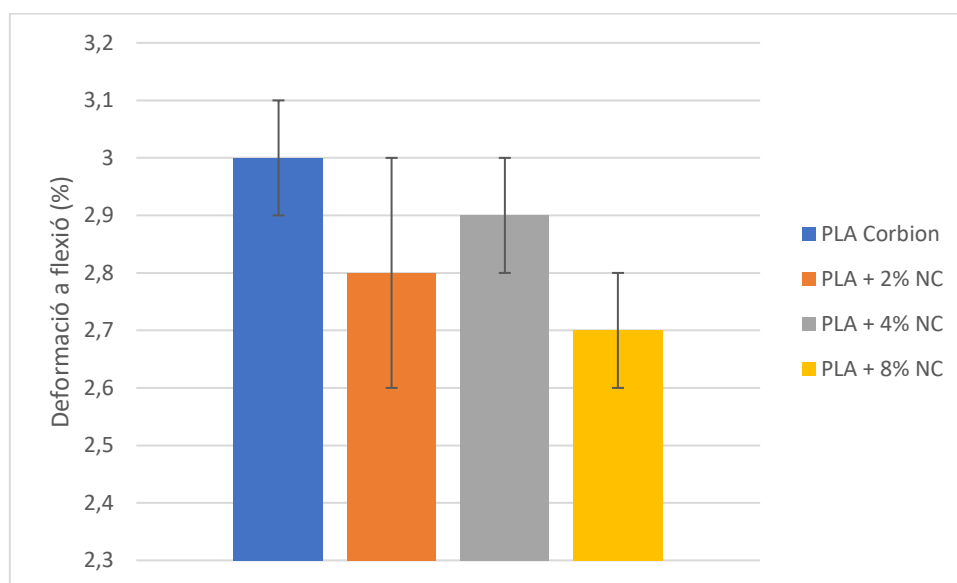


Figura 5-8. Deformació a flexió dels materials.

5.4 Assaig d'impacte dels materials injectats

L'assaig d'impacte consisteix en la anàlisi del compostament del material respecte a un esforç puntual i d'elevada intensitat. A la Taula 5-4 es mostren els resultats de l'assaig a impacte:

Taula 5-4. Resultats de l'assaig d'impacte.

	KJ/m ²
PLA Total-Corbion	25,4 ± 3,3
PLA + 2% NC	19,6 ± 5,6
PLA + 4% NC	21,2 ± 1,2
PLA + 8% NC	13,3 ± 2,8

La dada que s'obté per l'equip correspon a l'energia que és capaç d'absorbir la proveta fins a trencament per unitat de superfície. Com més energia sigui capaç d'absorbir la nostra proveta, més tenaç és el material analitzat.

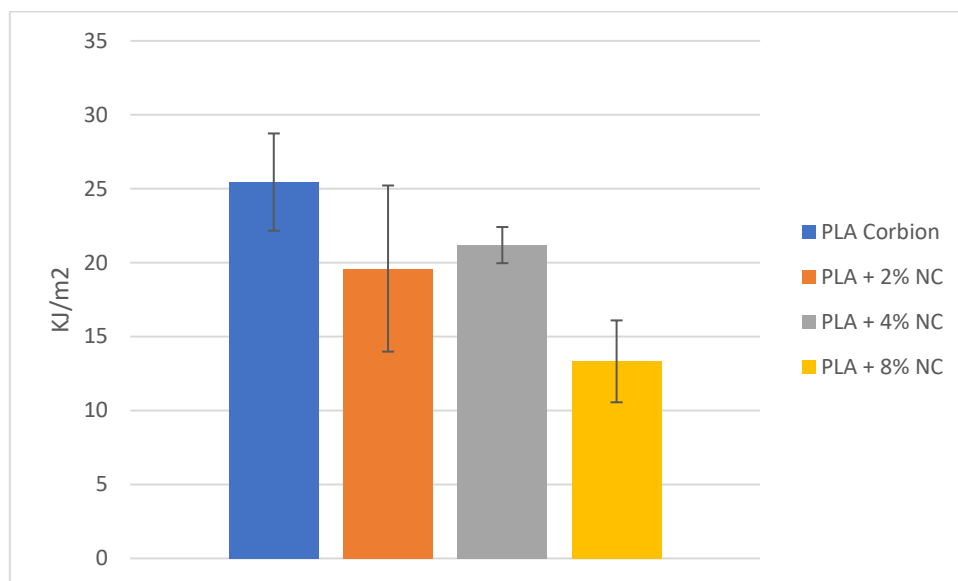


Figura 5-9. Resultats de l'assaig d'impacte dels materials produïts.

La resistència a impacte del PLA ja és molt reduïda degut a l'elevada temperatura de transició vítrea del PLA, al voltant de 60°C, i que impedeix que les cadenes de PLA dissipin l'energia a través del moviment i reordenació d'aquestes. La presència d'un reforç produeix una discontinuïtat en la matriu que encara impedeix més aquesta dissipació.

A la Figura 5-9 es mostren les dades obtingudes pels materials preparats. Es pot observar una tendència a la disminució de la tenacitat a mesura que augmenta el contingut de nanoreforços. En síntesi, el PLA, a mesura que s'afegeixen nanoargiles es torna més fràgil degut a la discontinuïtat de la matriu. En el cas del 8%, la decaiguda suposa un 48%.

S'observa, altre cop, la discrepància del material del 2% en la tendència degut a la contaminació d'aquest material.

6. Estudi comparatiu de les propietats de diferents PLA

Com s'ha explicat anteriorment, al Capítol 1.7 Antecedents, l'elevada demanda de PLA ha fet que el grup de recerca LEPAMAP-PRODIS hagi canviat de distribuïdor. El PLA que s'havia emprat fins actualment era de l'empresa NatureWorks (Blair, NE, USA) exactament l'Ingeo™ Biopolímer 3251D. Actualment, i amb el que s'ha desenvolupat aquest projecte, s'utilitza el PLA Total-Corbion, Luminy 105 (vegeu capítol 3. Materials) En aquest capítol es farà un estudi comparatiu de les propietats de cada PLA per separat i dels materials compostos amb ambdós PLA diferents. S'esperava observar propietats similars degut a que les fitxes tècniques indicaven valors mecànics similars, tot i que la fitxa tècnica del 3251D marca valors de 62MPa de resistència a tracció però a les instal·lacions del grup el resultat sol donar al voltant de 50-55MPa. La diferències més rellevants són el contingut d'isòmer L, on el L105 es tracta d'un PLA quasi totalment produït per aquest mentre que el 3251D és una mescla de D i L sense especificar el percentatge, i la temperatura de fusió on el L105 té una temperatura superior degut al major contingut L.

Taula 6-1. Taula de les propietats físiques extretes de la fitxa tècnica del PLA Total-Corbion i del PLA NatureWorks.

Propietats físiques	PLA Total-Corbion Luminy 105	PLA NatureWorks Ingeo™ 3251D
Densitat	1,24 g/cm ³	1,24 g/cm ³
Melt Flow Index (MFI) (190°C, 2,16 kg)	22 g/10 min	35 g/10 min
Puresa estequiomètrica	≥ 99% (L-isomer)	No especificada
Temperatura de fusió	175°C	155-170°C
Temperatura de transició vítria	60°C	55-60°C
Resistència a tracció (MPa)	50	62
Deformació (%)	<5	3,5

Cal destacar que per processar els materials amb diferents composicions de nanoreforç es van utilitzar les mateixes nanoargiles per ambdós PLA, així doncs, en l'estudi només hi ha una variable responsable de qualsevol diferència observada: el PLA. Les dades dels nanocompòsits amb el PLA 3251D s'han extret d'un projecte anterior en el qual es va fer recerca sobre la fabricació de materials compostos biodegradables per aplicacions barrera en embalatges d'un sol ús⁴⁷.

6.1 Assaig a tracció

A la taula següent es presenten els resultats obtinguts pels nanocompòsits preparats en aquest treball i la seva comparació amb els que s'havien preparat prèviament en la recerca del grup:

Taula 6-2. Taula de resultats d'assaig a tracció d'ambdós PLA.

	Mòdul de Young (MPa)		Resistència a tracció (MPa)		Deformació (%)	
	L105	3251D	L105	3251D	L105	3251D
PLA	3784 ± 44	3400 ± 100	60,4 ± 1,5	49,9 ± 0,4	3,2 ± 0,1	2,3 ± 0,2
PLA + 2% NC	3877 ± 72	3900 ± 200	54,2 ± 0,7	56,5 ± 1,0	2,9 ± 0,1	2,8 ± 0,2
PLA + 4% NC	3881 ± 63	4000 ± 100	55,3 ± 0,1	49,0 ± 1,1	2,8 ± 0,1	2,5 ± 0,1
PLA + 8% NC	3973 ± 70	4200 ± 100	51,8 ± 0,3	39,4 ± 8,5	2,6 ± 0,1	1,7 ± 0,4

Es pot observar com la tendència del mòdul en ambdós PLA, en augmentar la composició de nanoreforços, es manté, i augmenta el mòdul de Young i, per tant, la rigidesa. S'observa també que el PLA de Total-Corbion és més rígid que el de NatureWorks. Tot i això, en afegir els nanoreforços s'intercanvien els papers, i s'observa que l'increment de la rigidesa en els nanocompòsits és inferior pel cas del nou PLA (el L105) respecte al que s'havia observat anteriorment amb el 3251D. En el cas del L105 el mòdul de Young només s'incrementa 0,2 GPa amb el màxim de reforç estudiat mentre que en el cas del 3251D s'obtenia un increment de 0,8GPa.

En el cas del L105 podria ser donar a una millor intercalació, com ja s'havia mencionat anteriorment, ja que una correcta separació dels clays en làmines tendeix a tenir una menor eficiència en la rigidesa. Una altra opció és que la major rigidesa del PLA comporti una menor dispersió i efecte, donant aquests resultats tant reduïts. En qualsevol cas, les diferències són molt reduïdes entre ambdós materials compostos.

Pel que fa a la resistència a tracció sí que s'observa un comportament diferent. S'han representat aquests resultats a la Figura 6-1 per facilitar aquesta discussió.

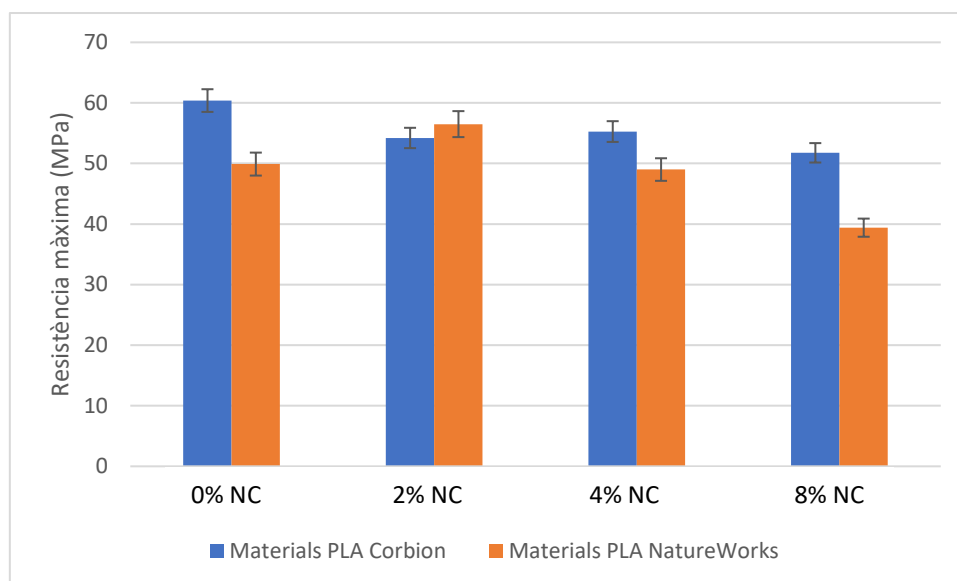


Figura 6-1. Comparació de la resistència a tracció de materials d'ambdós PLA.

És destacable la diferència entre ambdues matrius, tenint una resistència considerablement superior la del PLA de Total-Corbion. Aquesta resistència està relacionada amb el major contingut de isòmer L, tal i com ja s'havia comentat abans. Pel que fa als nanocompòsits, podem observar un comportament diferent. En el cas dels materials anteriorment preparats, els nanoclays aconseguint una lleugera millora amb el 2% de reforç, i posteriorment disminuïen la resistència. En el cas del 4% de reforç la resistència era quasi idèntica a la del PLA, pel que no produïa una pèrdua de propietats, però quedava constatat que hi havia una pitjor dispersió dels nanoclays, i en el cas del 8% sí que hi havia una davallada de les propietats degut a les aglomeracions dels nanoclays i la mala interacció que tenen amb el PLA⁴⁸. No obstant, aquesta davallada era esperable degut a que per metodologies per mesclat en polímer fos (melt mixing) és molt difícil aconseguir bones dispersions i exfoliacions dels nanoclays^{49,50}.

En canvi, en els materials del nou PLA emprat, l'addició de nanoclays sempre comporta una caiguda de les propietats, però la pèrdua d'aquestes propietats queda reduïda per les millors propietats de la matriu que comporten que tot i la reducció els materials segueixin assolint valors superiors a 50MPa. Cal destacar el cas del nanocompòsit amb un 2% de reforç, que obté un resultat similar, inclús lleugerament inferior, que el nanocompòsit amb un 4% de nanoclays és degut a una contaminació (vegeu Figura 5-3) i no coneixem el seu comportament.

Pel que fa a la deformació, novament s'ha representat les dades per facilitar la discussió:

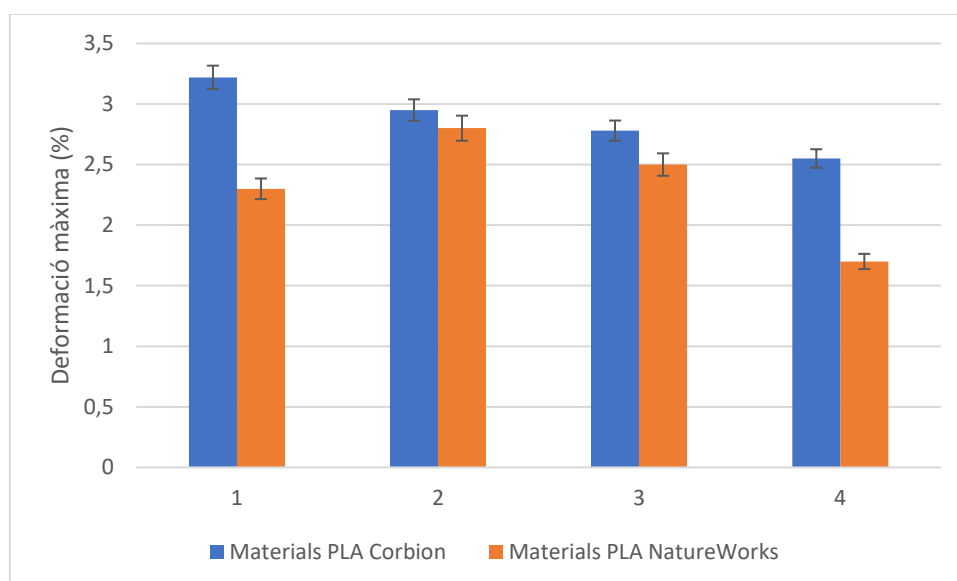


Figura 6-2. Comparació de la deformació màxima a tracció de materials d'ambdós PLA.

La deformació dels materials del PLA L-105 és superior a la dels materials del 3251D. Tot i això, el comportament d'ambdues mostres és diferent. En el cas del L105, la deformació es redueix amb l'addició dels nanoclays, mentre que en el 3251D, aquesta propietat es millora amb l'addició dels nanoclays fins a un 4%. Seguidament pateix una davallada considerable degut a la gran presència d'aglomerats i la mala interacció entre el PLA i els nanoclays. No obstant, les davallades del L105 son molt lleugeres, sobretot tenint en compte l'error experimental de l'assaig, i cal recordar la contaminació en el cas del material del 2% de reforç que podria donar lloc a un valor superior de deformació.

6.2 Assaig a flexió

En el cas de les propietats a flexió, observem una tendència quasi idèntica a la dels resultats a tracció:

Taula 6-3. Taula de resultats d'assaig a flexió d'ambdós PLA.

	Mòdul elàstic (MPa)		Resistència a flexió (MPa)		Deformació (%)	
	L105	3251D	L105	3251D	L105	3251D
PLA	3348 ± 106	2700 ± 100	92,1 ± 1,9	69,3 ± 0,9	3,0 ± 0,1	2,3 ± 0,1
PLA + 2% NC	3338 ± 187	3300 ± 200	87,8 ± 1,9	87,6 ± 1,0	2,8 ± 0,2	2,8 ± 0,1
PLA + 4% NC	3488 ± 31	3500 ± 100	91,0 ± 1,7	80,8 ± 4,3	2,9 ± 0,1	2,6 ± 0,3
PLA + 8% NC	3612 ± 108	3500 ± 200	88,9 ± 0,9	49,6 ± 4,1	2,7 ± 0,1	1,5 ± 0,2

Per una altra banda, degut a la combinació d'ambdós esforços, els resultats de resistència tendeixen a ser superiors als observats a tracció. La tendència en el mòdul elàstic és similar a l'observada anteriorment a tracció, amb la diferència que en el cas dels materials del L105, el mòdul segueix augmentant mentre que al 3251D al 8% es manté amb un valor similar al del 4%. Aquesta diferència podria significar una diferent morfologia dels nanoclays en el materials. Anteriorment havíem assumit que el menor efecte de reforç en el L105 es produïa degut a una menor dispersió dels nanoclays, però potser podria estar relacionada amb una major intercalació. La intercalació dels nanoclays tendeix a no augmentar les propietats mecàniques del nanocompòsit⁴⁷. I en el cas del 3251D, tot i obtenir-se una certa intercalació i exfoliació, sí que es veien partícules de mida considerable en el material. Si en el cas del L105, aquestes aglomeracions també es trobessin, ja que es poden observar a simple vista (cosa que en el 3251D també s'observaven), però una major part es trobés només intercalada, podria donar lloc a aquests resultats. Això també explicaria la tendència en la resistència i la deformació, on els resultats no s'incrementen, però tampoc provoquen una davallada clara de la propietat.

En el cas del 8%, la resistència en el 3251D provocava una decaiguda al voltant del 29%, mentre que en el L105 es tan sols del 3,5%. Aquesta hipòtesi concordaria amb els resultats de l'assaig d'impacte on la fragilitat del material es veu clarament reduïda en el nanocompòsit de Total-Corbion respecte al PLA de NatureWoks, tot i que ambdues matrius mostren una resistència a l'impacte similar (Taula 6-4).

Taula 6-4. Resultats de l'assaig de resistència a l'impacte d'ambdós PLA.

	Energia absorbida (KJ/m ²)	
	PLA Total-Corbion	PLA NatureWorks
PLA	25,4 ± 3,3	25,8 ± 2,1
PLA + 4% NC	21,2 ± 1,2	17,2 ± 6,7

Aleshores, els resultats semblen indicar que tot i que la dispersió dels nanoclays no és totalment adequada, és possible que en el PLA de Total-Corbion s'obtingui un major grau de intercalació. A més a més, els efectes de la inadequada dispersió dels nanoclays, que també es produïa amb els materials fabricats amb el 3251D, queden reduïts degut a les millors propietats de la matriu, que conté un elevat contingut de isòmer L. En conseqüència, no es descarta que el material es pugui utilitzar per a la fabricació de fil per impressió 3D.

7. Discussió de la viabilitat de la impressió 3D

7.1 Impressora Tumaker Voladora NX HD

Per tal d'estudiar la viabilitat de la impressió 3D dels materials compòsits es va utilitzar, inicialment, la impressora de la marca *Tumaker* model *Voladora NX HD*. Amb aquest equip es va començar a imprimir amb PLA comercial 4043D de la marca NatureWork. Les provetes impreses tenien un resultat bo i no s'apreciava cap inconvenient durant el procés. Els paràmetres utilitzats per a la impressió d'aquest material es mostren en la taula següent:

Taula 7-1. Paràmetres establerts en la impressora Tumaker per imprimir PLA comercial 4043D.

	T ^a extrusor (°C)	T ^a llit (°C)	Velocitat impressió (%)
PLA comercial 4043D	220	60	40-50 (defecte)



Figura 7-1. Provetes impreses de PLA 4043D amb impressora Tumaker.

A continuació, es va procedir a imprimir el PLA Total-Corbion. Es van realitzar diferents proves per tal de trobar els paràmetres adequats per a obtenir-lo, ja que fixant els mateixos paràmetres utilitzats amb el PLA comercial 4043D no era possible obtenir cap resultat. Les proves que es van fer de les variacions dels paràmetres es mostren en la taula següent:

Taula 7-2. Proves fetes per determinar els paràmetres d'impressió òptims en la impressora Tumaker, per imprimir PLA Total-Corbion.

Prova PLA Total- Corbion	T ^e extrusor (°C)	T ^a llit (°C)	Velocitat impressió (%)	Comentaris
1	200	60	40-50 (defecte)	El material és massa fluid.
2	190	60	40-50 (defecte)	El material és massa fluid.
3	183	60	40-50 (defecte)	La proveta presenta moltes imperfeccions.
4	185	60	40-50 (defecte)	La proveta presenta moltes imperfeccions.
5	185	55	40-50 (defecte)	La proveta es desenganxa del llit a mesura que es va imprimint.
6	185	60	30	Sembla que hi ha una millora però el resultat segueix amb molts defectes.

Inicialment, es varen provar els mateixos paràmetres que en el PLA comercial per impressió 3D, però es coneixia la major fluïdesa del PLA de Total-Corbion, molt més elevada, que probablement requeriria disminuir la temperatura. Si la temperatura de l'extrusor és massa alta, el material es torna líquid i, llavors, no es pot imprimir bé ja que perd viscositat. Per contra, si la temperatura d'impressió és massa baixa la proveta presenta imperfeccions tals com mancances en la seva superfície o irregularitats en el flux de fil que l'elabora. Per tal d'obtenir una impressió correcte el material ha de ser fluid i viscos a la vegada. Aleshores, el primer paràmetre que es va anar provant va ser reduir la temperatura. Inicialment es va reduir fins a 183°C, però començava a taponar en la sortida i es va incrementar la temperatura fins a 185°C. Un cop es va obtenir una temperatura apropiada, es va modificar la temperatura del llit. Durant la impressió semblava que els filament quedaven aixafats i podia venir donat per la temperatura del llit. No obstant, quan la temperatura es reduïa 5°C, la mostra es desenganxava del llit i produïa que no es pogués imprimir. Finalment, es va reduir la velocitat d'impressió, i tot i que es va aconseguir imprimir mostres, aquestes presentaven moltes malformacions del filament (Figura 7-2).

Després de les proves exposades en la taula anterior, i davant el desconeixement, es va decidir consultar al grup de recerca GREP de la Universitat de Girona, amb qui un dels tutors hi havia col·laborat anteriorment i que tenen més experiència en el camp de la impressió 3D.

Cal destacar que la impressora utilitzada disposa d'un calibratge manual del llit que no permet saber amb certesa si aquest està en la posició adequada.



Figura 7-2. Provetes impreses amb PLA Corbion amb impressora Tumaker amb direcció d'impressió 45°.

7.1.1 Assaig a tracció dels materials impresos

En aquest apartat es mostren els resultats a tracció de les provetes obtingudes per impressió 3D amb la impressora Tumaker. Només es mostren els resultats de les provetes impreses amb PLA comercial i una prova del PLA de Total-Corbion, ja que, com s'ha mencionat anteriorment, la impressió de les mostres amb el PLA de Total-Corbion va ser incorrecte i no es va poder realitzar amb els nanocompòsits.

A la Taula 7-3 es mostren els resultats de les provetes impreses de PLA 4043D obtingudes mitjançant impressió a 0°, 45°, i 90°. També s'inclouen els resultats d'assajar provetes de PLA Corbion impreses a 45° per fer una comparació orientativa, tot i que no estaven correctament impreses.

Taula 7-3. Resultats de l'assaig a tracció de les provetes impreses amb PLA 4043D i Total-Corbion.

	Mòdul de Young (MPa)		Resistència a tracció (MPa)		Deformació màxima (%)	
	PLA 4043D	PLA Total-Corbion	PLA 4043D	PLA Total-Corbion	PLA 4043D	PLA Total-Corbion
0º	2588 ± 157	-	48,9 ± 1,1	-	2,4 ± 0,1	-
45º	2608 ± 111	2398 ± 124	49,1 ± 1,3	37,4 ± 2,9	2,5 ± 0,1	2,0 ± 0,2
90º	2545 ± 58	-	47,4 ± 2,3	-	2,4 ± 0,2	-

Es poden treure vàries conclusions dels resultats obtinguts. Pel que fa als angles diferents d'impressió en un mateix material podem observar que les diferències no són remarcables en cap de les propietats analitzades. En tots els casos les mitjanes i els errors es troben en el mateix interval. Això pot ser degut a que les provetes impreses amb el PLA 4043D només tenen les capes internes en diferents orientacions, les capes més externes estan totes en la mateixa direcció. A més a més, l'ús de la proveta ASTM de tipus IV, més petita que les de tipus I emprada per l'assaig mecànic en provetes injectades, pot reduir l'efecte de l'orientació, ja que la secció d'assaig també es redueix significativament.

Observem que el PLA Total-Corbion presenta un mòdul de Young lleugerament inferior, tot i que s'esperava el contrari ja que el PLA 4043D conté additius que el fan més fàcilment imprimible, però que poden disminuir les seves propietats mecàniques⁵¹. Tot i així, aquest assaig no és conclouent a causa de les imperfeccions que presentaven les provetes del PLA Total-Corbion, que poden ser les causants de les baixes propietats. Així doncs, els resultats mostren que el PLA Total-Corbion és més rígid, i tenen menys capacitat de deformació, experimentant el PLA 4043D una deformació un 25% superior a la que experimenta el Total-Corbion. Cal destacar que surten resultats de mòdul de Young inferiors ja que no s'ha fet servir extensòmetre en l'assaig. Pel que fa la resistència s'observa que el PLA de Total-Corbion presenta uns valors inferiors, fet que ja s'esperava perquè les provetes presentaven desperfectes (Figura 7-2). No obstant, la davallada és inferior al que es podia esperar, amb només 10MPa per sota en el cas de la resistència a tracció i un 8% de disminució del mòdul de Young. Tot i això, podria estar degut a les propietats elevades que presenta el PLA de Total-Corbion i per tant més recerca és necessària per poder extreure una conclusió concisa.

7.2 Impressora Ultimaker S3

Conjuntament amb el grup de recerca GREP es van fer diverses proves amb la impressora *Ultimaker S3* (Figura 7-3). En aquest cas no es va decidir imprimir una peça d'assaig a tracció sinó un rectangle petit per tal de determinar si es podia imprimir o no el material.

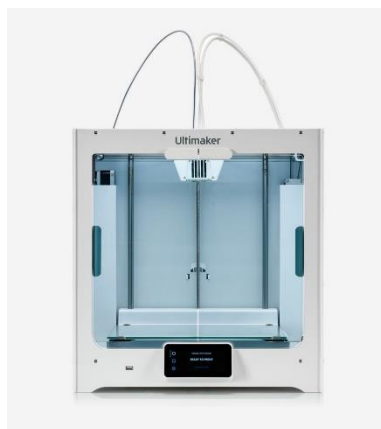


Figura 7-3. Impressora Ultimaker S3.

En la Taula 7-4 es mostren els paràmetres d'impressió suggerits pel fabricant per a la impressió de PLA.

Taula 7-4. Proves fetes per determinar els paràmetres d'impressió òptims en la impressora Ultimaker, per imprimir PLA Total-Corbion.

Prova	T ^o extrusor (°C)	T ^o llit (°C)	Velocitat impressió (%)	Diàmetre (mm) de l'extrusor	Comentaris
PLA Total-Corbion					
1	200	60	Per defecte	0,4	Resultat correcte.

Amb aquesta impressora es va poder obtenir un bon resultat d'impressió del PLA Total-Corbion, així doncs, s'arriba a la conclusió que no podem utilitzar la impressora *Tumaker Voladora NX HD* per a fer la recerca d'aquests materials. Probablement es deu a la calibració manual del llit de la Tumaker.



Figura 7-4. Prova de PLA Total-Corbion, impresa amb Ultimaker S3, en comparació amb una maquineta.

Les impressores de tipus Tumaker són vàlides només per imprimir materials que tinguin els paràmetres d'impressió molt ben acotats, per a fer recerca i estudiar quins paràmetres són els òptims per imprimir un material propi sembla ser necessari que cal una impressora més potent. Cal destacar que la impressora Tumaker disposa d'un calibratge manual del llit, mentre que la Ultimaker, aquest calibratge es fa de forma automàtica i autònoma per l'equip, podent descartar així aquest paràmetre quan s'obté un resultat dolent.

Un cop se sap que amb la Ultimaker, propietat del grup de recerca GREP de la Universitat de Girona, es pot imprimir el PLA Total-Corbion correctament, es van començar a fer proves amb els materials compòsits de les diferents composicions.

Es van fer diferents proves també:

Taula 7-5. Proves fetes per determinar els paràmetres d'impressió òptims en la impressora Ultimaker, per imprimir material compòsit del 2%.

Prova	T ^o extrusor (°C)	T ^a llit (°C)	Velocitat impressió (%)	Diàmetre de l'extrusor (mm)	Comentaris
PLA + 2% NC					
1	200	60	Per defecte	0,4	No es pot imprimir ja que el flux de material que cau per l'extrusor no és regular, això fa que hi hagi molts desperfectes en el resultat.
2	200	60	Per defecte	0,8	Resultat inadequat, segueix sense fluir bé el material i la prova presenta desperfectes.

Taula 7-6. Proves fetes per determinar els paràmetres d'impressió òptims en la impressora Ultimaker, per imprimir material compòsit del 4 %.

Prova	T ^o extrusor (°C)	T ^a llit (°C)	Velocitat impressió (%)	Diàmetre de l'extrusor (mm)	Comentaris
PLA + 4% NC					
1	200	60	Per defecte	0,4	No es pot imprimir ja que el flux de material que cau per l'extrusor no és regular, això fa que hi hagi molts desperfectes en el resultat.
2	200	60	Per defecte	0,8	Resultat inadequat, segueix sense fluir bé el material i la prova presenta desperfectes.

Taula 7-7. Proves fetes per determinar els paràmetres d'impressió òptims en la impressora Ultimaker, per imprimir material compost del 8%.

Prova PLA + 8% NC	T ^o extrusor (°C)	T ^a lilit (°C)	Velocitat impressió (%)	Diàmetre de l'extrusor (mm)	Comentaris
1	200	60	Per defecte	0,4	No es pot imprimir ja que el flux de material que cau per l'extrusor no és regular, això fa que hi hagi molts desperfectes en el resultat.
2	200	60	Per defecte	0,8	Resultat inadequat, segueix sense fluir bé el material i la prova presenta desperfectes.

Aquestes proves no van superar l'exigència de resultat (veieu Figura 7-5). Les peces impreses tenien un resultat que mostrava com les capes s'anaven xafant a mesura que s'anaven dipositant. Quedaven dipositats grumolls a les impressions, i el flux de material que queia per l'extrusor no era constant. Aquest últim problema era inesperat, ja que en l'assaig del MFI (resultats exposats en l'apartat 5.1 MFI), el material de les composicions del 2% i del 4% era capaç de caure de manera uniforme per un capil·lar d'1mm i per a realitzar les proves a la impressora Ultimaker es va canviar l'extrusor per una de una mida superior. Si és cert que el material amb una composició del 8% presentava obturacions en el capil·lar, però, no és un fet que preocupés, ja que es una composició molt elevada en contingut de nanoclays, i que s'esperava que no es pogués imprimir o si més no, ho fes amb molta dificultat. L'assaig del MFI semblava indicat que els materials nanocompòsits serien fàcilment imprimibles, només pel fet que tenen una fluïdesa elevada. Així doncs, aquestes proves han demostrat que la fluïdesa no és la única característica que cal que tingui un material si es vol utilitzar per a la impressió 3D.

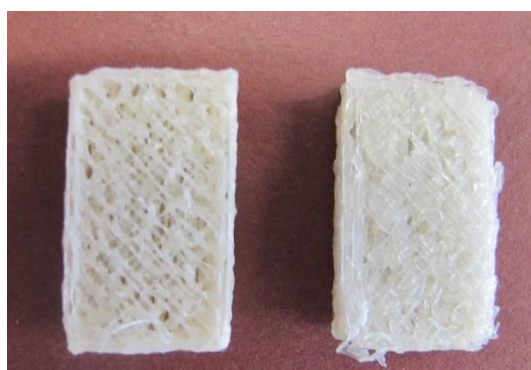


Figura 7-5. Proves de la impressió 3D del material al 2%, amb Ultimaker.

7.3 Impressora Up Plus 2

Finalment va sorgir la oportunitat de realitzar unes proves en una impressora Up Plus 2, com la que s'observa a la Figura 7-6.



Figura 7-6. Impressora 3D Up Plus 2.

Els resultats d'aquesta impressora són molt superiors als que s'havien aconseguit fins ara, aconseguint imprimir correctament una peça de poques capes (Figura 7-7). No obstant, en provar d'imprimir més capes i la forma de la proveta per assaig a tracció, els materials van donar problemes. L'extrusor de la impressora no era capaç de fer avançar el filament degut a les irregularitats que aquest presenta. Així doncs, les irregularitats en el fil de material que cau per l'extrusor que s'observaven en les altres impressores podien ser també degudes a que l'extrusor no podia fer avançar correctament el filament, degut a les irregularitats que aquest presenta. Altres problemes també esmentats van ser un incorrecte embobinament del filament i problemes d'humitat.



Figura 7-7. Impressió correcta del material del 2%.

A continuació es mostren els paràmetres d'impressió utilitzats per realitzar les diferents proves.

Taula 7-8. Paràmetres d'impressió utilitzats en la impressora 3D Up Plus 2.

Prova materials	T ^o extrusor (°C)	T ^a lilit (°C)	Velocitat impressió (%)	Diàmetre de l'extrusor (mm)	Comentaris
1	190	40	Per defecte	0,4	Resultat correcte.
2	190	40	Per defecte	0,4	L'extrusor no pot fer avançar el filament i es produeixen irregularitats en el fil de caiguda de material per l'extrusor.

La prova número 1 és la que es mostra a la Figura 7-7, impresa amb el material del 2%. Aquesta prova va tenir un resultat correcte perquè l'extrusor no va quedar encallat, és a dir, les irregularitats que presentava el filament que es va utilitzar per a la prova no eren significatives per a aquest equip. No va ser possible obtenir més resultats ja que els desperfectes dels filaments impedièren la fluïdesa del material per l'extrusor. Així doncs, les proves amb aquest equip confirmen que les irregularitats que s'aprecien en els filaments tenen un efecte negatiu en la impressió i no permeten la caiguda regular de material, ja que no pot circular-hi per l'extrusor.

7.4 Discussió problemàtica en la impressió 3D

Com ja s'ha explicat abans, les proves inicials es van realitzar en una impressora Tmaker, menys potent, que només va ser capaç d'imprimir PLA comercial 4043D; i amb una impressora més potent, la Ultimaker, capaç d'imprimir el mateix PLA comercial i a més a més, el PLA de Total-Corbion que tants problemes donava a la Tmaker. Com la Ultimaker era un equip més tècnic i, a més a més, capaç d'imprimir el nou PLA, s'esperava que els materials composts poguessin imprimir-se correctament, almenys en les composicions baixes, ja que fins aquell moment es considerava que es tractava d'un problema de capacitat de l'equip i d'optimització de paràmetres. Finalment, després de fer les proves explicades en l'apartat anterior, es va descobrir que amb la Ultimaker tampoc es podia imprimir correctament el material compost. Curiosament, el material amb un 2% era el que obtenia una pitjor impressió, fet totalment inesperat al ser el de menor càrrega, però que podia estar relacionat amb la contaminació que s'ha descobert després de les proves. Finalment, en les proves fetes en la Up Plus 2, es va confirmar que els problemes d'impressió eren causats per les irregularitats que el filament presentava.

Les irregularitat del fil, que eren apreciables a ull nu, tenien un efecte negatiu. Aquesta possibilitat s'havia descartat inicialment degut a que anteriorment en el grup i fins i tot amb la impressora Tumaker, s'havien imprès materials reforçats amb fibres cel·lulòsiques, les quals tendeixen a mostrar materials una mica irregulars sobretot a càrregues molt elevades. No obstant, la cel·lulosa té una certa flexibilitat que els nanoclays no tenen i que podria donar lloc a aquestes diferències. El fil extruït presentava alteracions degudes a les aglomeracions dels nanoclays. A la Figura 7-8 es pot observar clarament les irregularitats esmentades en el material amb un 2% de nanoclays.



Figura 7-8. Tros de filament de PLA+2%NC amb irregularitats apreciables.

S'ha realitzat un estudi del diàmetre del fil mitjançant les imatges de cada composició de material. Cal destacar que les imatges estudiades eren de parts diferents de la bobina, per tal que l'estudi sigui més representatiu de tota la bobina. De cada fotografia s'han extret més de 30 mesures. Les mesures que es presenten a continuació, representades en forma de gràfic, han sigut mesurades traçant una línia recta (angle de 90°) des de l'inici del fil fins a l'altre extrem, en l'eix transversal, per tal de mesurar de la forma més acurada el diàmetre del fil. L'extrusió del fil es va realitzar per tal que aquest tingués un diàmetre de 1,75mm. Tenint en compte que hi podien haver els errors humans de mesura o errors derivats de les ombres que presenten les fotografies, es va considerar que els valors que s'allunyessin més d'un 10% del valor teòric corresponien a irregularitats. Així doncs, les mesures majors de 1,93 mm i menors de 1,58 mm seran considerades com alteracions significatives en el fil.

Els resultats de les mesures, obtingudes mitjançant el programa de processament digital de fotografies, es mostren en forma de gràfic de distribució, on la línia recta constant a 1,75 mm marca el valor teòric del diàmetre i les línies discontinues marquen els marges d'acceptació dels valors. Els resultats de les tres composicions s'han representat de manera independent entre ells per facilitar a l'hora de treure conclusions de cada material; tot i així, en el final d'aquest apartat es mostra el gràfic amb totes les mesures de totes les composicions, per tenir una imatge visual de les irregularitats que presenten els tres materials en general i poder comparar quin d'ells en presenta més.

A continuació, es mostra el gràfic de dispersió de la composició del 2% en nanoargiles.

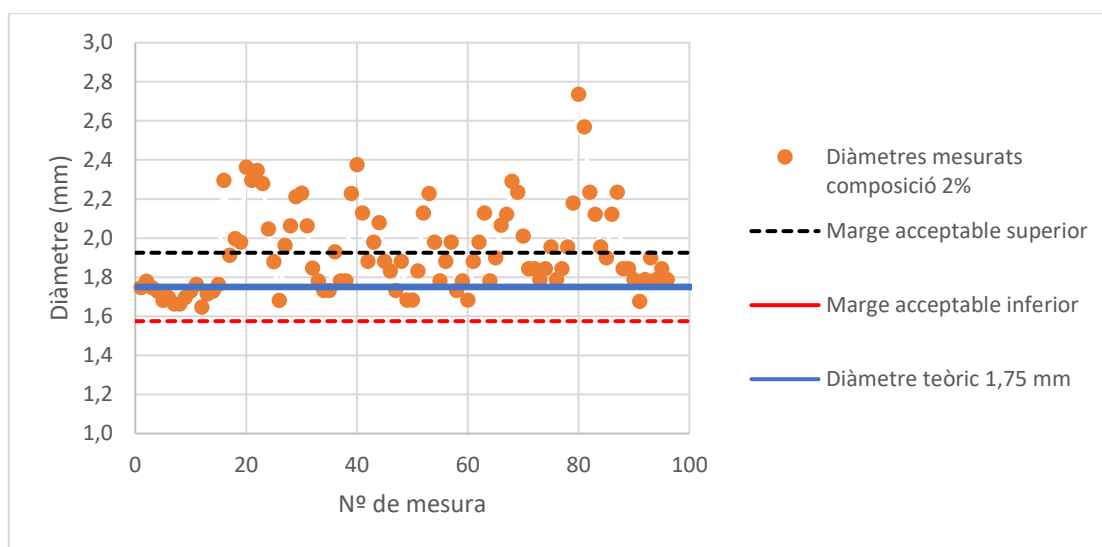


Figura 7-9. Gràfic de les mesures de diàmetre del fil de composició 2%, obtingudes amb Image J.

Es pot observar en la Figura 7-9 que el fil del material amb composició d'un 2% presenta innumerables irregularitats. S'observa que hi ha moltes mesures allunyades del marge d'acceptació superior però cap mesura que s'allunyi del marge inferior. S'ha establert que són irregularitats aquells valors per sota o per sobre d'un 10% del valor teòric del diàmetre, és a dir, el valor de consigna que es va marcar a l'extrusora. Si l'equip d'extrusió tingués una tolerància major al 10% (el nostre valor de referència), el fil extruït hauria de presentar diàmetres superiors al 10% del teòric, però, també hauria de presentar valors per sota d'aquest 10% ja que la tolerància marca els valors màxims de cada extrem, inferior i superior. Aquest fet ens fa treure la conclusió que les irregularitats més significatives no són a causa de l'equip d'extrusió. Per tant, en el cas del 2%, es pot extreure que el malformament del fil esta probablement relacionat amb el material nanocompòsit. Aquest raonament coincideix amb la contaminació posteriorment observada i que probablement dificultava l'extrusió del filament.

Seguidament, es mostra el gràfic de dispersió dels resultats obtinguts pel fil extruït de la composició al 4%.

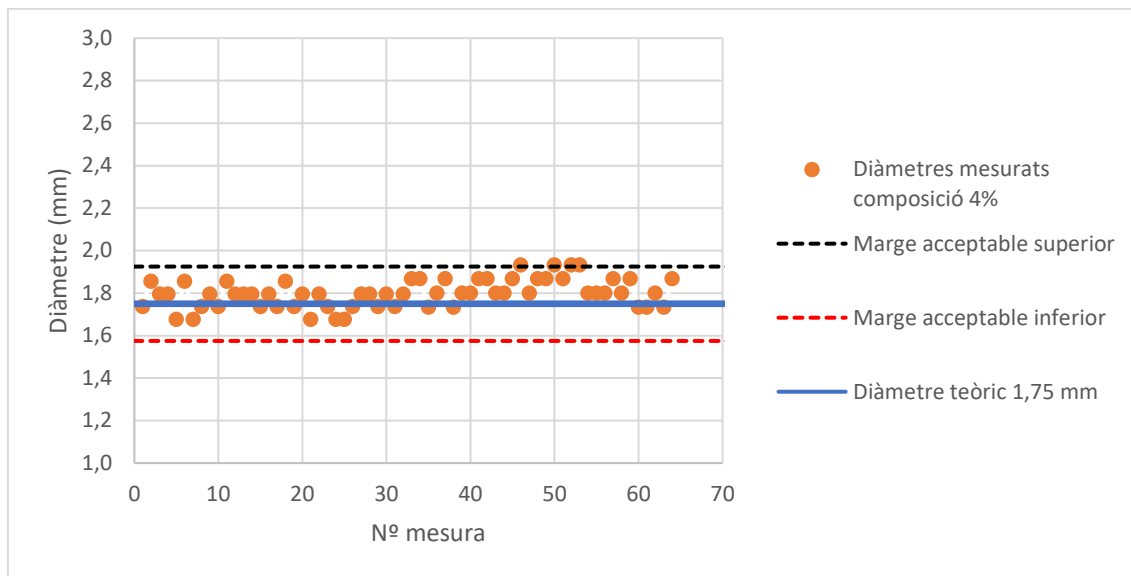


Figura 7-10. Gràfic de les mesures de diàmetre del fil de composició 4%, obtingudes amb Image J.

Per fer comparatiu l'estudi entre les tres composicions, s'ha mantingut l'eix vertical que marca els diàmetres, d'aquesta manera només visualment ja es pot veure quin material presenta més valors a fora dels marges i quins d'ells estan més allunyats d'aquests marges. L'eix d'abscisses s'ha modificat perquè del fil de composició del 4% era molt més regular i es van realitzar un número inferior de mesures.

Tal i com s'ha esmentat, es pot observar clarament que el fil d'aquesta composició té moltes menys irregularitats que el fil del 2%. Es pot veure que presenta algun valor que passa del marge d'acceptació superior, però la mida d'aquest diàmetres es tan propera a la tolerància, que difícilment es pugui considerar significatiu, sobretot tenint en compte el perfil observat en el cas del 2% a la Figura 7-9. Es pot veure un altre cop, que les irregularitats que presenta el fil són per mesures de diàmetres més grans que el marge superior i no presenta cap irregularitat de diàmetre més petit que el marge inferior.

És molt interessant també observar que en aquesta composició apareix una línia de punts gairebé constant en el valor 1,8 mm de diàmetre. Això podria significar que el valor teòric de diàmetre 1,75 mm, en aquest estudi, on les mesures no són gaire exactes, podria convertir-se en 1,8 mm aproximadament. És a dir, que el valor que s'hauria de mantenir constant a tot el fil en aquest estudi, tenint en compte els errors, hauria de ser lleugerament superior a 1,75 mm.

Finalment es mostra el gràfic per a la composició del 8%:

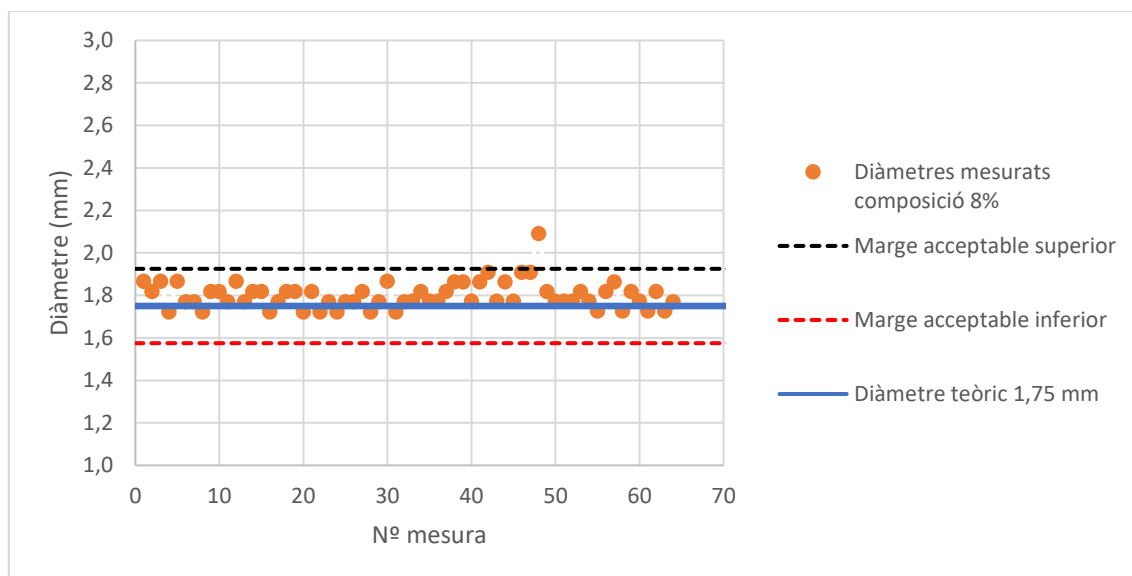


Figura 7-11. Gràfic de les mesures de diàmetre del fil de composició 8%, obtingudes amb Image J.

Igual que en el cas del material amb un 4% de nanoclays, un menor número de mesures va ser necessaris degut a la regularitat del filament. Només una mesura va sortir totalment del rang de tolerància establert. Es pot observar que els valors estan molt més junts entre ells, és a dir, el diàmetre s'ha mantingut més constant que en qualsevol de les altres composicions. En aquest cas tampoc s'aprecia cap valor més petit que el marge acceptable inferior, tot i que es pot veure una lleugera diferència pel que fa als altres gràfics: els valors inferiors al diàmetre teòric són molt més propers a aquesta consigna en la composició del 8% que en les altres. Pel que fa als valors compresos entre el valor de consigna i el marge d'acceptació superior, no s'aprecien diferències significatives respecte la composició del 4%.

Per treure la bona comprensió de les conclusions generals extretes de l'estudi, es mostra a continuació el gràfic que unifica totes les mesures de totes les composicions, és una manera molt visual de treure les conclusions comparatives entre materials, però tot i així, els gràfics per individual també són comparatius i potser més entenedors.

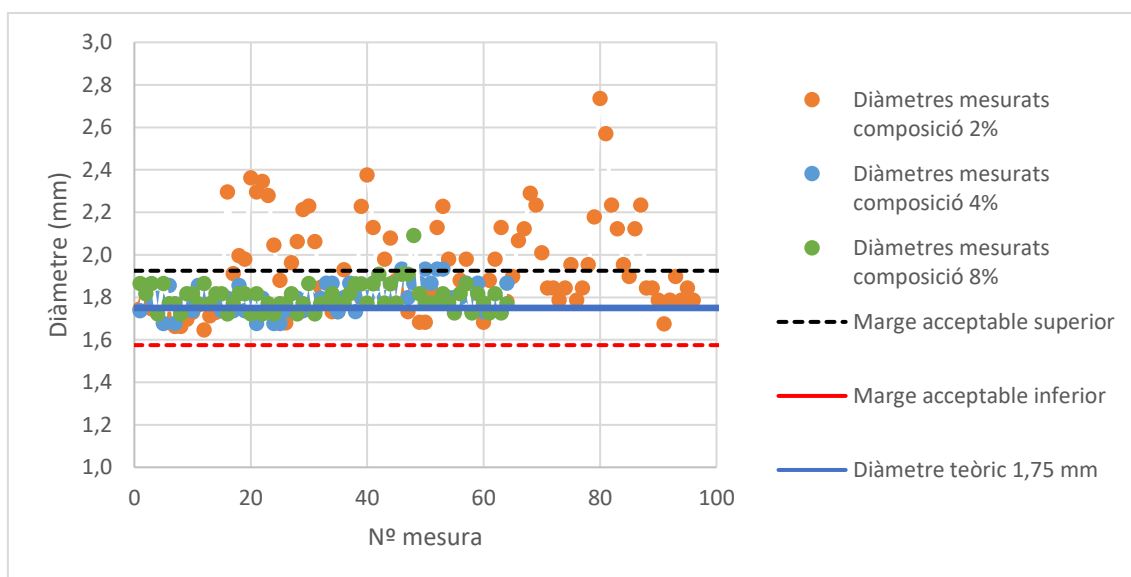


Figura 7-12. Gràfic de les mesures de diàmetre del fil de totes les composicions, obtingudes amb Image J.

Així doncs, com a conclusions d'aquest estudi podem extreure que les irregularitats que presenten els fils són a causa de petites parts de material processat de manera inadequada que queden en el fil en forma de aglomerats de nanoargiles. Cal comentar a més a més que el material que en presenta més és el reforçat amb un 2% de nanoclays, i per tant corresponen principalment al material. Aquest resultat estaria en concordança amb el fet de que la peça impresa per la impressora Ultimaker fos la de pitjor qualitat dels materials nanocompostos processats (Figura 7-13)

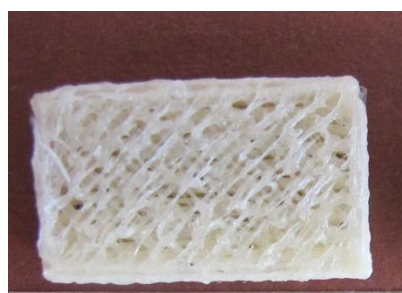


Figura 7-13. Prova impressió 3D, material al 2% amb impressora Ultimaker.

Aquest resultat era totalment inesperat, ja que aquesta composició és la que té menys concentració de nanoreforç i, per tant, en la que haurien d'estar més ben disperses les nanoargiles i millor processat el material en general. Els resultats prèviament obtinguts donaven lloc a considerar-ho, perquè no havia passat amb l'anterior PLA. Per una altra banda, sí que als resultats mecànics s'observa l'empitjorament de les propietats mecàniques en tots els casos però obtenint resultats superiors al 4% que al 2%. Tot i que la diferència era tan poc significativa, sobretot tenint en compte que amb el 8% no es redueix tant com s'havia observat amb l'anterior PLA i per això no s'havia contemplat que sí que pogués tenir un efecte crític en la impressió en 3D i en general en la morfologia del material. No obstant, no es comptava amb la contaminació d'aquest material que s'ha demostrat posteriorment.

Pel que fa a les altres composicions, es pot esmentar que el 4% és el que presenta més regularitat en el diàmetre del fil tenint en compte els marges d'acceptació establerts, ja que no presenta cap valor allunyat d'aquests marges. Si ens centrem només en la proximitat dels valors respecte el valor teòric, la composició del 8% és la que presenta més regularitat, tot i que aquesta composició presenta alguna aglomeració visible.

Per tot l'exposat, es pot confirmar que totes les composicions presenten irregularitats més o menys significatives però no queda totalment clar el seu efecte sobre la impressió 3D, tot i que sí és cert que les irregularitats que presenta el filament impedeix la circulació homogènia de material per l'extrusor. Així doncs es pot confirmar que els fils utilitzats presenten irregularitats, que tot i haver considerat una tolerància del 10% es confirma que aquesta tolerància no està acceptada per la impressora 3D, i això és un factor que podria influir, si més no, en qualitat de la impressió.

8. Pressupost del projecte

Per fer el càlcul del pressupost s'ha tingut en compte que el grup de recerca LEPAMAP-PRODIS ja té els equips de processat del material compòsit i per tant no s'han hagut de comprar ni de llogar. La part inclosa en concepte de maquinària, doncs, correspon als subministraments consumits pels equips.

A continuació es mostra un resum del pressupost del projecte.

Taula 8-1. Resum del pressupost.

Concepte	Import
Mà d'obra	16.825,00 €
Maquinària	544,02 €
Materials	81,84 €
TOTAL:	17.450,86 €*

*IVA no repercutit

El cost del projecte sencer és de 17.450,86 € (DISSET MIL QUATRE-CENTS CINQUANTA Euros amb VUITANTA-SIS Cèntims).

Si es realitza un anàlisi del pressupost en funció de l'import de cada concepte obtenim el següent gràfic:

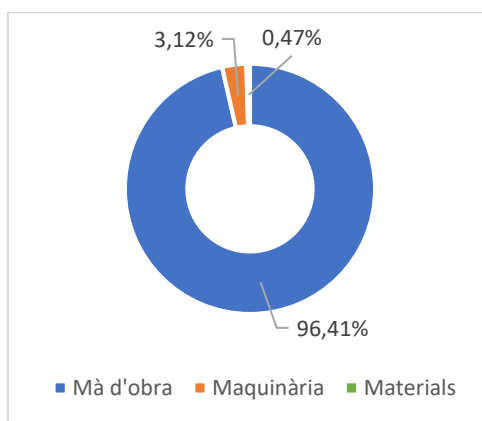


Figura 8-1. Gràfic del resum del pressupost.

S'observa molt clarament en la Figura 8-1 que el concepte que suposa una major inversió és el concepte de mà d'obra. És esperable ja que en aquesta part del pressupost és on es comptabilitza la part de la redacció de la memòria, l'anàlisi dels resultats, la mà d'obra en el processat del material compòsit i el seu assaig, etc.

En síntesis, comprar els materials és la part menys costosa d'aquest projecte ja que les matèries primeres han sigut materials molt econòmics: un polímer totalment comercial i prou ben establert al mercat com és el PLA, i les nanoargiles, un producte que fa anys que s'empra i es produeix i que al utilitzar-se les que no son modificades superficialment, representen un producte amb un preu de cost molt i molt baix.

A continuació es mostra el pressupost sencer desglossat.

Taula 8-2. Pressupost del projecte.

<i>MÀ D'OBRA</i>				
UA	Descripció	Unitats	Preu unitari	Preu total
hores	Estudi bibliogràfic	95,00	14,00	1.330,00 €
hores	Processat del material compòsit	60,00	14,00	840,00 €
unitats	Injecció	150	30,00	4.500,00 €
hores	Assaig MFI	3,00	15,00	45,00 €
unitats	Assaig tracció mòdul + trencament	60	35,00	2.100,00 €
unitats	Assaig flexió	25	20,00	500,00 €
unitats	Assaig impacte	30	20,00	600,00 €
hores	Impressió provetes 3D	90	20,00	1.800,00 €
hores	Tractament i anàlisi de resultats i realització de càlculs	190,00	14,00	2.660,00 €
hores	Redacció de la memòria	175,00	14,00	2.450,00 €
			Import total	16.825,00 €
<i>MAQUINÀRIA</i>				
UA	Descripció	Consum	Preu unitari	Preu total
KW	Ús de l'equip Brabender	22,2	0,1466	104,14 €
KW	Ús de l'equip Gelimat	75	0,1466	5,50 €
KW	Ús del molí	5	0,1466	3,67 €
KW	Estufa	7,7	0,1466	338,65 €
KW	Cambra climàtica	5,5	0,1466	77,40 €
KW	Impressores 3D	0,5	0,1466	14,66
			Import total	544,02 €
<i>MATERIALS</i>				
UA	Descripció	Consum	Preu unitari	Preu total
kg	PLA Total-Corbion Luminy L105	6,00	4,00	24,00 €
kg	Nanoclay hydrophilic bentonite. SigmaAldrich	0,4	144,60	57,84 €
			Import total	81,84 €
			Import total projecte*	17.450,86 €
*IVA no repercutit				

9. Organització de les tasques del projecte.

A continuació es mostra una representació del diagrama de Gantt de la organització que hi havia prevista abans de començar el projecte.

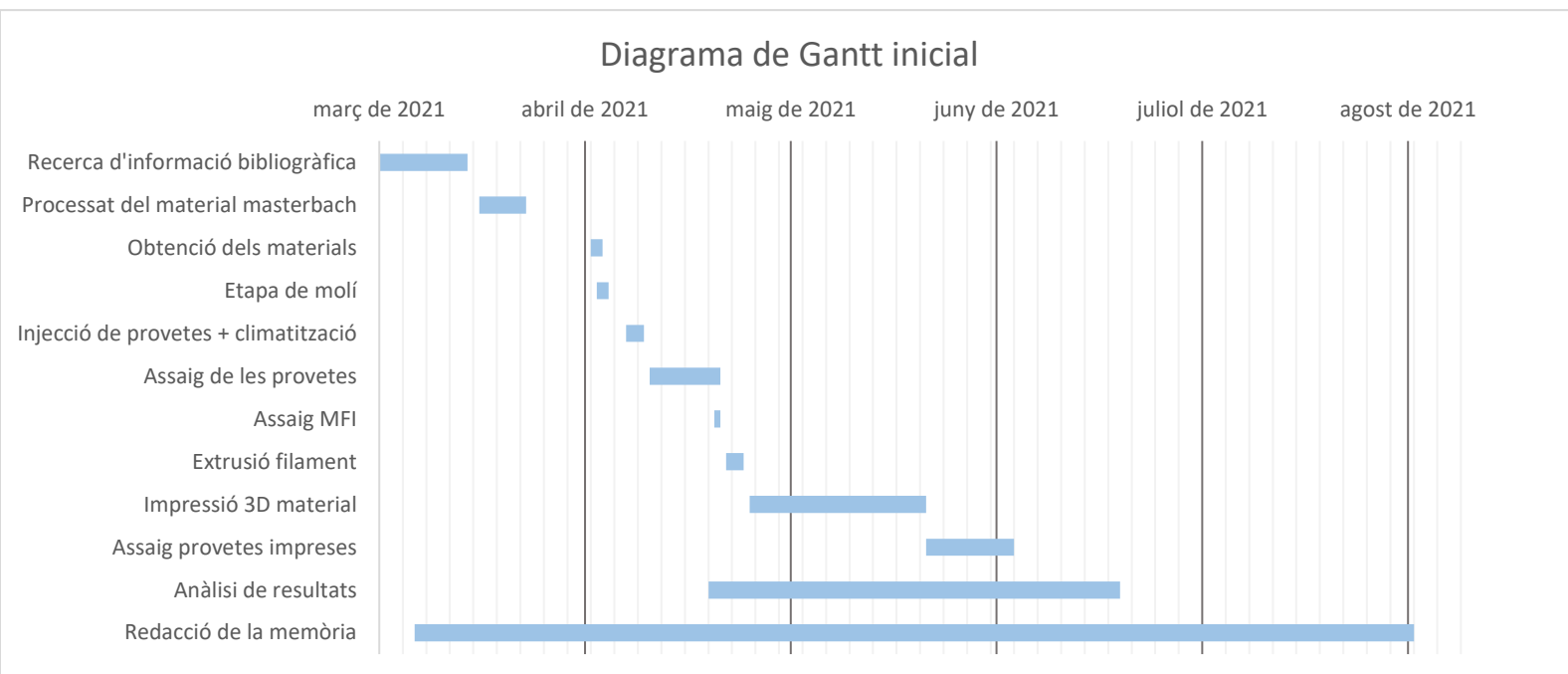


Figura 9-1. Diagrama de Gantt de la planificació inicial de tasques.

S'ha de dir que no s'ha pogut seguir aquesta planificació ja que van sorgir problemes en les diferents etapes del projecte que l'han endarrerit. Primerament, la màquina d'assajos es va desconfigurar i va fer endarrerir el projecte un parell de dies. Seguidament, la impressió 3D no va sortir com esperàvem. Es va consultar al grup de recerca GREP per tal de poder tirar endavant amb el projecte, i això va comportar afegir uns dies de més de durada al projecte. Un cop el grup GREP va començar a fer proves amb les seves impressores, també hi van haver problemes d'impressió, així doncs es va tardar molt més del previst en arribar a la conclusió que no es podia imprimir amb els seus equips. Més tard, en Jordi Bayer va oferir ajuda per a la impressió. Tots aquests imprevistos han fet que el projecte s'acabés molt més tard del previst.

10. Conclusions

La societat actual presenta una dependència a l'ús dels plàstics molt arrelada, el que comporta uns residus nocius i persistents en el temps que acaben sent abocats o en forma d'emissions a l'atmosfera. Els bioplàstics són una molt bona solució a aquesta problemàtica actual, i entre ells destaca el PLA. Tot i així, els bioplàstics solen presentar propietats inferiors a les que presenten els plàstics convencionals, pel que fa que sigui més difícil que les empreses escullin aquest tipus de plàstics per a la seva activitat productiva. Anteriorment, s'havia plantejat l'ús de nanoargiles al PLA per l'embalatge alimentari, ja que les nanoargiles millorarien les propietats barrera. No obstant, s'havia apreciat la major fluïdesa de materials compostos reforçats amb nanoargiles, que podien suposar un avantatge en altres mètodes de fabricació com per exemple la impressió 3D. La impressió 3D és una tècnica a l'alça i s'espera que esdevingui el futur perquè és una opció més econòmica, fàcil i sostenible. Malauradament, la manca de disponibilitat del PLA havia obligat al grup a canviar de distribuïdor, obligant una nova caracterització dels materials reforçats amb nanoargiles.

En la caracterització dels materials compòsits s'han tret diferents conclusions. Pel que fa a la fluïdesa dels materials, s'ha confirmat l'augment de la propietat amb l'augment del contingut de nanoclays a través del MFI. S'ha de comentar que tot i que el PLA amb un 8% presenta un resultat incorrecte degut a les aglomeracions dels nanoclays que obturaven el capil·lar, el resultat és superior inclús al del 2% amb nanoclays i s'intueix una tendència positiva en la fluïdesa amb el contingut dels nanoclays.

Respecte a les propietats mecàniques dels materials produïts, s'ha observat que l'addició d'aquest tipus de reforç fa augmentar lleugerament la rigidesa del material nanocompòsit i que queda més clarament reflectit en les propietats a flexió. Pel que fa a la resistència, aquesta té una tendència decreixent a mesura que s'incrementen els nanoclays en el material, igual que en la deformació, on s'observa la mateixa tendència. Això és degut a que els nanoclays presenten una reduïda interacció amb la matriu de PLA degut a les seves afinitats diferents, provocant una incorrecta transmissió de l'esforç. Aquest fet també justifica les propietats d'impacte que s'han observat. S'ha observat que l'addició de les nanoargiles suposa una disminució de la tenacitat del material, arribant a experimentar una disminució de la tenacitat de gairebé un 48% la composició més concentrada. Tot i això, els resultats obtinguts no descarten de cap forma el seu ús per a la impressió 3D i l'augment de la fluïdesa queda comprovat pel MFI.

Pel que fa al PLA adquirit actualment, el PLA Total-Corbion, s'ha observat que és més rígid que el PLA de NatureWorks, però que en els materials nanocompòsits succeeix el contrari, i els nanocompòsits processats amb PLA de NatureWorks són els que experimenten un augment major de rigidesa. Així doncs, amb el PLA actual s'obtenen materials nanocompòsits menys rígids. També s'ha vist que el major contingut d'isòmer L que presenta el PLA Total-Corbion influeix en les propietats mecàniques, fent que el PLA actual i els materials nanocompòsits processats amb aquest presentin més resistència a tracció i flexió. S'ha observat, també, que els materials processats amb ambdós PLA presenten una dispersió dels nanoclays inadequada però s'intueix que els processats amb PLA Total-Corbion presentarien una millor intercalació dels nanoreforços.

A l'inici d'aquest projecte es plantejava l'estudi de la impressió 3D amb materials compòsits amb matriu de PLA i nanoargiles com a reforç. Després de fer moltes proves i recerca dels problemes que han anat sorgint s'ha arribat a una conclusió inicial: la impressió 3D requereix d'un temps d'estudi del comportament del material per a aquest ús. S'ha observat que el fet que de l'assaig de MFI s'obtinguin valors que demostrin l'augment de la fluïdesa amb l'augment de la composició de nanoargiles, no indica que aquests materials s'imprimeixin correctament; és a dir, es demostra que la fluïdesa no és la única propietat que han de presentar els materials, tot i ser una característica important que han de tenir els materials per a la impressió 3D.

Les dificultats obtingudes en la impressió 3D venien donades principalment pel filament. Durant l'extrusió del filament, el material no va presentar cap problema tot i que els fil presentava clarament irregularitats. Aquestes irregularitats impedièen la correcta alimentació de l'extrusora de les impressores 3D. L'estudi posterior que analitzava la regularitat del fil mitjançant fotografies va demostrar que els filaments presentaven irregularitats significatives. Aquest fet obre una línia de treball en la qual es pot estudiar en profunditat quines característiques ha de tenir un material per poder ser processat mitjançant una impressora 3D i com s'ha de dur a terme l'extrusió del material per tal d'obtenir filaments sense irregularitats.

Només ha sigut possible fer un estudi comparatiu de les propietats mecàniques de les provetes obtingudes per injecció i per impressió 3D del PLA. S'han comparat les propietats mecàniques del PLA Corbion injectat i les del PLA 4043D comercial amb impressió 3D. Les provetes impreses presenten menors propietats a tracció, però no es pot atribuir aquesta disminució de les propietats al mètode de fabricació, ja que el PLA 4043D té additius que fan que el material sigui més imprimible però que poden disminuir les propietats. Cal destacar que els resultats de mòdul de Young són inferiors ja que per aquest assaig no es va fer servir extensòmetre. Tampoc s'observa un canvi significatiu de les propietats respecte a la orientació del filament. Pel que fa a les propietats del PLA Corbion imprès no es poden treure conclusions en clar ja que la disminució de les propietats mecàniques són probablement degudes als desperfectes que presenten les provetes.

Així doncs, tot i que la impressió 3D és una tècnica d'impressió més fàcil i econòmica, s'ha de considerar aquesta recerca prèvia per establir la viabilitat d'aquesta tecnologia de fabricació en un projecte o empresa. Per fer una analogia amb el pressupost d'aquest projecte, es pot dir que el temps que s'ha de dedicar a la recerca de la viabilitat d'aquesta tecnologia suposarà una inversió molt superior al consum de materials. En aquest projecte la maquinària no s'ha hagut de comprar ni de llogar; una empresa que vol establir la impressió 3D com a metodologia de fabricació haurà de tenir en compte la inversió que suposa adquirir equips d'impressió 3D.

11. Referències

1. ¿What are plastics? <https://www.plasticseurope.org/es/about-plastics/what-are-plastics>.
2. Productores de Materias Plásticas. Plásticos – Situación en 2020. *PlasticsEurope* (2020).
3. [es.greenpeace.org. https://es.greenpeace.org/es/trabajamos-en/consumismo/plasticos/](https://es.greenpeace.org/es/trabajamos-en/consumismo/plasticos/).
4. Garelli, O. Los graves peligros de la incineración de plásticos. <https://www.greenpeace.org/mexico/blog/4047/los-graves-peligros-de-la-incineracion-de-plasticos/> (2020).
5. What are 'Bio-plastics'? <https://bioplasticseurope.eu/about>.
6. Halley, P. & Dorgan, J. Next-generation biopolymers: Advanced functionality and improved sustainability. *MRS Bull.* **36**, (2011).
7. Serna, L., Rodríguez, A. & Albán, F. Ácido Poliláctico (PLA): Propiedades y Aplicaciones. 16–26 (2003).
8. Lu, D. R., Xiao, C. M. & Xu, S. J. Starch-based completely biodegradable polymer materials. *Express Polym. Lett.* **3**, 366–375 (2009).
9. Ecoembalajes España. Proyecto de análisis de bioplásticos. *Catedra Ecoembes Medio Ambient.* 1–15 (2009).
10. Smith, W. F. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. in *McGraw-Hill* 512 (2004).
11. [descubrearduino.com. https://descubrearduino.com/que-es-pla/](https://descubrearduino.com/que-es-pla/).
12. Propiedades del PLA. *Universitat Jaume I* <https://sites.google.com/view/poliacidolactico-coma/poliácido-láctico/propiedades-del-pla>.
13. Labeaga, A. Polímeros biodegradables. Importancia y potenciales aplicaciones. 1–50 (2018).
14. Giaroli, N. G. & Maggioni, A. A. Producción de Poliacidoláctico por Rop en la Provincia De Buenos Aires. Estudio De Prefactibilidad. (2015).
15. Herryman Munilla, M. & Blanco Carracedo, G. *ICIDCA. Sobre los derivados de la caña de azúcar.* vol. XXXIX (2005).
16. Osuna, S., Paris, F. & Justo, J. Fabricación y ensayos de un material. (2011).
17. [ingemecanica.com. https://ingemecanica.com/tutorialsemanal/tutorialn114.html](https://ingemecanica.com/tutorialsemanal/tutorialn114.html).
18. Edil da Costa, C., Velasco López, F. & Torralba Castelló, J. M. Materiales compuestos de matriz metálica. I parte. Tipos, propiedades, aplicaciones. *Rev. Metal.* **36**, 179–192 (2000).
19. Gay, D., Hoa, S. V. & Tsai, S. W. *Composite materials: Design and applications. Composite Materials: Design and Applications* (2002).
20. Tecnología de los plásticos. <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/07/materiales-compuestos.html> (2011).

21. Materials & Processes: Fibers for composites. <https://www.compositesworld.com/articles/the-fiber> (2016).
22. Bhatt, P. & Goe, A. Carbon Fibers: Production, Properties and Potential Use. *Mater. Sci. Res. India* **14**, 52–57 (2017).
23. Romero Dueñas, J. A. Estudio de las propiedades de un Nanocompuesto con Nanotubos de Carbono en Matriz Polimérica. *Universida Carlos III Madrid* 104 (2016).
24. ec.europa.eu. https://ec.europa.eu/environment/ecoap/about-eco-innovation/research-developments/eu/511_es.
25. Nanocompuestos de matriz polimérica y nanoarcillas. (2009).
26. www.sciencedirect.com. <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/nanoclays>.
27. Raquez, J. M., Habibi, Y., Murariu, M. & Dubois, P. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.* **38**, 1504–1542 (2013).
28. www.researchgate.net. https://www.researchgate.net/figure/Tortuous-path-for-a-permeant-through-a-polymer-clay-nanocomposite-according-to-Nielsens_fig2_221911312.
29. Tan, B. & Thomas, N. L. A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites. *J. Memb. Sci.* **514**, 595–612 (2016).
30. Impresión 3D vs métodos tradicionales de fabricación. <https://go3dprint.es> (2020).
31. AECOC. Cinco grandes avances de la impresión 3D. *Innov. HUB*.
32. Adeva, R. Todo lo que debes saber sobre la impresión 3D y sus utilidades. <https://www.adslzone.net/reportajes/tecnologia/impresion-3d/> (2021).
33. Rojas Naranjo, M. *Diseño e impresión 3D por deposición de fundido de un soporte ajustable para Smartphone*. <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/91319/fichero/Soporte+móvil.pdf> (2017).
34. Gil, I. *La impresión 3D y sus alcances en la arquitectura*. http://oa.upm.es/38442/7/PFC_IRENE_GIL_GIL.pdf (2015).
35. Modelado por deposición fundida. https://www.materialise.com/es/manufacturing/tecnologia-de-impresion-3d/modelado-por-deposicion-fundida?gclid=CjwKCAjw2uf2BRBpEiwA31VZj-99NNCC3wKAL6J5OZxFvty_OUwhR2m5LvRFAR-NivTae54Lq0ArcRoCzGEQAvD_BwE.
36. Villar, M. Á. ¿Qué es la impresión 3D? <https://comunidad.iebschool.com> (2016).
37. Bordignon, F., Iglesias, A. & Hahn, Á. *Diseño e impresión de objetos 3D*. (2018).
38. Ñauta, A. & Vergara, M. Simulación de Termofluidos de PLA Natural Y ABS en el Proceso de Impresión en 3D. 104 (2017).
39. ¿Qué material utilizan las impresoras 3D? <https://tresdpro.com> (2019).
40. Oliver-Ortega, H. *et al.* *Nanoclay effect into the biodegradation and processability of poly (lactic acid) nanocomposites for food packaging*. <https://doi.org/10.3390/polym13162741> (2021).
41. Luminy, L. Product Data Sheet. (2021).

42. Sigma Aldrich. *Ficha técnica de producto Nanoclay hydrophilic bentonite*. (2021).
43. Farja, J. & Roura, P. *Apunts de fonaments de ciència dels materials*. (2018).
44. Granda, L. A. *Evaluación de las propiedades de materiales compuestos fabricados a partir de fibras semiquímicas de Leucaena collinsii y polipropileno*. (2016).
45. Oliver-Ortega, H., Méndez, J. A., Reixach, R., Espinach, Francesc Xavier Ardanuy, M. & Mutjé, P. *Towards More Sustainable Material Formulations: A Comparative Assessment of PA11-SGW Flexural Performance versus Oil-Based Composites*. vol. 6 <http://www.mdpi.com/2071-1050/5/12/4988/htm> (2018).
46. Alexandre, M. & Dubois, P. *Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials*. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **28**, 1–63 (2000).
47. Martínez i Vecino, M. *Fabricació de materials compostos biodegradables per aplicacions barrera en embalatges d'un sol ús*. 100 (2020).
48. Oliver-Ortega, H. *et al.* *Nanocomposites materials of pla reinforced with nanoclays using a masterbatch technology: A study of the mechanical performance and its sustainability*. *Polymers (Basel)*. **13**, (2021).
49. Raquez, J. M., Habibi, Y., Murariu, M. & Dubois, P. *Poly(lactide) (PLA)-based nanocomposites*. *Prog. Polym. Sci.* **38**, 1504–1542 (2013).
50. Lai, S. M., Wu, S. H., Lin, G. G. & Don, T. M. *Unusual mechanical properties of melt-blended poly(lactic acid) (PLA)/clay nanocomposites*. *Eur. Polym. J.* **52**, 193–206 (2014).
51. NatureWorks. *Ingeo™ Biopolymer 3D850 Technical Data Sheet*.