

Análisis de las propiedades fisicoquímicas de materiales poliméricos para re-uso en impresiones 3D

Analysis of the physicochemical properties of polymeric materials for re-use in 3D printing

* Ing. Víctor Adán Cepeda Tovar

Dra. Anilú Rubio Ríos

Dra. Lorena Farías Cepeda

Dra. Aidé Sáenz Galindo

*Autor de correspondencia: v_cepeda_tovar@uadec.edu.mx; lorenafarias@uadec.edu.mx.

Universidad Autónoma de Coahuila.

Facultad de Ciencias Químicas.

Boulevard Venustiano Carranza. S/N. C.P. 25000, Colonia Republica;

Saltillo, Coahuila.

Resumen

La gran cantidad de materiales poliméricos que hoy en día se producen y ponen en riesgo el medio ambiente. Una alternativa para la disminución de estos desechos es el “re-uso” de todos aquellos materiales compuestos de macromoléculas capaces de crear objetos en 3D, que representan no solo un beneficio al cuidado del ambiente, sino también a la producción de nuevos productos. Se han analizado propiedades fisicoquímicas que influyen en el comportamiento de algunos de los materiales poliméricos empleados en la técnica de modelación por deposición en fundido por sus siglas en inglés (FDM). Los materiales empleados son el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), el poliestireno de alto impacto (HIPS) y el ácido poliláctico (PLA), encontrando que las propiedades mecánicas y térmicas son las que más afectan en la elección del polímero, ya que el identificar las temperaturas de transición vítrea o de fusión en un material polimérico es elemental para determinar el procesamiento del mismo.

Palabras claves: *Polímero, Impresión 3D, Re-uso, Orgánico, Modelación.*

Abstract

The large amount of polymeric materials that are produced today and put the environment at risk. An alternative for the reduction of these wastes is the "re-use" of all those materials composed of

macromolecules capable of creating 3D objects, which represent not only a benefit to the care of the environment, but also to the production of new products. Physicochemical properties that influence the behavior of some of the polymeric materials used in the melt deposition modeling technique (FDM) have been analyzed. The used materials are acrylonitrile butadiene styrene (ABS), high impact polystyrene (HIPS), and polylactic acid (PLA), finding that the mechanical and thermal properties are the most affecting in the choice of polymer, since the identification the glass transition or melting temperatures in a polymeric material is elementary to determine the processing thereof.

Keywords: *Polymer, 3D Printing, Re-use, Organic, Modeling.*

Introducción

Actualmente, existe una gran diversidad de materiales poliméricos que han sido de gran impacto para la humanidad, esto ha propiciado a un alto grado de consumismo y sobre explotación de muchos recursos naturales ya sea del ámbito animal, vegetal y mineral. Existe una nueva tecnología que con el paso del tiempo ha estado desarrollándose de manera exponencial, que además de beneficiar a la sociedad, ha producido una disminución de contaminantes y un aumento en la economía de la población, el término es impresión. La impresión es una técnica que permite obtener un producto modelado de manera física, elaborado por diferentes materiales de carácter inorgánico; lo de hoy en día es analizar el comportamiento de estos materiales desde un punto de partida ya no inorgánico, más bien del orgánico, conociendo como los mismos han sido modificados por medio de una modelación llamada impresión 3D. Los polímeros son procesados por medio de una técnica de extrusión definida como modelación por deposición en fundido (MDF), la cual consiste en hacer pasar el material por husillo o boquilla mediante calentamiento continuo hasta que el material este completamente fundido. Esta revisión está enfocada en conocer las propiedades fisicoquímicas de diferentes materiales poliméricos reutilizables para impresiones en 3D.

Antecedentes

La fabricación aditiva, manufactura aditiva, modelación digital, o simplemente impresión 3D, apareció por primera vez en los años 80, iniciando su desarrollo con las primeras máquinas para estereolitografía (SLA) y el sinterizado selectivo por láser (SLS). En la década de los 90, se desarrollaron otros procesos

aditivos innovadores que respondieron positivamente a los desafíos en ese tiempo, lo que tuvo un impacto significativo en los logros comerciales y académicos (Bourel et al., 2014).

En 1989, el investigador Scott Crump, co-fundador de Stratasys, patentó una técnica de modelación automática llamada *Fused Deposition Modeling* (FDM) o *Modelación por Deposición en Fundido* (MDF), conocida como la técnica de impresión en tercera dimensión más sencilla de esa época (Vitale et al., 2016). Actualmente, el desarrollo de técnicas de impresión 3D ha llevado a: la escritura directa en tinta (Ahn et al., 2009), de los cuales se derivan 3 modelos de deposición en fundido (MDF) (Zein et al., 2002), la sinterización selectiva por láser (SLS) (Williams et al., 2005), y la impresión rápida (por sus siglas en inglés) “*polyjet*” (Ionita et al., 2014), estereolitografía (SLA) (Cooke et al., 2003), procesamiento de luz digital (Patel et al., 2017), y la incrustación reversible de forma libre (Hinton et al., 2015).

Para que el material pueda ser procesado nuevamente, lleva ciertos pre-requisitos los cuales van a depender de la naturaleza (estructura) del polímero, esto es importante para seleccionar la técnica más adecuada en la deposición del material fundido (Figura 1). El modelado más común de esta técnica de manera general es el MDF; el cual Linlin et al. (2016) se encargaron de definir como un tipo de impresión 3D que construye modelos físicos a partir de datos de diseño o modelos creados por computadora por sus siglas en inglés CAD (*Computer Aided Design*). Posteriormente, un filamento de plástico parcialmente fundido (Figura 1), se deposita para crear una capa delgada del objeto deseado (Linlin et al., 2016).

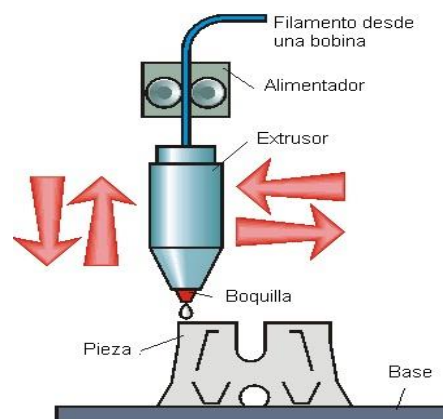


Figura 1. Diagrama del proceso de modelación por deposición en fundido
(www.nf2000.org/secure/Fair/S1264.htm).

Sobre un depósito de llenado, sigue una banda donde se encuentra el filamento con el producto y se crea un caparazón con una forma definida con un ángulo de 45° , que se forma por las capas alternas.

Los materiales de diseño y fabricación más comercializados para modelado por FDM son: acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), ácido poliláctico (PLA) y poliestireno de alto impacto (HIPS). Para predecir el comportamiento mecánico y/o las propiedades físico-químicas de las piezas de FDM, es muy importante comprender dos cosas importantes: las propiedades del material de proceso en el FDM sin procesar (material virgen), y cómo los parámetros de construcción o diseño en la modelación influyen sobre las propiedades del producto final (Ahn et al., 2002). La manufactura aditiva podría minimizar los costos de producción y mejorar la eficiencia general en el sector manufacturero (Ford, 2014). La impresión 3D de polímeros ha hecho importantes desarrollos que llevan a un método rentable y eficiente para producir prototipos de estructuras con geometrías complejas (Singh, 2011; Bikas et al., 2016).

Es una tecnología que está en su pleno apogeo; está desarrollándose rápidamente debido a la gran demanda de productos creados a partir de un modelo ya existente, empleando tecnologías completas y entendibles, creado por objetos capa por capa (Liravi et al., 2017). En aplicaciones de ingeniería, estos prototipos se utilizan para verificar modelos que exhiben un comportamiento particular. Para describir con precisión los prototipos producidos por la impresión 3D, las propiedades del material deben identificarse con precisión y exactitud. En la actualidad, se ha analizado el modelado y la mejora del proceso de impresión (Liravi et al., 2017), así como los efectos de los diferentes parámetros de impresión en las propiedades de los productos impresos (Francois et al., 2017). En la Figura 2 se describe como el flujo de fabricación se va produciendo desde el modelo CAD hasta el acabado final.

Las normas ASTM han sido ampliamente establecidas y adoptadas por grupos de investigación en la realización de sus pruebas mecánicas, como, por ejemplo, la ASTM D638 se encarga de medir las pruebas de tracción las cuales han sido seguidas por casi todos los grupos (Melenka et al., 2016).

Materiales poliméricos empleados en la impresión 3D

Existe una gran diversidad de materiales usados en la fabricación aditiva por deposición en fundido, a continuación, se describen algunos de los polímeros más utilizados para este fin: el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), el ácido poli láctico (PLA) y el poliestireno de alto impacto (HIPS).

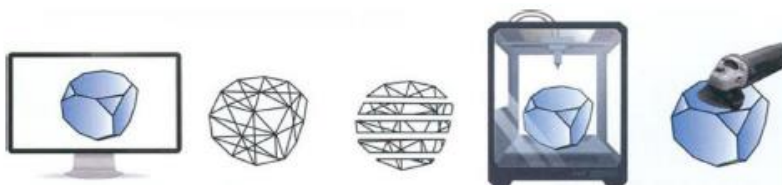


Figura 2. Flujo del proceso de fabricación aditiva.

- a) Modelo tipo CAD; b) archivo SLS; c) rebanado de capas; d) sistema de modelación aditiva; e) acabado de la parte final (Crump, 1991; Ryan et al., 2017).

El acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) se usa comúnmente en impresión 3D, ya que es un material termoplástico de uso sencillo y de fácil reciclo. Está formado por los monómeros acrilonitrilo, butadieno y estireno, ver Figura 3, entre sus propiedades se encuentra la resistencia química y al impacto (dureza), característica atribuida al uso de butadieno, rigidez y facilidad de reprocesamiento proporcionada por el estireno (https://en.wikipedia.org/wiki/Acrylonitrile_butadiene_styrene) y puede utilizarse en un amplio rango de temperaturas (Ryan et al., 2017). El ABS se ha convertido en un material base en la impresión 3D debido además a otras ventajas, como la resistencia al calor y a bajas temperaturas, posee una superficie brillante y fácil coloración (<https://3dprinting.com/materials>).

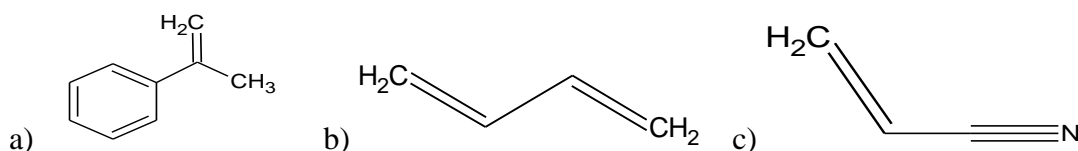


Figura 3. Monómeros de formación para el ABS. a) Estireno, b) butadieno, c) acrilonitrilo

El monómero del cual se produce el PLA es el ácido láctico o por su nomenclatura trivial ácido hidroxipropiónico. El PLA es parte de los polímeros que son considerados biodegradables y es uno de los de mayor potencial para sustituir a los plásticos convencionales (Wong, 2017). El PLA es un material versátil, descubierto por Scheele en 1780 (Menéndez, 1999; Ryan et al., 2017), posee propiedades comparables con las de los plásticos comunes, como, por ejemplo, se puede utilizar para envolturas de alimentos o productos sellados a vacío (<http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2013/02/impresion-3d.html>). Este es un factor muy importante pues permite sustituir por PLA a polímeros elaborados en la industria de la petroquímica, sin necesidad de rediseñar productos o ejecutar grandes inversiones en nuevos equipos de proceso (www.nf2000.org/secure/Fair/S1264.htm).

El PLA se puede mezclar con distintos polímeros de origen natural lo que permite desarrollar materiales con mejores propiedades de resistencia incluso con el agua (Biresaw et al., 2003). El mecanismo de reacción para la polimerización del ácido poliláctico (Figura 4) da lugar a polímeros estructurales (PLA), lo que, con otras moléculas poliméricas naturales, permite la obtención de muchos productos considerados de reabsorción y/o biodegradables (Lozano, 1999).

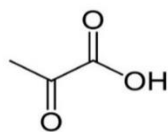


Figura 4. Monómero del ácido poliláctico.

El poliestireno de alto impacto HIPS (*High Impact Poly Styrene*) es un polímero termoplástico de gran rigidez. El HIPS tiene poliestireno (PS) como matriz e incluye fases dispersas que contienen polibutadieno (PB) (Fischer y Hellmann, 1996). Se desarrolló como una alternativa dúctil al poliestireno de uso general el cual es altamente quebradizo y rígido (Hale et al., 1999). Debido a la constitución química y al parámetro de solubilidad similar de las matrices que se presentan entre el acrilonitrilo estireno (SAN) y poliestireno (PS), existe una interacción muy alta entre el ABS y el HIPS lo cual hasta hoy en día se podrían considerar como materiales auto-compatibilizados (Hobbs, 1986).

En general, el HIPS se sintetiza mediante polimerización en cadena, de estireno en presencia de caucho de polibutadieno (Hale et al., 1999). La estructura clásica (Figura 5) está compuesta por una matriz de poliestireno amorfo que contiene una dispersión uniforme de dominios esféricos compuestos (esferas centradas y unidas entre sí), siendo este último responsable de tales propiedades, como la opacidad, la plasticidad, el alargamiento y la absorción de energía (Fu y Lauke, 1998). El HIPS tiene diversas ventajas en comparación con otros termoplásticos rígidos y quebradizos, sus aplicaciones son variadas y las propiedades térmicas, mecánicas y/o fisicoquímicas se ven gradualmente diferentes como la flexibilidad, la resistencia al impacto, la fácil maquinabilidad, la resistencia a los golpes y el bajo costo (<http://wiki.makespacemadrid.org/index.php?title=Materiales/HIPS>).

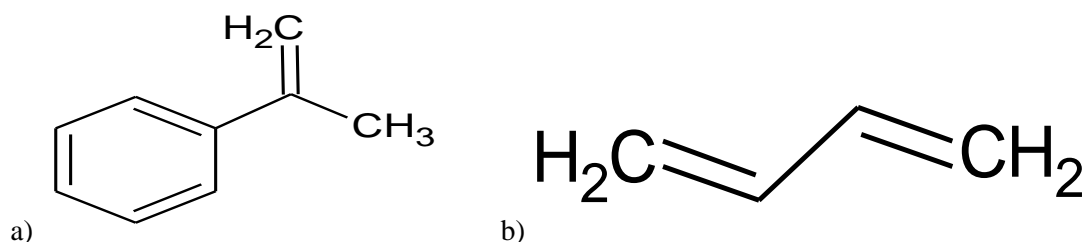


Figura 5. Monómeros de formación para el HIPS.

a) Estireno, b) Butadieno.

Análisis de las propiedades fisicoquímicas, mecánicas y térmicas en materiales de impresión 3D

Los materiales poliméricos de impresión 3D poseen diferentes propiedades fisicoquímicas en las que se incluyen las mecánicas, térmicas, ópticas, etc. Las propiedades mecánicas para el ABS, HIPS y PLA (Tabla 1, 2 y 3) indican la fuerza de tensión, elongación y/o compresión que se necesita para hacer que un material pueda ser deformado o quebradizo.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del ABS
(<http://wiki.makespacemadrid.org/index.php?title=Materiales/HIPS>).

Propiedades	ABS
Fuerza de tensión	3.516-5.274
Resistencia química	Justo
Temperatura de transición del vidrio (°C)	105
Punto de fusión (°C)	Sólido amorfo
Formula química	$(C_8H_8-C_4H_6-C_3H_3N)_n$
Densidad (g/cm ³)	0.9-1.53
Capacidad calorífica (J/kg-k)	1300
Fuerza de flexión (kgf/mm ²)	189.881-267.240
Estado solido	Granulado
Color	Variado según la granulación
Olor	Ligero,olor propio del material
Temperatura de ablandamiento	➤ 90°C (DIN/EN/ISO 306)
Temperatura de ignición	➤ 400 °C (DIN/51794)
Propiedades Comburentes	No es comburente

Las propiedades térmicas al igual que las propiedades mecánicas; expresan el calor, temperatura o cantidad de energía que se necesita para que este polímero pueda ser modificado en su estructura; es evidente que al modificar la estructura del material cambian las propiedades del polímero. Las propiedades mecánicas en las cuales se involucra la resistencia a la tensión, elongación y esfuerzo de flexión para el ABS, son menores en comparación con el PLA y el HIPS, esto quiere decir que el material presenta mayor rigidez al ataque físico, lo cual le ayudará a resistir la abrasión y cualquier esfuerzo de deformación. En el caso de las propiedades térmicas, la temperatura de transición vítrea sigue siendo mayor para el ABS, aunque ahora presenta una mayor resistencia a la deformación por aumento térmico el HIPS sobre el PLA.

Tabla 2. Propiedades térmicas del PLA (Farah et al., 2016).

Propiedades Térmicas	PLA
Peso molecular (g/mol)	66.000
Gravedad específica	1.27
Densidad del sólido (g/cm ³)	1.252
Tg (°C)	55
Tm (°C)	165
Capacidad Calorífica (J/kg-°C)	
190 °C	2060
100 °C	1955
55°C	1590
Conductividad Térmica (W/m-°C)	
190°C	0.195
109°C	0.197
48°C	0.111

Tabla 3. Propiedades mecánicas del PLA (Farah et al., 2016).

Propiedades Mecánicas	PLA
Resistencia a la tracción (MPa)	59
Alargamiento a la rotura (%)	7
Módulo elástico (MPa)	3500
Módulo de corte (MPa)	1287
Radio de Poisson	0.36
Rendimiento	70
Resistencia a la flexión (MPa)	106
Dureza (HR)	88
Temperatura de reflexión térmica (°C)	55
Porcentaje de elongación (%)	11.3
Módulo de Young (MPa)	1280

Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas del HIPS (<http://www.resirene.com.mx/wp-content/uploads/2017/06/HS-RESIRENE-HIPS-SGA v4.pdf>)

Propiedades	HIPS
Gravedad específica (g/cm ³)	1.04
Contenido máximo de humedad	0.010
Durezas	109
Resistencia a la tracción	34.3 MPa espesor de 3.20 mm
Resistencia a la tensión	53.9 MPa espesor de 3.20 mm
Módulo de flexión	2.67 GPa espesor de 3.20 mm
Punto de reblandecimiento	95°C, peso 5kg
Flamabilidad	HB, espesor >= 1.60 mm

Conclusiones

Las propiedades fisicoquímicas y mecánicas del material polimérico para su uso en tecnología de “impresión 3D son de vital importancia, ya que de ellas dependen las condiciones de procesamiento al que pueden someterse. Existe una gran cantidad de materiales poliméricos utilizados en nuevas tecnologías, presentando diferentes ventajas, sin embargo, se busca un mismo objetivo, el tener objetos impresos o productos que bajo ciertas condiciones de procesamiento adquieran las características que un material necesita para poder ser reutilizado, esto quiere decir que al ser re-procesado pueda mantener sus propiedades originales.

Agradecimientos

Se agradece a la Universidad Autónoma de Coahuila, la Facultad de Ciencias Químicas, y al posgrado de Ciencia y Tecnología de los Materiales, por todas las atenciones brindadas para la elaboración de este proyecto, de la igual manera al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada.

Referencias Bibliográficas

3D Printer Materials Guide. Disponible en: <https://3dprinting.com/materials/>. Fecha de consulta: 30 de septiembre de 2018.

Acrylonitrile butadiene styrene. Disponible en: https://es.wikipedia.org/wiki/Acrilonitrilo_butadieno_estireno. Fecha de consulta: 30 de septiembre de 2018.

Ahn, B. Y., Duoss, E. B., Motala, M. J., Guo, X., Park, S.-I., Xiong, Y., Yoon, J., Nuzzo R. G., Rogers J. A. & Lewis, J. A. (2009). Omnidirectional printing of flexible, stretchable, and spanning silver microelectrodes. *Science*.323: 1590–1593.

Ahn, S. H., Montero, M., Odell, D., Roundy, S. & Wright, P. K. (2002). Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS. *Rapid Prototyping Journal*. 8: 248–257

Bikas, H., Stavropoulos, P. & Chryssolouris, G. (2016). Additive manufacturing methods and modeling approaches: a critical review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 83: 389–405.

Biopolymers as viable alternatives to common plastic materials. 2000. Disponible en: www.nf2000.org/secure/Fair/S1264.htm. Fecha de consulta: 30 de septiembre de 2018.

Biresaw, G. (2003). Compatibility in polylactic acid based blends. Research Project: Development of new bio-based materials for metal working applications. Disponible en: www.ars.usda.gov/research/publications/Publications.html.seg_no_115=148742. Fecha de consulta: 3 noviembre de 2018.

Bourel, D. L., Rosen, D. W. & Leu M. C. (2014). The roadmap for additive manufacturing and its impact. *3D Printing and Additive Manufacturing*. 1:6–9.

Cai, L., Byrd P., Zhang, H., Schlarman, K., Zhang, Y., Golub, M. & Zhang, J. (2016). Effect of printing orientation on strength of 3d printed abs plastics. In: The Minerals, Metals & Materials Society (eds) *TMS 2016 145th Annual Meeting & Exhibition*. Springer, Cham. 199-204.

Cooke, M. N., Fisher, J. P., Dean, D., & Rimnac, C. (2003). Use of stereolithography to manufacture critical-sized 3D biodegradable scaffolds for bone ingrowth. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 64:65–69.

Dizon, J. R. C., Espera, A. H, Chen, Q. &, Advincula, R. (2017). Mechanical characterization of 3D-printed polymers: A review, *Journal Additive Manufacturing*. 20:44-67.

Fast, Precise, Safe Prototype with FDM. (1991). Solid freeform fabrication symposium. Disponible en: <http://sffsymposium.engr.utexas.edu/Manuscripts/1991/1991-15-Wales.pdf>. Fecha de consulta 5 de octubre 2018.

Fischer, M. & Hellmann, G. P. (1996). On the evolution of phase patterns during the high impact-modified polystyrene process. *Macromolecules*. 29:2498–2509.

- Ford, S. (2014). Additive manufacturing technology: potential implications for U.S. manufacturing competitiveness, *Journal International of Commerce and Economics*. Disponible en: <https://heinonline.org/HOL/LandingPage?handle=hein.journals/jice6&div=8&id=&page=>. Fecha de consulta: 30 de septiembre 2018.
- Francois, M. M., Sun, A., King, W. E., Henson, N. J., Tourret, D., Bronkhorst, C. A., Carlson, N. N., Newman, C. K., Haut, T., Bakosi, J., Gibbs, J. W., Livescu, V., Vander-Wiel, S.A., Clarke, A. J., Schraad, M. W., Blacker, T., Lim, H., Rodgers, T., Owen, S., Abdeljawad, F., Madison, J., Anderson, A. T., Fattebert, J., Ferencz, R. M., Hodge, N. E., Khairallah, S. A. & Walton, O. (2017). Modeling of additive manufacturing processes for metals: challenges and opportunities. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 21: 198–206.
- Hinton T. J, Jallerat Q., Palchesko R. N., Park J. H., Grodzicki M. S, Shue H. J., Ramadan M. H., Hudson A. R. & Feinberg A.W. (2015). Three-dimensional printing of complex biological structures by freeform reversible embedding of suspended hydrogels. *Science Advances*. 1 Disponible en: <http://advances.sciencemag.org/content/1/9/e1500758/tab-pdf>.
- Impresión 3D. (2013) Tecnología de los plásticos. Disponible en: <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2013/02/impresion-3d.html>. Fecha de consulta 30 de octubre de 2018.
- Ionita, C. N., Mokin, M., Varble, N., Bednarek, D. R., Xiang, J., Snyder, K. V., Siddiqui, A. H., Levy, E., Meng I. H. & Rudina, S. (2014). Challenges and limitations of patient-specific vascular phantom fabrication using 3D Polyjet printing. *Proc SPIE Int Soc Opt Eng*. 9038-90380M.
- Liravi, F., Darleux, R., Toyserkani, E. (2017). Additive manufacturing of 3D structures with non-Newtonian highly viscous fluids: finite element modeling and experimental validation. *Additive Manufacturing*. 13:113–123.
- Lozano, J. A. (1999). Tejidos sin tejer. *Revista Ciencia y Salud*. Disponible en: https://cienciaysalud.laverdad.es/7_2_15.html. Fecha de consulta: 25 de octubre 2018.
- Melenka, G., Cheung, B., Schofield, J., Dawson, M. & Carey, J. (2016). Evaluation and prediction of the tensile properties of continuous fiber-reinforced 3D printed structures. *Composite Structures*. 153:866–875.
- Menéndez, I. (1999). El ácido láctico: Ejemplo del aprovechamiento químico de residuos. Proyecto fin de carrera. Obtención de ésteres de ácido láctico de interés industrial. Oviedo, España. Disponible en: www.terra.es/personal/forma_xxi/cono7.html. Fecha de consulta: 25 de octubre de 2108
- Patel, D. K., Layani, A. H. M., Zhang, B. G. Q. & Magdassi, S. (2017). Highly Stretchable and UV Curable Elastomers for Digital Light Processing Based 3D Printing. *Advanced Materials*. 29-15: 1606000.
- Singh, R. (2011). Process capability study of polyjet printing for plastic components. *Journal of Mechanical Science and Technology*. 25(4):1011–1015.

- Tumbleston, J. R., Shirvanyants, D., Ermoshkin, N. R., Johnson, A. R., Kelly, D. K., Chen, R., Pinschmidt, R., Rolland, J.P., Ermoshkin, A. Samulski, E. T. & DeSimone, J. M. (2015). Continuous liquid interface production of 3D objects. *Science*. 347:1349–1352.
- Vitale, M., Cotteleer, M. & Holdowsky. J. (2016). An Overview of Additive Manufacturing. Defense Acquisition University, November – December. Disponible en: <http://dau.dodlive.mil/2016/11/04/an-overview-of-additive-manufacturing/>. Fecha de consulta: 1 de noviembre de 2018
- Williams J. M., Adewunmi, A., Schek, R. M., Flanagan, C. L., Krebsbach, P. H., Feinberg, S. E., Hollister, S. J. & Das, S. (2005). Bone tissue engineering using polycaprolactone scaffolds fabricated via selective laser sintering. *Biomaterials*. 26: 4817–4827.