

Escola Universitaria Politécnica



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Grado en Ingeniería Electrónica Industrial y Automática

TRABAJO DE FIN DE GRADO

TFG Nº: 770G01A186

TÍTULO: DESARROLLO DE POLÍMEROS CONDUCTORES PARA CIRCUITOS FABRICADOS MEDIANTE IMPRESIÓN 3D

AUTOR: MARCOS VÁZQUEZ NÚÑEZ

**TUTOR: MARIA VICTORIA GONZALEZ RODRIGUEZ
MARÍA JOSÉ ABAD LÓPEZ**

FECHA: SEPTIEMBRE DE 2020

Fdo.: EL AUTOR

Fdo.: EL TUTOR

TÍTULO: DESARROLLO DE POLÍMEROS CONDUCTORES PARA CIRCUITOS FABRICADOS MEDIANTE IMPRESIÓN 3D

ÍNDICE

PETICIONARIO: ESCUELA UNIVERSITARIA POLITÉCNICA

AVDA. 19 DE FEBREIRO, S/N

15405 - FERROL

FECHA: SEPTIEMBRE DE 2020

AUTOR: EL ALUMNO

Fdo.: MARCOS VÁZQUEZ NÚÑEZ

I	ÍNDICE	3
	Contenidos del TFG	5
	Listado de figuras	9
	Listado de tablas	13
II	MEMORIA	15
	Índice del documento Memoria	17
1	OBJETO	21
2	ALCANCE	21
3	ANTECEDENTES	22
	3.1 Fabricación aditiva. Impresión 3D	22
	3.1.1 Modelado por deposición de fundido (FDM)	25
	3.2 Materiales para impresión 3D	26
	3.3 Materiales conductores para impresión 3D	28
	3.4 PLA	29
	3.5 Polipropileno, polipropileno-maleico, polipropileno reciclado	30
	3.6 Nanotubos de carbono(CNT)	33
	3.7 Extrusión de materiales compuestos	36
	3.7.1 Introducción	36
	3.7.2 Equipo	37
	3.7.3 Referencias bibliográficas	39
	3.8 Análisis termogravimétrico (TGA)	39
	3.8.1 Introducción	39
	3.8.2 Equipo	40
	3.8.3 Referencias bibliográficas	41
	3.9 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	42
	3.9.1 Introducción	42
	3.9.2 Equipo	45
	3.9.3 Referencias bibliográficas	46
	3.10 Conductividad eléctrica	47
	3.10.1 Introducción	47
	3.10.2 Equipo	48
	3.10.3 Referencias bibliográficas	49
	3.11 Extrusión en filamento	51
	3.11.1 Introducción	51
	3.11.2 Equipo	51
	3.11.3 Referencias bibliográficas	53
	3.12 Impresora 3D	53
	3.12.1 Introducción	53
	3.12.2 Equipo	54
	3.12.3 Referencias bibliográficas	55

4	NORMAS Y REFERENCIAS	57
4.1	Disposiciones legales y normas aplicadas	57
4.2	Bibliografía	57
4.3	Programas de cálculo	64
4.4	Otras referencias	64
5	DEFINICIONES Y ABREVIATURAS	66
6	REQUISITOS DE DISEÑO	68
6.1	Materiales	68
6.2	Caracterización	68
7	ANÁLISIS DE LAS SOLUCIONES	70
7.1	Introducción	70
7.2	Preparación de muestras	71
7.2.1	PLA 4043D	72
7.2.2	PLA proto-pasta	73
7.2.3	CNTPP 2001	73
7.2.4	Materiales compuestos a partir de isplen PP 094 N2M y CNT	75
7.2.5	Materiales compuestos a partir de mopen PP HP501H y CNT	77
7.2.6	Materiales compuestos a partir de PP reciclado y CNT	81
7.2.7	Conclusiones	83
8	RESULTADOS FINALES	84
8.1	Introducción	84
8.2	Análisis de propiedades térmicas	85
8.2.1	Análisis termogravimétrico TGA	85
8.2.2	DSC	88
8.3	Impresión FDM	95
8.3.1	PLA-PLA protopasta	95
8.3.2	PPm	95
8.3.3	PPr	96
8.4	Análisis de conductividad eléctrica	98
8.4.1	PLA-PLA protopasta	98
8.4.2	PPm	98
8.4.3	PPr	101
8.4.4	Modificaciones parámetros de impresión	103
8.4.5	Conclusiones	111
8.5	Conclusiones generales	112
III	ANEXOS	113
	Índice del documento Anexos	115
9	DOCUMENTACIÓN DE PARTIDA	117
9.1	Asignación de Trabajo Fin de Grado	117

10 OTROS ANEXOS	120
10.1 Ficha técnica PLA 4043D	120
10.2 Ficha técnica PLA proto-pasta	125
10.3 Ficha técnica ISPLEN PP 094 N2M	127
10.4 Ficha técnica PP moplen HP501H	130
10.5 Ficha técnica PP maleico fusabond MD 511D	134
10.6 Ficha técnica PP CNT 2001	139
11 ANEXOS EN FUNCIÓN DEL ÁMBITO DE APLICACIÓN DEL TFG	144
11.1 Seguridad	144
11.1.1 Ficha de seguridad PLA 4043D	144
11.1.2 Ficha de seguridad PLA proto-pasta	153
11.1.3 Ficha de seguridad ISPLEN PP 094 N2M	159
11.1.4 Ficha de seguridad PP moplen HP501H	171
11.1.5 Ficha de seguridad PP maleico fusabond MD 511D	188
11.1.6 Ficha de seguridad PP CNT 2001	197
11.2 Medio ambiente	215
11.3 Gestión de residuos	215
11.4 Contrato de desarrollo de nuevo material	215
IV PRESUPUESTO	223
Índice del documento Presupuesto	225
12 PRECIOS UNITARIOS DE MATERIALES, MANO DE OBRA Y ELEMENTOS AUXILIARES	227
12.1 Precios de los materiales	227
12.2 Precio de Procesos	227
13 PRESUPUESTO	227
13.1 Presupuesto de PPM_8CNT	228

Listado de figuras

3.1	Fabricación aditiva (imagen tomada de [2])	22
3.2	Impresora 3D en campo médico	23
3.3	Comparativa fabricación aditiva con fabricación sustractiva	24
3.4	Funcionamiento impresión FDM	25
3.5	Filamentos plásticos para impresión 3D	26
3.6	Proceso de extrusión	27
3.7	Circuito impreso multicapa	28
3.8	PLA proto-pasta comercial	29
3.9	Formulación química del PLA	29
3.10	Formulación química del PP	31
3.11	Formulación química del PP con anhídrido maleico	31
3.12	Polipropileno reciclado	32
3.13	Estructura de los nanotubos de carbono	34
3.14	Tipos de nanotubos de carbono	34
3.15	Estructura de los nanotubos MWCN	35
3.16	Unidades constructivas del DSE 20	37
3.17	Principales características de la extrusora Brabender DSE 20	38
3.18	Diseño de los tornillos engranados de la extrusora Brabender DSE 20	38
3.19	Diagrama de bloques de una termobalanza genérica	40
3.20	TGA 4000	41
3.21	Esquema DSC	42
3.22	Termograma de estudio DSC	43
3.23	Termograma de estudio DSC para un polímero semicristalino típico	44
3.24	DSC 2010 con RCS	45
3.25	Loresta-GP	49
3.26	Máquina 3devo precision 450[84]	52
3.27	Estructura de salida de filamento 3devo precision 450[84]	52
3.28	Cabezal de extrusión móvil X-Y-Z basado en FDM[72]	54
3.29	Impresora 3D Makergal Mendel Max XL V6	55
6.1	Incidencia de la velocidad en impresión 3D	69
7.1	Etapas de análisis de soluciones del proyecto	70
7.2	Granza PLA comercial 4043D	72
7.3	Filamento PLA 4043D	73

7.4	Filamento comercial PLA conductor proto-pasta	73
7.5	Granza CNTPP 2001	74
7.6	Resistividad eléctrica en función de % CNT	74
7.7	Granza isplen PP 094 N2M	75
7.8	Extrusora bihusillo DSE 20 incluyendo la granceadora	76
7.9	Granza PPis_5CNT	76
7.10	Filamento de PPis_5CNT	77
7.11	Granza PPM	78
7.12	Granza PPM_8CNT	79
7.13	Granza PPM_5CNT	79
7.14	Granza PPM_3CNT	79
7.15	Granza PPM_1CNT	79
7.16	Filamento PPM	80
7.17	Filamento PPM_8CNT	80
7.18	Filamento PPM_5CNT	80
7.19	Filamento PPM_3CNT	80
7.20	Filamento PPM_1CNT	80
7.21	Granza PPr	81
7.22	Granza PPr_8CNT	82
7.23	Granza PPr_5CNT	82
7.24	Granza PPr_3CNT	82
7.25	Granza PPr_1CNT	82
7.26	Filamento PPM_8CNT	83
7.27	Filamento PPM_5CNT	83
7.28	Filamento PPM_3CNT	83
7.29	Filamento PPM_1CNT	83
8.1	Etapas de análisis de resultados del proyecto	84
8.2	Gráfica TGA de PLA	85
8.3	Gráfica TGA de materiales compuestos derivados de PPM	86
8.4	Gráfica TGA de materiales compuestos derivados de PPr	87
8.5	1ºcalentamiento termograma DSC PLA protopasta y PLA 4043D	89
8.6	2ºcalentamiento termograma DSC PLA protopasta y PLA 4043D	90
8.7	Termograma DSC PPis	91
8.8	Termograma DSC PPM	92
8.9	Termogramas 2ºbarrido de compuestos conductores en matriz de PP reciclado .	93
8.10	Termogramas 2ºbarrido de compuestos conductores con 1 % CNT y 8 % CNT en matriz de PPM y PPr	94
8.11	Placa impresa de PLA 4043D	95
8.12	Placa impresa de PLA protopasta	95
8.13	Placa impresa de PPM	96
8.14	Placa impresa de PPM_1CNT	96

8.15 Placa impresa de Ppm_3CNT	96
8.16 Placa impresa de Ppm_5CNT	96
8.17 Placa impresa de Ppm_8CNT	96
8.18 Placa impresa de PPr_1CNT	97
8.19 Placa impresa de PPr_3CNT	97
8.20 Placa impresa de PPr_5CNT	97
8.21 Placa impresa de PPr_8CNT	97
8.22 Gráfica conductividad de muestras Ppm-PLA protopasta	100
8.23 Gráfica comparativa muestras Ppm	101
8.24 Gráfica conductividad de muestras PPr-PLA protopasta	102
8.25 Gráfica comparativa muestras PPr	103
8.26 Placa impresa boq.0,4mm, ec=0,1mm	104
8.27 Placa impresa boq.0,4mm, ec=0,15mm	104
8.28 Placa impresa boq.0,4mm, ec=0,3mm	104
8.29 Placa impresa boq.0,6mm, ec=0,15mm	104
8.30 Placa impresa boq.0,6mm, ec=0,3mm	104
8.31 Influencia diámetro de boquilla	106
8.32 Influencia espesor de capa	106
8.33 Placa impresa boq.0,4mm, ep=0,5mm	107
8.34 Placa impresa boq.0,4mm, ep=0,8mm	107
8.35 Placa impresa boq.0,4mm, ep=1,1mm	107
8.36 Placa impresa boq.0,4mm, ep=1,4mm	107
8.37 Influencia del espesor de placa	108
8.38 Placa impresa v=15mm/s	109
8.39 Placa impresa v=30mm/s	109
8.40 Placa impresa v=45mm/s	109
8.41 Placa impresa v=60mm/s	109
8.42 Placa impresa v=75mm/s	109
8.43	111

Listado de tablas

3.1	Especificaciones técnicas DSC 2010	46
3.2	Especificaciones técnicas extrusora 3devo precision 450[85]	53
7.1	Formulaciones	71
7.2	Parámetros de extrusión de filamento PLA 4043D	72
7.3	Formulaciones materiales compuestos conductores derivados de isplen PP 094 N2M	75
7.4	Parámetros extrusor bihusillo	76
7.5	Parámetros de extrusión de filamento PPis_5CNT	77
7.6	Formulaciones materiales compuestos conductores derivados de PPM	78
7.7	Parámetros de extrusión de los composites derivados de PPM	79
7.8	Parámetros de extrusión de filamento derivados de PPM	80
7.9	Formulaciones materiales compuestos conductores derivados de PPr	81
7.10	Parámetros de extrusión de los composites derivados de PPr	82
7.11	Parámetros de extrusión de filamento derivados de PPr	83
8.1	Valores obtenidos de la TGA, PLA	86
8.2	Valores obtenidos de la TGA, PPM	87
8.3	Valores obtenidos de la TGA, PPr	88
8.4	Parámetros obtenidos del estudio DSC PPis, PPM, PPr (para cada parámetro se indica el valor medio y debajo su desviación estándar)	91
8.5	Parámetros obtenidos del estudio DSC PPr (para cada parámetro se indica el valor medio y debajo su desviación estándar)	93
8.6	Parámetros impresión de PLA-PLA protopasta	95
8.7	Parámetros impresión de compuestos conductores de PPM	96
8.8	Parámetros impresión de compuestos conductores de PPr	97
8.9	Valores conductividad eléctrica de PLA protopasta	98
8.10	Valores conductividad eléctrica de PPM_1CNT	99
8.11	Valores conductividad eléctrica de PPM_3CNT	99
8.12	Valores conductividad eléctrica de PPM_5CNT	99
8.13	Valores conductividad eléctrica de PPM_8CNT	99
8.14	Valores conductividad eléctrica de PPM_5CNT	100
8.15	Valores conductividad eléctrica de PPM_8CNT	100
8.16	Valores conductividad eléctrica de PPr_1CNT	101
8.17	Valores conductividad eléctrica de PPr_3CNT	101

8.18	Valores conductividad eléctrica de PPr_5CNT	101
8.19	Valores conductividad eléctrica de PPr_8CNT	102
8.20	Valores conductividad eléctrica de PPr_5CNT	102
8.21	Valores conductividad eléctrica de PPr_8CNT	103
8.22	Parámetros impresión de muestras derivados de PPM	104
8.23	Valores conductividad, v=60mm/s, ecb=0,2mm, ec=0,15mm, boq.0,6mm	104
8.24	Valores conductividad, v=60mm/s, ecb=0,2mm, ec=0,3mm, boq.0,6	105
8.25	Valores conductividad, v=60mm/s, ecb=0,2mm, ec=0,1mm, boq.0,4	105
8.26	Valores conductividad, v=60mm/s, ecb=0,2mm, ec=0,15mm, boq.0,4	105
8.27	Valores conductividad, v=60mm/s, ecb=0,2mm, ec=0,3mm, boq.0,4	105
8.28	Parámetros impresión de compuestos conductores de matriz PPM y PPM_8CNT	107
8.29	Valores conductividad, v=60mm/s, ecb=0,2mm, ec=0,3mm, boq.0,4, e=0,5mm .	107
8.30	Valores conductividad, v=60mm/s, ecb=0,2mm, ec=0,3mm, boq.0,4, e=0,8mm .	108
8.31	Valores conductividad, v=60mm/s, ecb=0,2mm, ec=0,3mm, boq.0,4, e=1,1mm .	108
8.32	Valores conductividad, v=60mm/s, ecb=0,2mm, ec=0,3mm, boq.0,4, e=1,4mm .	108
8.33	Parámetros impresión de compuestos conductores de matriz PPM y PPM_8CNT	109
8.34	Valores conductividad, ecb=0,2mm, ec=0,3mm, boq.0,4mm, e=0,5mm, v=15mm/s	109
8.35	Valores conductividad, ecb=0,2mm, ec=0,3mm, boq.0,4mm, e=0,5mm, v=30mm/s	110
8.36	Valores conductividad, ecb=0,2mm, ec=0,3mm, boq.0,4mm, e=0,5mm, v=45mm/s	110
8.37	Valores conductividad, ecb=0,2mm, ec=0,3mm, boq.0,4mm, e=0,5mm, v=60mm/s	110
8.38	Valores conductividad, ecb=0,2mm, ec=0,3mm, boq.0,4mm, e=0,5mm, v=75mm/s	110
12.1	Precios de los materiales	227
12.2	Precios de los procesos	227
13.1	Precio de 1kg de compuesto incluyendo el control de calidad	228
13.2	Precio de los procesos de transformación del material incluyendo control de calidad	228
13.3	Precio de impresión FDM de control de calidad	228
13.4	Precio ensayos de control de calidad	229

TÍTULO: DESARROLLO DE POLÍMEROS CONDUCTORES PARA CIRCUITOS FABRICADOS MEDIANTE IMPRESIÓN 3D

MEMORIA

PETICIONARIO: ESCUELA UNIVERSITARIA POLITÉCNICA

AVDA. 19 DE FEBREIRO, S/N

15405 - FERROL

FECHA: SEPTIEMBRE DE 2020

AUTOR: EL ALUMNO

Fdo.: MARCOS VÁZQUEZ NÚÑEZ

Índice del documento MEMORIA

1	OBJETO	21
2	ALCANCE	21
3	ANTECEDENTES	22
3.1	Fabricación aditiva. Impresión 3D	22
3.1.1	Modelado por deposición de fundido (FDM)	25
3.2	Materiales para impresión 3D	26
3.3	Materiales conductores para impresión 3D	28
3.4	PLA	29
3.5	Polipropileno, polipropileno-maleico, polipropileno reciclado	30
3.6	Nanotubos de carbono(CNT)	33
3.7	Extrusión de materiales compuestos	36
3.7.1	Introducción	36
3.7.2	Equipo	37
3.7.3	Referencias bibliográficas	39
3.8	Análisis termogravimétrico (TGA)	39
3.8.1	Introducción	39
3.8.2	Equipo	40
3.8.3	Referencias bibliográficas	41
3.9	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	42
3.9.1	Introducción	42
3.9.2	Equipo	45
3.9.3	Referencias bibliográficas	46
3.10	Conductividad eléctrica	47
3.10.1	Introducción	47
3.10.2	Equipo	48
3.10.3	Referencias bibliográficas	49
3.11	Extrusión en filamento	51
3.11.1	Introducción	51
3.11.2	Equipo	51
3.11.3	Referencias bibliográficas	53
3.12	Impresora 3D	53
3.12.1	Introducción	53
3.12.2	Equipo	54
3.12.3	Referencias bibliográficas	55

4	NORMAS Y REFERENCIAS	57
4.1	Disposiciones legales y normas aplicadas	57
4.2	Bibliografía	57
4.3	Programas de cálculo	64
4.4	Otras referencias	64
5	DEFINICIONES Y ABREVIATURAS	66
6	REQUISITOS DE DISEÑO	68
6.1	Materiales	68
6.2	Caracterización	68
7	ANÁLISIS DE LAS SOLUCIONES	70
7.1	Introducción	70
7.2	Preparación de muestras	71
7.2.1	PLA 4043D	72
7.2.2	PLA proto-pasta	73
7.2.3	CNTPP 2001	73
7.2.4	Materiales compuestos a partir de isplen PP 094 N2M y CNT	75
7.2.5	Materiales compuestos a partir de moplen PP HP501H y CNT	77
7.2.6	Materiales compuestos a partir de PP reciclado y CNT	81
7.2.7	Conclusiones	83
8	RESULTADOS FINALES	84
8.1	Introducción	84
8.2	Análisis de propiedades térmicas	85
8.2.1	Análisis termogravimétrico TGA	85
8.2.1.1	PLA-PLA proto pasta	85
8.2.1.2	PPm-CNTs	86
8.2.1.3	PPr-CNTs	87
8.2.1.4	Conclusiones	88
8.2.2	DSC	88
8.2.2.1	PLA-PLA proto pasta	89
8.2.2.2	PPis-PPm	90
8.2.2.3	PPr	92
8.2.2.4	Conclusiones	94
8.3	Impresión FDM	95
8.3.1	PLA-PLA protopasta	95
8.3.2	PPm	95
8.3.3	PPr	96
8.4	Análisis de conductividad eléctrica	98
8.4.1	PLA-PLA protopasta	98

8.4.2	PPm	98
8.4.2.1	Conductividad impresión FDM	98
8.4.2.2	Conductividad por moldeo por compresión	100
8.4.3	PPr	101
8.4.3.1	Conductividad impresión FDM	101
8.4.3.2	Conductividad por moldeo por compresión	102
8.4.4	Modificaciones parámetros de impresión	103
8.4.4.1	Boquilla y espesor de capa	103
8.4.4.2	Espesor de placa	106
8.4.4.3	Velocidad de impresión	109
8.4.5	Conclusiones	111
8.5	Conclusiones generales	112

1 OBJETO

El objetivo del proyecto es desarrollar nuevos materiales compuestos conductores para impresión 3D. Se estudiarán nuevos nanocompuestos de matriz polimérica termoplástica, polipropileno (PP), y nanorellenos conductores, como nanotubos de carbono (CNT) que aporten conductividad eléctrica al material imprimible. Se estudiarán formulaciones en las que el PP es sustituido por PP reciclado.

En el desarrollo del proyecto se prepararán por extrusión nanocomposites de distinta composición y se realizará la caracterización de sus propiedades eléctricas y térmicas (TGA y/o DSC y /o mecánicas). Los nanocompuestos desarrollados con mejores propiedades se extruirán en forma de filamento para impresión 3D y se evaluará el efecto de los parámetros de impresión (velocidad, temperatura, espesor de capa) en la conductividad eléctrica del mismo.

2 ALCANCE

En los últimos años se está utilizando, ampliamente, la fabricación aditiva o impresión 3D, que se ha convertido en un método fiable y económico, para la producción de bienes tecnológicos, principalmente para prototipado rápido y la producción a pequeña escala de piezas plásticas.

Uno de los procedimientos más utilizado para la impresión 3D, es el de adición, que consiste en la inyección de polímeros termoplásticos que se agregan o suman por capas. La incorporación de nanocargas conductoras a la matriz termoplástica permite obtener compuestos con propiedades específicas como la conductividad eléctrica. Este tipo de materiales pueden resultar muy útiles para la fabricación de piezas en componentes electrónicos, donde se combinan materiales conductores y aislantes para fabricar dispositivos electrónicos encapsulados.

Desde el punto de vista de producción industrial, los desarrollos e innovaciones relacionadas con las nuevas tecnologías de impresión 3D deben estar alineadas con los objetivos de desarrollo sostenible de la Agenda 2030 y la economía circular. En lo que se refiere a materiales aptos para impresión 3D, el reto a abordar es aumentar la disponibilidad de nuevos materiales con altas prestaciones y que cumplan los criterios de sostenibilidad medioambiental.

3 ANTECEDENTES

3.1. Fabricación aditiva. Impresión 3D

La fabricación aditiva se define como un proceso de unión de materiales para fabricar objetos a partir de datos de modelos tridimensionales, generalmente capa sobre capa, en contraposición a las metodologías de fabricación por sustracción.

Surge como una tecnología revolucionaria mundial desde su creación en la década de 1980, proporciona nuevas oportunidades para el diseño y la fabricación de materiales compuestos. Permite construir una amplia gama de prototipos o componentes funcionales con geometrías complejas que son difíciles de fabricar por métodos convencionales.[1][3]



Figura 3.1 – Fabricación aditiva (imagen tomada de [2])

Los procesos de fabricación aditiva surgen inicialmente con el nombre de prototipado rápido (Rapid Prototyping, RP) ya que en un primer momento se concibieron estas tecnologías con el fin último de la realización de prototipos.

El primer objeto reproducido por prototipado rápido tuvo lugar el 9 de marzo de 1983. Charles W. Hull quien trabajaba al sur de california en una pequeña empresa de revestimientos utilizando luz ultravioleta, consiguió reproducir mediante la consolidación de múltiples capas de un material fopolimérico de base acrílica una especie de copa. Posteriormente, la tecnología obtuvo su patente el 11 de marzo de 1986 acuñando el término de estereolitografía (SLA), hoy en día además de ser la pionera, esta tecnología lidera el campo del Rapid Prototyping.

En 1991 surgen nuevas técnicas de reproducción y con ello nuevas aplicaciones. Aparece la tecnología FDM (Fused Deposition Modeling) de la empresa americana Stratasys, en la que se realiza la extrusión de un filamento termoplástico que se funde en un cabezal de fusión, SGC (Solid Ground Curing), que trabaja con resina fotosensible pero solidifica cada capa en

una sola operación gracias a una máscara de tinta electrostática en un vidrio, y LOM (Laminated Object Manufacturing), la cual trabaja cortando hojas de papel con un láser y apilándolas.

En 1992 aparecen los sistemas de sinterización SLS (Selective Laser Sintering, de la mano de la empresa americana DTM), este método sinteriza polvos metálicos mediante un láser, pudiendo de esta forma obtener matricería directamente. En el 2000 de la mano de la empresa israelita Objet Geometries se crea un sistema de impresión basado en la inyección y solidificación por UVA precursor del sistema Polyjet, posteriormente la norteamericana Z Corp con su máquina Z402C comercializa la primera impresora 3D a color.

En los siguientes diez años la impresión en tres dimensiones comenzó a utilizarse con éxito en el campo aeronáutico o médico realizándose componentes ortopédicos complejos, vasos sanguíneos y hasta un riñón funcional en miniatura, por otro lado también fue la década en donde apareció el movimiento open source, materializándose en el 2005 con el proyecto RepRap del Dr. Adrian Bowyer, la primera impresora capaz de replicarse al menos en parte a sí misma, lo cual tuvo un fuerte impacto capturando la imaginación del público en cuanto a geometrías y la personalización en masa.

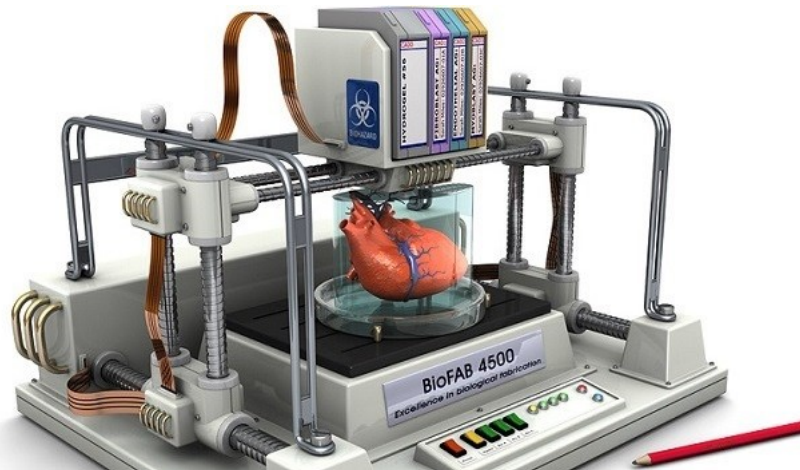


Figura 3.2 – Impresora 3D en campo médico

Las innovaciones intensamente creativas de la década 2000-2010 fueron coronadas con el lanzamiento de servicios de co-creación de colaboración como Shapeways o Thingiverse, un mercado de impresión en 3D donde los diseñadores pueden obtener retroalimentación de los consumidores y estos a la vez pueden fabricar sus productos de forma asequible. Por último y más recientemente, aparecen en escena máquinas como la MakerBot en EEUU o posteriormente la BCN3D, la primera impresora 3D open source en España.

La tecnología de impresión en 3D puede producir objetos complejos directamente a partir de diseños digitales asistidos por ordenador. Se basa en construir un producto mediante un proceso de capa sobre capa, teniendo en cuenta que las propiedades materiales de los productos impresos en 3D dependen de los parámetros de impresión, como la temperatura ambiente, la resolución, el grosor de la capa, los intentos de geometría y las direcciones de construcción. [7][8]

Mientras el precio de las impresoras siguen cayendo y la precisión y resolución de las

impresoras 3D mejoran día a día, los innovadores buscan nuevas aplicaciones en campos donde Charles W. Hull (Padre de la impresión 3D) solo podría soñar. En los últimos años compañías aeronáuticas, como Boeing y Airbus, comienzan a utilizar múltiples componentes y piezas impresas en 3D, al igual que en la industria de los coches y para la producción de casas prefabricadas. [4]

En el año 2009 la American Society for Testing and Materials (ASTM) y la Society of Manufacturing Engineers (SME) crearon el comité F42 para la Tecnología de Fabricación Aditiva. El comité nació con el objetivo de ayudar al desarrollo del campo de la Fabricación Aditiva (FA) y acordó que, a partir de entonces, el término oficial para describir el conjunto de todas las tecnologías aditivas sería Additive Manufacturing (AM).[5]

En comparación con los métodos convencionales, la tecnología AM presenta varias ventajas claras, como la mejora del diseño y la complejidad de las estructuras, la realización de una personalización en masa y la reducción de la inversión de capital y del coste de producción mediante la simplificación del mecanizado y el acabado. A mayores, la fabricación aditiva presenta una fabricación directa y por capas, lo que proporciona nuevas capacidades viables para la fabricación de compuestos reforzados.[1][3]



Figura 3.3 – Comparativa fabricación aditiva con fabricación sustractiva

Las primeras técnicas AM desarrolladas se aplican típicamente a fabricar piezas de plástico puro que se utilizan principalmente como prototipos rápidos para pruebas funcionales. Las técnicas AM incluyen aparatos de estereolitografía (SLA) a partir de líquido fotorpolímero, modelado por deposición de fundido (FDM) de filamentos plásticos, fabricación de objetos (LOM) a partir de láminas de plástico, y sinterización selectiva por láser (SLS) de polvos plásticos.

Como lo hicieron el PC e Internet en materia de información y comunicación, la Fabricación Aditiva (FA) está revolucionando los procesos de diseño y fabricación, abriendo un nuevo paradigma de producción que genera cambios e innovaciones relevantes en muchos ámbitos. Su impacto actual en otros sectores sugiere que la FA tiene igual potencial para transformar los procesos productivos de la arquitectura y de la construcción.

3.1.1. Modelado por deposición de fundido (FDM)

Entre las técnicas de AM, el modelado por deposición de fundido (FDM) es el método más utilizado para fabricar piezas de termoplástico puro con bajo coste y mínimo desperdicio, y al mismo tiempo por su facilidad de cambio de material (técnica similar a la fabricación por filamento fundido (FFF)). Ha mostrado la mayor versatilidad por extrusión de polímeros biodegradables fundido a través de boquillas. [3][6]

Como se muestra en la Figura 3.4, en los procesos de FDM, el filamento de la bobina se introduce en la cabeza del extrusor con la ayuda de la presión de alimentación generada por un engranaje conductor y un cojinete ranurado. Las piezas de plástico pueden construirse capa por capa depositando el material del filamento que se calienta hasta el estado fundido y se extruye a través de la boquilla de extrusión a una temperatura constante. El extrusor se mueve en el plano XeY siguiendo la trayectoria de la herramienta generada por el software y deposita la primera capa deseada a la vez en la cama de impresión para formar una base para la pieza. Cuando la capa base se completa, la plataforma de construcción se mueve hacia abajo para dejar paso a la siguiente capa de fabricación del filamento. Cada una de las capas se depositará repetidamente en la anterior de la misma manera hasta que la pieza esté terminada.

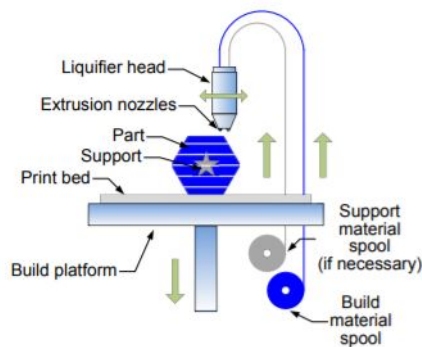


Figura 3.4 – Funcionamiento impresión FDM

Actualmente, sólo los filamentos termoplásticos se utilizan como materia prima en FDM, incluyendo acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), policarbonato (PC), ácido poliláctico (PLA), poliamida (PA), y las mezclas de dos tipos cualquiera de materiales termoplásticos.

Debido al número limitado de materiales disponibles para FDM, la impresión 3D tiene aplicaciones limitadas por las características técnicas de los polímeros. Una opción es añadir materiales de refuerzo (cargas) a los materiales plásticos imprimibles y obtener materiales compuestos imprimibles. [3]

3.2. Materiales para impresión 3D

El desarrollo de las tecnologías de impresión en 3D impulsa la aparición de nuevos tipos de materiales que puedan llegar a ser comunes para la fabricación de filamento fundido (FFF), en este contexto crece el uso de cargas y aditivos, es decir, agentes reforzadores para los materiales comunes imprimibles en 3D. Otro reto para el filamento es la reutilización y el reciclaje de los productos plásticos de consumo, de gran interés desde el punto de vista de la economía circular y la sostenibilidad mediambiental.

En los recientes avances tecnológicos, los plásticos han ganado interés y atención específicamente en las aplicaciones de impresión 3D.



Figura 3.5 – Filamentos plásticos para impresión 3D

Los plásticos son un material ampliamente utilizado en una amplia gama de aplicaciones debido a sus precios relativamente bajos y a sus propiedades versátiles. En la industria del envasado de alimentos, los plásticos se utilizan debido a su peso ligero, su durabilidad, su flexibilidad y sus propiedades higiénicas. Además de la industria de los envases, los plásticos también se utilizan en la construcción en forma de tuberías de cloruro de polivinilo, aislamientos de poliuretano, vidrios de policarbonato, y mucho más. También se utilizan en el transporte debido a su peso ligero junto con una alta relación fuerza-peso y resistencia a la corrosión.

El uso de los plásticos como materiales para alimentación de las impresoras 3D adquiere especial importancia cuando se utilizan impresoras 3D que trabajan con filamentos fundidos.

Las características técnicas del filamento de impresora 3D afectará la calidad de impresión de un objeto 3D. Las resinas termoplásticas de uso común incluyen el polipropileno (PP), el polietileno de baja densidad (LDPE), el polietileno de alta densidad (HDPE) y el polietileno tereftalato (PET).

La fabricación de los filamentos poliméricos para impresoras 3D se suele realizar mediante el proceso de extrusión. El material de partida puede ser una resina termoplástica en polvo o granulada o un producto reciclado de post-consumo que se introduce en la extrusora a través de la tolva de alimentación y se convierte en un material fundido continuo y uniforme. El plástico fundido se moldea a través de una matriz y finalmente se extruye hasta su forma final, como filamentos de diámetros estandarizados que son compatibles con la impresora.



Figura 3.6 – Proceso de extrusión

Además de las resinas de filamentos termoplásticos que se encuentran disponibles comercialmente, se investiga el desarrollo de filamentos obtenidos de plásticos reciclados que implica la recuperación de desechos y residuos y el reprocesamiento en un filamento de impresora 3D.[9][10]

Los polímeros más comunes aplicados en la fabricación por filamento fundido (FFF) son amorfos como los copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y policarbonatos, o termoplásticos semicristalinos con baja cristalinidad y bajas tasas de cristalización como el poliláctico ácido (PLA), respectivamente. Aunque alrededor del 50 % de los plásticos utilizados en todo el mundo son materiales como el polipropileno (PP) y el polietileno (PE).

Su uso en impresión en 3D no está tan generalizado debido a su importante contracción térmica que provoca la deformación al enfriarse la masa fundida. Esto hace que la FFF sea considerablemente más difícil, ya que la deformación perjudica gravemente la adhesión del objeto impreso a la placa de construcción y dificulta la interdifusión entre las capas adyacentes.

Pese a estas dificultades existen filamentos comerciales de PP para FFF, que realmente consisten en un copolímero de etileno y propileno de menor temperatura fusión, menos cristalino y bastante flexible que tiene propiedades mecánicas completamente diferentes con respecto al homopolímero comercial de PP.

En los últimos años también se han comercializado filamentos de PE para aplicaciones de FFF, pero los proveedores de filamentos han emitido una advertencia de que las propiedades de los materiales serán siempre inferiores con respecto al material de las láminas fundidas o extruidas.[11]

Con el estudio de nuevos materiales compuestos para impresión 3D está aumentando el número de materiales comerciales para FFF y por tanto, el número de aplicaciones.

3.3. Materiales conductores para impresión 3D

La combinación de materiales electrónicamente funcionales con la capacidad de la fabricación aditiva para crear geometrías 3D complejas a partir de múltiples materiales, puede permitir la creación de dispositivos que no son posibles con los métodos convencionales de impresión 2D diseñados para la industria gráfica. Destacan ejemplos como placas de circuitos multicapa, conectores eléctricos, antenas 3D, componentes de satélites específicos para misiones o estructuras 3D con electrónica incorporada y baterías. [12]

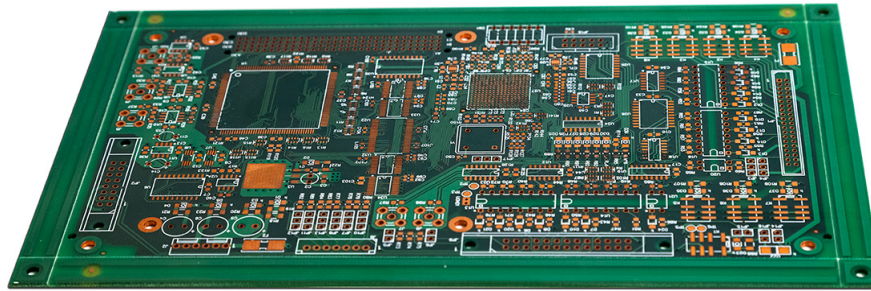


Figura 3.7 – Circuito impreso multicapa

Los materiales compuestos han recibido mucha atención en el mundo académico y en la industria en las últimas décadas, ya que los investigadores buscan mejorar las propiedades de los polímeros mediante la incorporación de cargas y aditivos, que presentan conductividad eléctrica. Lamentablemente, un problema común que se plantea en la producción de esos sistemas es la dificultad de mezclar las partículas de relleno, que suele ser polares, con una matriz polimérica, que suele ser no polar, ya que los dos materiales tienden a ser inmiscibles y por tanto, presentan una pobre adhesión entre ellos.

Las técnicas más comunes para producir compuestos son la mezcla en fundido y la mezcla en disolución.

En la mezcla en fundido, las partículas conductoras como los nanotubos de carbono (CNT), se dispersan en un polímero fundido en una mezcladora discontinua, o en un extrusor de uno o dos tornillos, la eficiencia de la dispersión depende en gran medida de la viscosidad del polímero fundido, el tiempo de residencia en el extrusor/mezclador y la compatibilidad del relleno conductor y el polímero.

En cambio, en la mezcla por disolución, las partículas de relleno conductoras se dispersan en una disolución de polímero, y luego el disolvente se evapora o el compuesto se precipita. Si bien esta ruta suele producir una buena dispersión del relleno, requiere un disolvente compatible tanto para el relleno como para el polímero.

En términos de bajo coste, accesibilidad y facilidad de uso, sería ideal para crear un filamento polimérico altamente conductor, (filamento de polímero cargado con una partícula conductora, como los CNT) que puede ser utilizado directamente con las impresoras FFF para crear componentes electrónicos e interconexiones sin necesidad de otro procesamiento posterior. Esto permitiría a muchos particulares que ya poseen una impresora 3D crear su propia

electrónica impresa 3D personalizada. Sin embargo, hasta hace poco, los únicos materiales conductores que estaban disponibles comercialmente para las impresoras FFF eran dos filamentos con base de carbono, Black Magic 3D y Proto-pasta.[12] [13]



Figura 3.8 – PLA proto-pasta comercial

Los investigadores han demostrado que pueden utilizarse materiales similares para crear sensores resistivos de flexión y contacto, pero estas altas resistividades no son adecuadas para su uso como caminos conductores o pistas de circuitos. Por ejemplo, una pista de 10 cm de largo y 2 mm de grosor hecho de Black Magic 3D y Proto-pasta sería 150 y 7500 Ωcm , respectivamente. Por lo tanto, estos materiales son más adecuados para la impresión de resistencias que para las interconexiones.

3.4. PLA

Los polímeros derivados de recursos renovables se consideran ahora como alternativas prometedoras a los polímeros tradicionales derivados del petróleo, ya que satisfacen las actuales preocupaciones ambientales en cuanto a la contaminación del medio ambiente, las emisiones de gases de efecto invernadero y el agotamiento de los recursos fósiles. Cabe tener en cuenta que el poliláctico (PLA) ha sido el líder en estos biopolímeros debido a sus atractivas propiedades mecánicas, su renovabilidad, su biodegradabilidad y su coste relativamente bajo.

El PLA es un biopolíéster lineal, que se sintetiza mediante la polimerización por apertura de anillo del lactato (diéster cíclico del ácido láctico) o la policondensación de los monómeros del ácido láctico.[6]

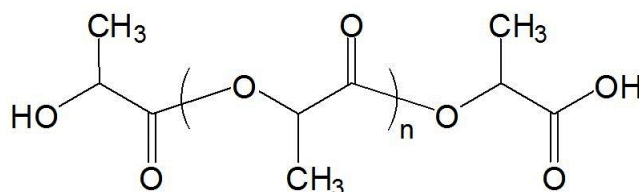


Figura 3.9 – Formulación química del PLA

En la industria, el ácido láctico se produce predominantemente por medio de la fermentación de azúcares de productos agrícolas, principalmente almidón de maíz. Muestra una buena

biocompatibilidad en condiciones fisiológicas y es biodegradable mediante la degradación hidrolítica, así como biorreabsorbible, ya que su producto de degradación final se metaboliza mediante ciclos de ácido láctico.

Se han encontrado diversas aplicaciones del PLA en la fabricación de dispositivos biomédicos, incluidas suturas quirúrgicas, implantes de fijación ortopédica, sistemas de administración de medicamentos y andamios de ingeniería de tejidos. Sin embargo, cabe destacar que la síntesis del PLA implica el uso de catalizador y tampoco es simple de ejecutar debido al riguroso control de condiciones de reacción, por ejemplo, temperatura, presión y pH, que también implica un alto consumo de energía.

El PLA exhibe un módulo de Young de alrededor de 3 GPa, una resistencia a la tracción entre 50 y 70 MPa con una elongación a la rotura de alrededor del 4 %, y una resistencia al impacto cercana a 2,5 kJ/m². En comparación con los polímeros comunes como el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el poliestireno (PS) y el polietilentereftalato (PET), las propiedades mecánicas son atractivas, en particular su módulo de Young, lo que lo convierte en un excelente sustituto de los polímeros comunes en los envases de corta duración.

Sin embargo, y al igual que el PS, el PLA es un material frágil con baja resistencia al impacto, lo que representa una de sus principales limitaciones para el desarrollo sostenible del PLA. El bajo grado de cristalinidad supone baja resistencia creep, lo que limita su uso en aplicaciones donde el material va a estar sometido a un esfuerzo mecánico constante durante mucho tiempo, lo que limita significativamente su aplicación industrial en diferentes aplicaciones, en particular en aplicaciones duraderas como la automoción y la electrónica.

Una solución ampliamente desarrollada en los últimos años ha consistido en incorporar refuerzos de tamaño nano en la matriz de polímeros, lo que ha dado lugar a los llamados materiales nanocompuestos. Se han considerado varios tipos de nanorrellenos como agentes de refuerzo de la matriz de PLA con el fin de mejorar sus propiedades termomecánicas, así como para proporcionar funcionalidades adicionales como la resistencia al fuego.[14]

3.5. Polipropileno, polipropileno-maleico, polipropileno reciclado

Desde el punto de vista de la orientación en el espacio de la estructura molecular del polipropileno se diferencian tres tipos de polipropilenos: isotáctico, atáctico y sindiotáctico. El polipropileno isotáctico es aquel en que todos los grupos metilo de la cadena quedan dispuestos en la misma dirección en la cadena principal. En el polipropileno atáctico, los metilos se disponen de forma desordenada sobre el canal principal, y en el sindiotáctico, los metilos se distribuyen de forma regular alternada en sentidos opuestos. El polipropileno isotáctico es el que se utiliza para aplicaciones en ingeniería de materiales.

El polipropileno isotáctico (PP) representa una cuarta parte de los polímeros comerciales producidos en el mundo y es uno de los termoplásticos de más rápido crecimiento debido a su combinación única de propiedades, entre las que se incluyen su alto punto de fusión, su alta resistencia a la tracción, su rigidez, su resistencia química, su excelente procesabilidad y reciclabilidad, y su bajo precio. A pesar de su éxito comercial, la funcionalización del PP ha sido

En 2019, la Unión Europea (UE) propone nuevas normas sobre los usos de diez productos de plástico de un solo uso que se encuentran contaminando el mar de Europa, como un intento de detener la constante propagación de la contaminación marina por plástico. El cambio en el uso de productos plásticos se convierte en un nuevo desafío para la sociedad actual. Los métodos actuales de gestión de residuos plásticos incluyen en un porcentaje elevado, el enterramiento de residuos y la incineración de los mismos. Ambas estrategias no se incluyen dentro de los preceptos de la llamada economía circular, que la UE pretende estandarizar en toda Europa. En general el porcentaje de residuos que se reciclan es todavía bajo y su aplicabilidad se centra en la fabricación de productos de poco valor añadido, lo que disminuye la rentabilidad del proceso. El continuo aumento de la producción de desechos plásticos ha promovido un gran esfuerzo en lo que respecta a sus rutas de valorización porque los crecientes desechos plásticos mundiales se han convertido en un enorme problema.[16]

Desde este enfoque, el PP es uno de los polímeros más reciclables, es un termoplástico que puede procesarse por moldeo por inyección, extrusión o compresión, que puede recalentarse, fundirse y volverse a moldear para tener un nuevo ciclo de uso, lo que lo convierte en un residuo atractivo para ser utilizado de nuevo.



Figura 3.12 – Polipropileno reciclado

De hecho, en varios trabajos se ha investigado la aplicación de rellenos inorgánicos en los compuestos de la matriz de PP.

- Shipeng Zhu y col. (2011) observaron la influencia de la montmorillonita sobre las propiedades mecánicas, la cristalización y los comportamientos reológicos de los compuestos de PP.[18]
- Mariana Etcheverry y col. (2013) estudiaron el efecto de la adhesión y las propiedades mecánicas mediante el anclaje químico del polipropileno en las fibras de vidrio, previamente tratadas con metilaluminoxano.[19]
- Jie Chen y col. (2013) estudiaron la solubilidad y difusividad del CO_2 en los compuestos de polipropileno y carbonato de microcalcio. Los autores informaron sobre los efectos de los rellenos y la condición de unión de la interfaz entre los rellenos y la matriz polimérica.[20]

- Khalil Ahmed y col. (2013) investigaron la influencia de la carga de relleno en las propiedades de los compuestos de lodo de polipropileno/mármol e informaron que el rendimiento de los compuestos poliméricos depende de la relación entre las interfaces de la matriz y los rellenos.[21]
- Wensi Zhai y col. (2014) investigaron los residuos de amianto de reciclaje utilizados como relleno en los compuestos de PP.[22]
- Diego Pedrazzoli y Alessandro Pegoretti (2014) informaron sobre las propiedades del PP compuestos reforzados con nanoplacas de grafito expandido.[23]
- Atta ur Rehman SHAH y col. (2014) investigaron métodos innovadores de modificación de los rellenos en la producción de compuestos termoplásticos que permiten aumentar la resistencia, la estabilidad de la unión de las interfaces, la alta dispersión de las partículas y la reología apropiada.[24]

3.6. Nanotubos de carbono(CNT)

El negro de carbono es el nanomaterial más comúnmente usado en la industria como refuerzo mecánico y para la mejora de las propiedades térmicas y eléctricas de los materiales poliméricos. Tiene la ventaja de que se puede funcionalizar fácilmente, es abundante y barato. Entre sus principales inconvenientes se encuentra su pequeña relación de aspecto (cociente entre su longitud (L) y su diámetro (D)), lo que ocasiona que las propiedades mecánicas y eléctricas en el compuesto final no sean comparables con las obtenidas con otras nanocargas.

En la actualidad, los nanotubos y nanofibras de carbono son considerados como los nanorellenos más prometedores debido, principalmente, a su baja densidad y a su extremadamente alta relación de aspecto. Sus extraordinarias propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas permiten desarrollar nanocompuestos de matriz polimérica que cumplen distintas exigencias de conductividad eléctrica para disipación electrostática y apantallamiento electromagnético.

Los nanotubos de carbono (CNT) son una forma alotrópica de carbono como el diamante, el grafito o los fullerenos. Los CNT están compuestos en su totalidad por orbitales híbridos sp^2 , con cada átomo de carbono unido a tres vecinos formando una macromolécula de átomos de carbono. El nanotubo puede pensarse como una lámina de grafito (una red hexagonal de carbono) enrollada en un cilindro sin costura. Los (CNT) son alotropos de carbono como el diamante o el grafito, que se asemejan a un cable cuántico unidimensional (1D). Los CNT están compuestos en su totalidad por sp^2 , con cada átomo de carbono unido a tres vecinos formando una macromolécula de átomos de carbono. Tienen una estructura tubular hecha de capas de átomos de carbono (láminas grafénicas), enrolladas entre sí, con un radio de unos pocos nanómetros, de 3 a 30 nm, y una longitud del orden de los micrómetros, aunque pueden llegar hasta los 20 cm de longitud. Las paredes de los nanotubos de carbono se componen de una red hexagonal, análoga a la de los planos atómicos del grafito, cuya punta, en sus extremos puede ser abierta o cerrada por una tapa semi-hemisférica con forma de fullereno.[25][26]

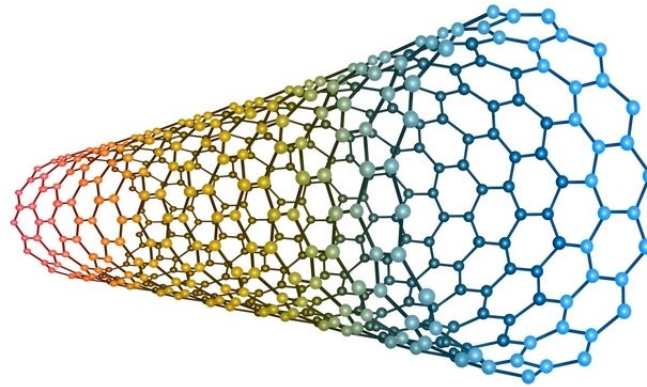


Figura 3.13 – Estructura de los nanotubos de carbono

La síntesis y estudio de los nanotubos de carbono comenzó a partir de los años 50. En esta década, Radushkevich y Lukyanovich publicaron imágenes de tubos de carbono con un diámetro de 50 nm. Posteriormente, en 1976, Oberlin, Endo y Koyama sintetizaron fibras de carbono huecas con diámetros menores de 10 nm, mediante la descomposición de hidrocarburos en presencia de partículas catalizadoras metálicas. En 1979, John Abrahamson describió los nanotubos de carbono como fibras de carbono producidas mediante descarga de arco. Sin embargo, no fue hasta 1991, cuando Iijima describió la estructura de los nanotubos como una disposición concéntrica de hojas de grafeno, su disposición helicoidal y quiralidad. A partir de entonces, los estudios sobre estas nanopartículas creció exponencialmente.

Los nanotubos de carbono se pueden dividir en dos grandes grupos cuyo esquema puede verse en la Figura 3.14:

- Nanotubos de carbono de una sola pared (SWCNT, single walled carbon nanotubes): Un SWCNT es una única hoja de grafeno enrollada en sí misma, con un diámetro típico de alrededor de 1.4 nm.

- Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT, multi-walled carbon nanotubes): Se componen de varios (dos o más) tubos concéntricos de capas gráficas con una separación de 0.34 nm entre capas; pueden alcanzar diámetros de hasta 100 nm. El ejemplo más simple son los nanotubos de carbono de doble pared (DWCNT) compuestos por sólo dos cilindros concéntricos. [26]

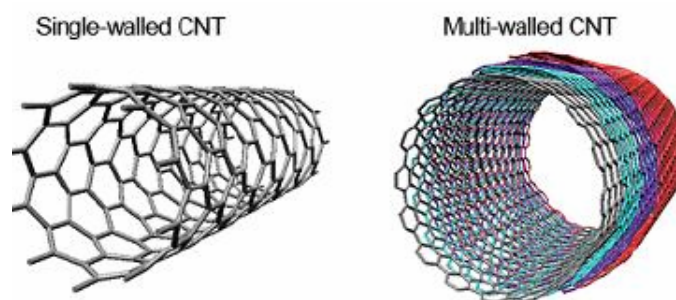


Figura 3.14 – Tipos de nanotubos de carbono

En la literatura se han propuesto dos tipos de estructuras para las capas de los MWCNT

que se pueden ver en la Figura 3.15:

- i) estructura en espiral "Swiss-roll", en donde los nanotubos están compuestos de rollos de hojas de grafeno en espiral;
- ii) estructura "Russian doll", la estructura más habitual, compuesta por cilindros huecos concéntricos de carbono.

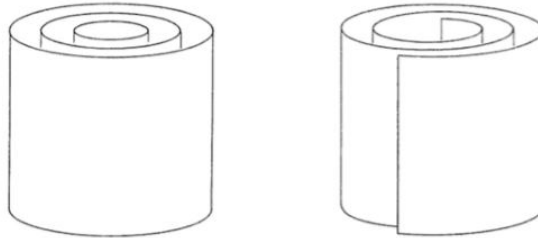


Figura 3.15 – Estructura de los nanotubos MWCN

Los nanotubos de carbono cuentan con propiedades únicas como: alta conductividad eléctrica, del mismo orden que el cobre y la plata, alta relación de aspecto y elevada conductividad térmica. En cuanto a sus propiedades mecánicas, los nanotubos de carbono son muy rígidos y tenaces, propiedades muy deseables para su uso como nano-refuerzos en materiales compuestos.

Los materiales compuestos CNT/polímeros combinan altas prestaciones con una buena procesabilidad, ya que pueden ser preparados utilizando las técnicas convencionales en el moldeo de materiales poliméricos. Esto, junto con la reducción de los costes en la síntesis de los CNT obtenida en los últimos años, representa una gran ventaja de cara a implementar estos materiales en nuevas aplicaciones industriales. Sin embargo, la obtención de buenas propiedades mecánicas, un buen balance con otras propiedades deseadas en el compuesto y una óptima calidad superficial depende en buena medida del grado de dispersión alcanzado por los CNT dentro de la matriz (debido a su alta tendencia a aglomerarse), así, la selección del método más adecuado para incorporar el relleno conductor en la matriz polimérica es crucial.

No obstante, la completa dispersión de los CNT en un polímero puede ser contraproducente para obtener altos valores de conductividad eléctrica.

Se pueden citar tres métodos de preparación de los nanocompuestos de CNT y matriz polimérica como los más habitualmente utilizados: mezclado en disolución, polimerización in situ y mezclado en fundido, al primer y tercer procedimiento ya se ha hecho referencia antes al hablar de materiales compuestos para impresión 3D .

El mezclado en disolución consta de tres pasos. Primero se dispersan los CNT en un disolvente adecuado, mediante agitación mecánica, magnética o ultrasonidos. A continuación, se mezclan los CNT dispersos con la matriz polimérica. El nanocompuesto final se obtiene mediante precipitación o vertiendo la mezcla en un molde, y dejando evaporar el disolvente. El problema de esta técnica es que los CNT son insolubles en disolventes orgánicos comunes lo que dificulta su dispersión.[26]

La polimerización in situ logra dispersar los CNT uniformemente en matrices termoestables. Con este método, se mezclan los CNT con los monómeros, en presencia o en ausencia

de disolvente y, a continuación, los monómeros polimerizan en presencia de un endurecedor o agente de curado. Una de las principales ventajas, es que se pueden formar enlaces covalentes entre los CNT, lo que permite mejorar las propiedades mecánicas del compuesto.

El mezclado en fundido es el método más habitual para fabricar nanocompuestos de nanotubos de carbono con polímeros termoplásticos. El relleno se dispersa directamente en la matriz y no se requieren disolventes. El método es fácilmente escalable a nivel industrial utilizando las técnicas habituales de moldeo de termoplásticos, como la extrusión o la inyección, capaces de generar altos esfuerzos de cizalla a altas temperaturas. Sin embargo, se obtiene menor grado de dispersión de los CNT en la matriz. La eficacia del método, depende de los parámetros experimentales utilizados durante el procesado, del tiempo de mezclado, del tiempo de residencia, del diseño del husillo o de la velocidad de husillos.

Las interacciones entre el relleno y la matriz polimérica son otro factor importante a tener en cuenta, ya que influyen en la dispersión de los nanotubos durante el proceso de mezclado en fundido. Los CNT forman aglomerados grandes en matrices apolares como el PP. Sin embargo, se dispersan más fácilmente en una matriz polar, debido a la fuerte interacción entre las cadenas.

Debido a la toxicidad asociada a la manipulación directa de CNT, es frecuente a nivel de laboratorios de producción de aplicaciones el uso de masterbatches de CNT comerciales, preparadas en los laboratorios de producción de materias primas. En estos últimos se prepara la masterbatch, con un alto contenido de nanotubos (típicamente entre el 10-20% en peso), utilizando altas cizallas para favorecer la dispersión. Y posteriormente, a nivel de laboratorios de productos industriales comerciales se funde la masterbatch y se mezcla con el polímero virgen para su dilución hasta la concentración deseada, consiguiendo una buena dispersión de los CNT en la matriz termoplástica. Para realizar este proceso se suelen escoger matrices poliméricas de baja viscosidad y, de este modo, conseguir una mejor infiltración de las cadenas moleculares en los aglomerados primarios formados por los nanotubos.[25]

3.7. Extrusión de materiales compuestos

3.7.1. Introducción

En una definición amplia el proceso de extrusión hace referencia a cualquier operación de transformación en la que un material fundido es forzado a atravesar una boquilla para producir un artículo de sección transversal constante y, en principio, longitud indefinida. Además de los plásticos, muchos otros materiales se procesan mediante extrusión, como los metales, cerámicas o alimentos, obteniéndose productos muy variados como son marcos de ventanas de aluminio o PVC, tuberías o pastas alimenticias. Desde el punto de vista de los plásticos, la extrusión es claramente uno de los procesos más importantes de transformación, es un proceso continuo para producir semielaborados a partir de polímeros en forma de granza o polvo. El proceso de extrusión de plásticos se lleva a cabo en máquinas denominadas extrusoras o extrusores. Existen extrusoras de diversos tipos, las más utilizadas son las mono husillo (con

un solo husillo o tornillo) y las bihusillo (con dos husillos).

3.7.2. Equipo

Una extrusora se compone de diferentes partes, como son la tolva, husillo, sistema de calefacción y boquilla. La tolva se encarga de alimentar a la extrusora con el material que se ha de transformar. Como habitualmente los materiales se deslizan mal, suele dotarse a la tolva de un dispositivo de agitación suplementario.

El husillo de la extrusora desempeña multitud de funciones, como cargar, transportar, fundir y homogeneizar el fundido, y por ello es considerado como la pieza clave de la extrusora. Dispone de varias zonas diferenciadas que permiten transformar la mayoría de termoplásticos en condiciones térmica y económicamente satisfactorias. En la zona de alimentación se produce la carga del material todavía sólido y empieza su fundido y transporte. En la zona de plastificación el material es fundido completamente y compactado gracias a la profundidad de filete cada vez menor. En la zona de descarga) se homogeneiza el material y se le da la forma deseada.

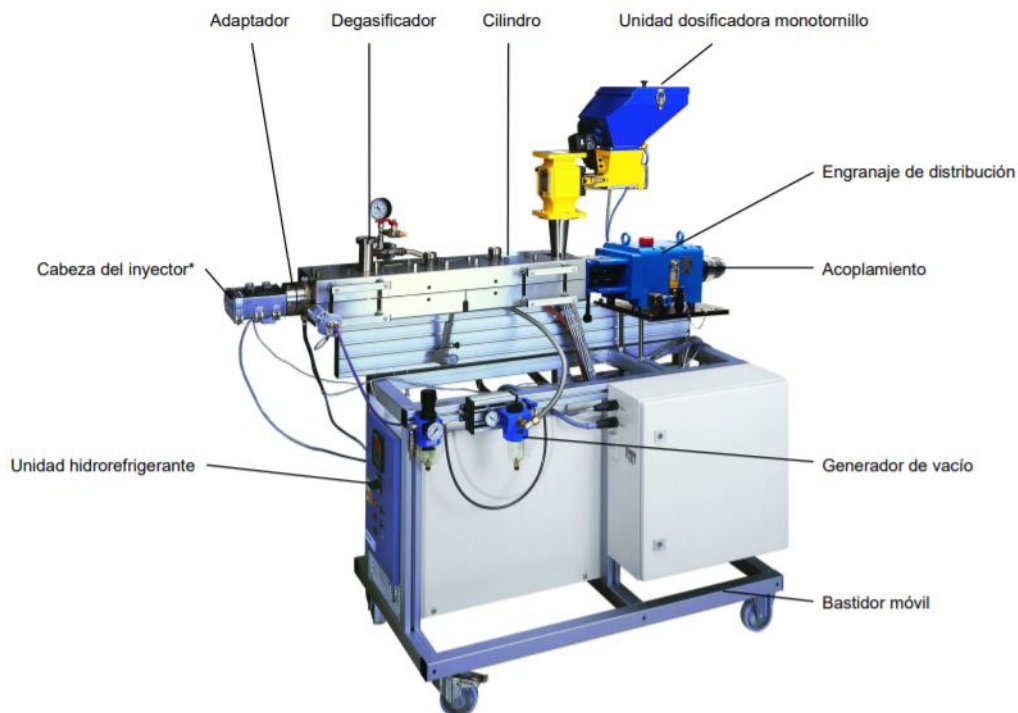


Figura 3.16 – Unidades constructivas del DSE 20

Una magnitud característica de gran importancia, es la relación entre la longitud y el diámetro exterior del husillo, L/D. Este cociente determina la capacidad de plastificación del husillo.

Independientemente del diseño que presenten, hay una serie de condiciones que deben cumplir todos los husillos y, por ende, todas las extrusoras:

- Permitir un transporte constante, sin grandes pulsaciones.
- Producir una masa fundida térmica y mecánicamente homogénea.

- Permitir la transformación del material por debajo de su límite de degradación térmica o mecánica.

La fusión del material dentro de la extrusora no tiene lugar únicamente gracias a la fricción, sino también gracias al aporte externo de calor. De esto se encarga el sistema de calefacción. El sistema se halla dividido en varias zonas, que pueden calentarse o enfriarse de forma independiente. De este modo se consigue la distribución de temperaturas deseada en el cilindro.

En este trabajo, se empleó una extrusora Brabender de doble tornillo modelo DSE 20 para procesar la formulación en forma de granza. Sus principales características se presentan en la Figura 3.17.

BRABENDER DSE 20	
Nº tornillos	2
Sentido de giro	corrotante
Diámetro tornillo	20mm
Largo tornillo	795mm
Nº zonas de calefacción	6
Momento giro tornillo	máx. 40Nm
Rango de temperatura	máx. 400 °C
P trabajo recomendada	100/120 bar
Tipo de refrigeración	Agua

Figura 3.17 – Principales características de la extrusora Brabender DSE 20

La configuración de los husillos de la extrusora Brabender DSE 20 está representada en la figura 3.18. Se trata de husillos engranados en los que existen dos zonas para alimentación y dos zonas de desgasificación, situadas a continuación de las zonas de compresión del material.

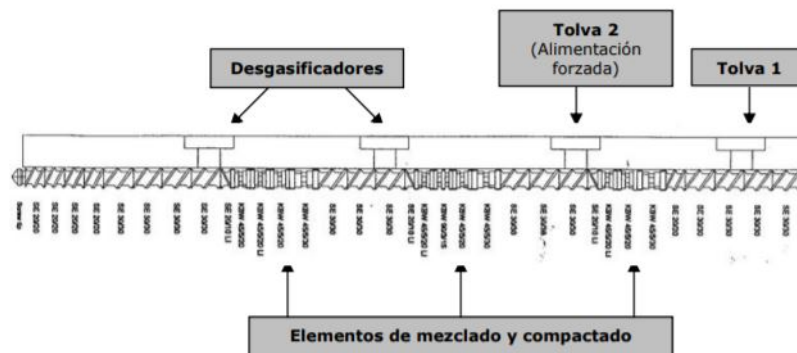


Figura 3.18 – Diseño de los tornillos engranados de la extrusora Brabender DSE 20

La extrusión es el método de producción económicamente más importante y preferido para los compuestos y nanocompuestos de base termoplástica. La extrusión permite que la materia prima se funda y se empuje a través del canal de fusión que tiene uno o varios tornillos para tomar la forma en el cabezal de salida.

Como ya se ha dicho la extrusión permite la preparación de materiales compuestos de

polímeros/CNT por fusión siendo un procedimiento adoptado con alta frecuencia. En el caso de los termoplásticos polares con grupos funcionales, la gran similitud de polaridad entre la resina polimérica y los nanotubos y/o la unión física adicional surgida de una combinación de tensión de cizallamiento y activación térmica podría dar lugar a una dispersión relativamente buena de los CNT. No obstante, en el caso de los no polares, como las poliolefinas (PE, PP...), resulta más difícil lograr una dispersión ideal de los CNT simplemente mediante el mezclado en fundido por extrusión.

3.7.3. Referencias bibliográficas

- Artjom V.Alekseev y col. (2020) investigaron el efecto de los nanotubos de carbono de pared simple en las propiedades de resistencia del compuestos de aluminio basándose en sinterización y extrusión por plasma de chispas.[31]
- Mateusz Barczewski y col. (2020) realizaron estudios reológicos y de procesabilidad de extrusión de compuestos isotácticos de polipropileno rellenos de polvos de basalto [32]

3.8. Análisis termogravimétrico (TGA)

3.8.1. Introducción

El análisis termogravimétrico (TGA, del inglés thermogravimetric analysis) es un método de análisis térmico en el cual se monitoriza el cambio de masa de la muestra al ser calentada a velocidad constante (ensayo dinámico) o bien en función del tiempo que permanece a una temperatura constante (ensayo isotérmico). Esta medición proporciona información sobre fenómenos físicos, tales como transiciones de fase, absorción, adsorción y desorción; así como fenómenos químicos que incluyen reacciones químicas (descomposición térmica, oxidación - reducción...). Los datos termogravimétricos recolectados se compilan en un gráfico de masa o porcentaje de masa inicial en el eje Y, en función de la temperatura o el tiempo en el eje X. Esta gráfica se conoce como una curva TGA.

La primera derivada de la curva TGA (la curva DTG) se puede trazar para determinar los puntos de inflexión útiles para las interpretaciones en profundidad, así como para el análisis térmico diferencial. Esta se puede utilizar para la caracterización de materiales a través del análisis de patrones de descomposición característicos.

Muchos de los equipos que actualmente se fabrican combinan los análisis termogravimétricos con los DTA (Análisis térmico diferencial). Estos equipos tienen la ventaja que las condiciones experimentales y el tipo de muestras utilizadas son iguales para ambas técnicas y además, los materiales utilizados como estándares de referencia para las calibraciones, también son los mismos. Por lo tanto, ofrecen la posibilidad de realizar los dos ensayos simultáneamente.

Los productos gaseosos que se van produciendo durante el ensayo termogravimétrico, se van analizando mediante equipos acoplados al propio equipo TG. Estos equipos pueden ser espectrómetros de masas TG-MS, espectrómetros de infrarrojo con transformada de Fourier (TG-FTIR) o mediante un cromatógrafo (TGGC).

Los equipos en los que se realizan los ensayos termogravimétricos se llaman termobalanzas y se componen de una microbalanza electrónica, un horno, o programador de temperatura, un controlador para la atmósfera de trabajo y un equipo que registra todos los datos que se generan durante el ensayo.

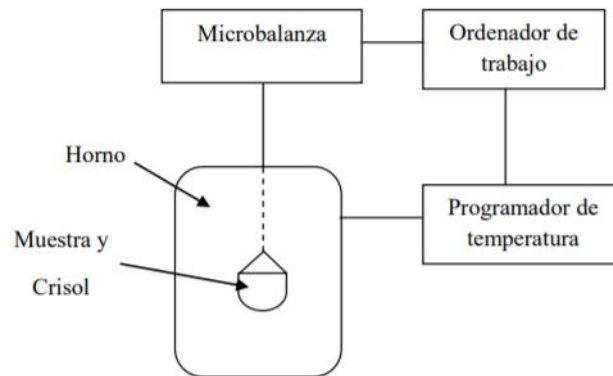


Figura 3.19 – Diagrama de bloques de una termobalanza genérica

El funcionamiento de las termobalanzas se basa en focalizar sobre la muestra el calor generado por el calentador de rayos infrarrojos o una simple bobina mediante un sistema reflector, de esta forma la muestra puede alcanzar en cuestión de minutos temperaturas de hasta 1500°C.

La atmósfera de trabajo de las termobalanzas es muy variada: Aire, Ar, Cl₂, H₂, HCN, H₂O, N₂, O₂ y SO₂. El operador tendrá que tener especial cuidado con el manejo de los gases Cl₂, HCN y SO₂. Se recomienda además que el flujo de gas de trabajo sea dinámico.

Para calibrar la temperatura de las termobalanzas se utiliza el punto de curie de los materiales ferromagnéticos. El punto de curie es la temperatura a la cual los materiales ferromagnéticos pasan a ser paramagnéticos. En este momento, la fuerza magnética existente pasa a ser cero y en la termobalanza se registra una pérdida de peso aparente.

3.8.2. Equipo

La estabilidad térmica de los materiales fue evaluada usando un analizador termogravimétrico de Perkin Elmer, el TGA 4000 (USA) en un rango de temperaturas entre 50°C y 700°C con un ratio de calentamiento de 10°C/min bajo una atmósfera inerte de nitrógeno. La temperatura inicial, $T_{initial}$ de los ensayos es definida como la temperatura a la que los materiales comienzan a perder masa y la temperatura de onset, T_{onset} se calcula extendiendo la porción de pre-degradación de la curva hasta el punto de intercepción con una línea dibujada como una tangente a la porción más empinada de la curva de masa, lo que ocurre durante la degradación. Estas dos temperaturas, $T_{initial}$ y T_{onset} y el residuo a 700°C están incluidas en la Tabla para los diferentes compuestos.[33]



Figura 3.20 – TGA 4000

Las principales características del TGA 4000 son:

- Compacto con inyector automático opcional
- Alto rendimiento de equilibrio y horno para máxima exactitud y precisión
- Balance de carga superior, para facilitar la carga y descarga de muestras
- Horno y balanza aislados de los operadores para minimizar el mantenimiento, garantizando el tiempo de actividad
- El enfriamiento rápido reduce los tiempos de ciclo mejorando la productividad
- El controlador de flujo masico integrado extiende la flexibilidad de las aplicaciones
- Incluye un paquete de software propio (Pyris) con muchas funciones para una máxima flexibilidad de aplicación

3.8.3. Referencias bibliográficas

- Kanagaraj y col. (2007) usaron el análisis termogravimétrico para comprobar la estabilidad térmica del CNT-HDPE y la fracción de componentes volátiles en atmosfera de aire.[34]
- Lopes y col. (2010) utilizaron el análisis termogravimétrico para caracterizar los compuestos de esqueleto de CNT con una resina epoxi por impregnación al vacío y curado en dos moldes con diferentes superficies de liberación.[35]
- Sanchez y col. (2010) comprobaron mediante un análisis termogravimétrico que la presencia de CNT y CNF en los polímeros biodegradables indujo una mejor estabilidad térmica a medida que el inicio de la degradación cambio hacia temperaturas más altas.[36]
- Lizhu y col. (2016) utilizaron el análisis termogravimétrico para demostrar que el CNT cubrió con éxito toda la superficie del polietileno tereftalato (PET).[37]
- Lemes y col. (2019) usaron el análisis termogravimétrico para comprobar que la estabilidad térmica del PHBV no se vio afectada significativamente por la presencia de CNT.[38]

- N. Rasana y col. (2019) en su estudio de la influencia sobre las propiedades de la incorporación de distintos tipos de cargas a materiales compuestos de polipropileno, incluyen los ensayos de descomposición térmica de las diferentes muestras de composites estudiadas mediante análisis termogravimétrico.[39]
- Lisa Jiaying Tan y col. (2020) en su investigación sobre materiales compuestos de PP y montmorillonita para aplicaciones en “selective laser sintering” realizan un estudio termogravimétrico de las distintas muestras utilizando un equipo Q500 de TA Instruments.[40]
- Jun Zhou y col. (2020) en su estudio sobre la influencia de la adición de CNTs sobre la eficacia del “laser patterning” del polipropileno, evalúan el efecto del “laser patterning” sobre la estabilidad térmica de las muestras mediante análisis termogravimétrico. [41]

3.9. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

3.9.1. Introducción

La técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC del inglés Differential Scanning Calorimetry) mide directamente la diferencia en el flujo de calor que absorbe o cede la muestra respecto a una referencia, cuando se someten al mismo programa de ensayo (un calentamiento/enfriamiento a velocidad constante o un proceso isotérmico). En la figura 3.21 se muestra un esquema de un aparato DSC. Ambas células, que contienen la muestra y la referencia, están equipadas con un sensor, para la medida de su temperatura, y una resistencia de calentamiento, independiente, para cada una de ellas.

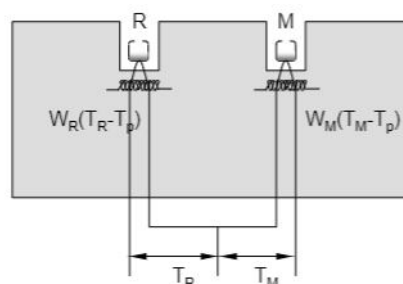


Figura 3.21 – Esquema DSC

Estas resistencias mantienen ambas células a la temperatura programada (T_p). Las temperaturas instantáneas de cada célula (T_r y T_m) se miden y comparan, continuamente, con el valor programado (T_p). El sistema trabaja de modo que la energía suministrada en cada momento, por cada resistencia de calentamiento, es función de la diferencia entre las temperaturas de cada célula y la temperatura del programa. [42]

$$E_m = W_m \cdot (T_m - T_p)$$

$$E_r = W_r \cdot (T_r - T_p)$$

Donde E_m y E_r son las energías eléctricas suministradas por las resistencias, y W_m y W_r son las constantes del sistema, que dependen de las características de cada material, como la masa o su capacidad calorífica. La diferencia de energía (ΔE), requerida para mantener las dos células a la temperatura programada, es la cantidad que se representa, en el termograma como una función, T_f , T_m o T_r .

En la figura 3.22 se observa que en la técnica de DSC antes de la transición, la diferencia de energía (ΔE) es constante (zona A). Al sufrir la muestra una transición, la resistencia eléctrica de la muestra debe suministrar una energía adicional para mantener su temperatura igual a T_p . Esta diferencia se manifiesta como una desviación de la línea base (zona B). Al final de la transición, ΔE vuelve a ser constante (zona C).

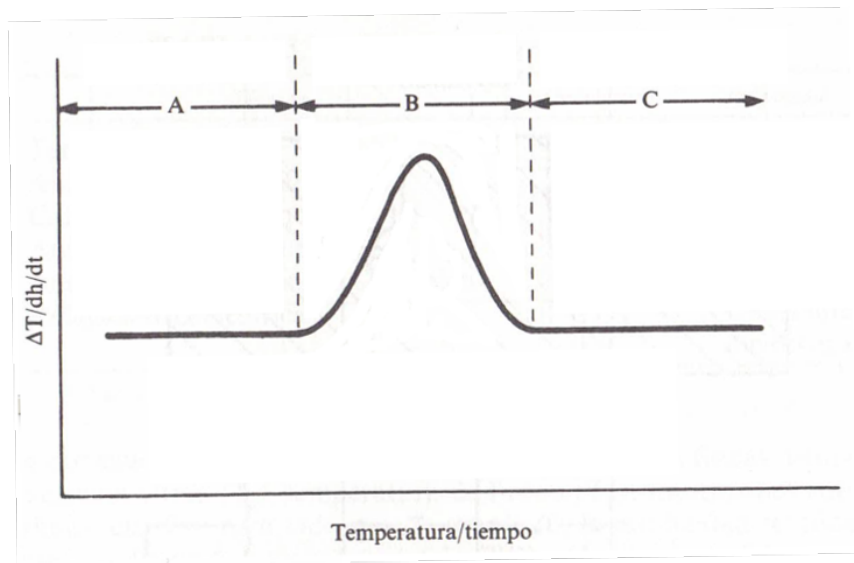


Figura 3.22 – Termograma de estudio DSC

DSC es una técnica cuantitativa por que el área bajo la curva del termograma puede relacionarse con el calor o entalpía de la transición.

Cuando se estudia el estado sólido de los polímeros se observa que hay polímeros que debido a la falta de regularidad de sus cadenas y a la polidispersidad de las mismas, son totalmente amorfos, mientras que otros polímeros, con cadenas más regulares, pueden formar cristales, denominándose polímeros semicristalinos, ya que siempre existe un porcentaje de zonas amorfas. Polímeros totalmente cristalinos son muy difíciles de encontrar.[42]

En un polímero semicristalino, en las zonas cristalinas del mismo tendrán lugar los procesos de fusión y cristalización, es decir, destrucción y formación de cristales, mientras que, en las zonas amorfas, ocurrirá el proceso de transición vítrea, es decir, el comienzo de movimientos de segmentos de las cadenas de polímero, que se encuentran impedidos a temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea (T_g) y que al llegar a ella comienzan a producirse.

En la figura se muestra la forma general de un termograma para un polímero semicristalino típico, que ha sido enfriado muy rápidamente hasta una temperatura inferior a T_g , obteniéndose después el termograma a una cierta velocidad de calentamiento. A temperaturas muy bajas,

el polímero se encuentra en su estado vítreo, en el que los movimientos moleculares (saltos conformacionales) están “congelados”. La variación del calor específico con la temperatura es de forma lineal. Al llegar a la transición vítrea comienzan ya a tener lugar movimientos de segmentos de las cadenas de polímero, aumenta el volumen libre, haciéndose el material más blando. El calor específico de este estado es diferente del correspondiente al estado vítreo, teniendo lugar un salto en el calor específico, c_p , a la temperatura de transición vítrea. Al seguir calentado la muestra puede ocurrir que el polímero cristalice. Al enfriar rápidamente el polímero, quedan impedidos los movimientos moleculares y no es posible que tuviera lugar la cristalización. Al calentar lentamente el polímero por encima de su temperatura de transición vítrea, las cadenas tienen ya suficiente movilidad para cristalizar a temperaturas por debajo de su punto de fusión. El proceso de cristalización es un proceso exotérmico, manifestándose en el termograma mediante un pico. El proceso de fusión que ocurre al seguir aumentando la temperatura da lugar a un pico endotérmico. [42]

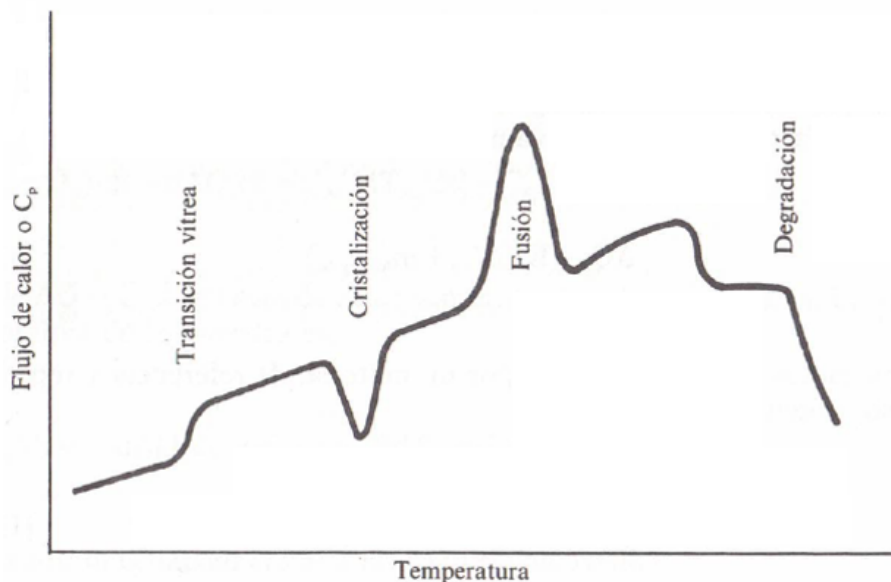


Figura 3.23 – Termograma de estudio DSC para un polímero semicristalino típico

En la práctica estas transiciones no se producen a una temperatura fija, sino que cubren un intervalo de temperaturas debido a la naturaleza irregular de los sistemas poliméricos.

El resultado de un DSC es una curva de flujo calorífico frente a temperatura o tiempo. Las reacciones exotérmicas que exhibe la muestra pueden ser mostradas como picos positivos o negativos. Los efectos sobre o bajo una curva del DSC pueden ser utilizados para calcular entalpías de transiciones.

3.9.2. Equipo

El Calorímetro 2010 (DSC 2010) determina la temperatura y el flujo de calor asociado con las transiciones del material en función de tiempo y temperatura. Este también provee datos cuantitativos y cualitativos de procesos tanto endotérmicos como exotérmicos durante las transiciones físicas causadas por cambios de fase, fusión, oxidación y otros cambios asociados a la temperatura.



Figura 3.24 – DSC 2010 con RCS

El DSC 2010 trabaja en conjunto con un controlador y software asociados para hacer el análisis térmico. El controlador es un PC que realiza las siguientes funciones:

- Provee interfaz máquina-operario
- Permite configurar el análisis e introducir constantes
- Almacena los datos obtenidos
- Ejecuta los programas de análisis de datos

El DSC 2010 tiene dos partes principales, el instrumento en sí mismo que contiene los sistemas electrónicos y la celda que contiene su propio termopar para monitorizar los flujos de calor y temperatura diferenciales.[42]

Además, en nuestro caso, contamos con el sistema de enfriamiento refrigerado (RCS), que consiste en un sistema de refrigeración por compresión de vapor en cascada de dos etapas con un cabezal de enfriamiento incorporado. Éste es usado para ensayos que requieran un enfriamiento con un rango de operación entre -70°C y 400°C .

Dimensiones	Profundidad: 65.5 cm Ancho: 28.5 cm Alto: 40.0 cm
Peso (Aproximado)	20 Kg
Alimentación	115 VAC $\pm 10\%$ 50/60 Hz
Rango de temperatura de calentamiento	Temperatura ambiente a 725°C (en atmosfera inerte sobre 600°C) tal como se suministra
Rango de temperatura de enfriamiento	-150°C a 725°C con LNCA y lata de enfriamiento -70°C a 400°C con el RCS
Ratio de enfriamiento	Depende del accesorio usado y del rango de temperatura
Tamaño de muestra	0.5 a 100 mg (nominal)
Volumen de la muestra	10mm ³ en recipientes herméticos
Recipientes de muestra	Varios abiertos o herméticamente sellados
Atmosfera	Atmosférica a 266Pa; purga de gas dinámica (en exceso de 100mL/min)
Purga de Gases	Recomendada; aire, argón, helio, nitrógeno u oxígeno
Ratio de flujo típico	25-50mL/min
Volumen de las células	2mm ³
Temperatura	Respetabilidad de $\pm 0.1^\circ\text{C}$
Termopares diferenciales	Cromel-Constatan
Termopar de muestra	Cromel-Alumel
Termopar de control	Platinel II
Sensibilidad calorimétrica	1 μW (rms)
Constante de sensibilidad calorimétrica	$\pm 2.5\%$ desde -100°C a 500°C
Precisión calorimétrica	1 % (basado en muestras metálicas)
Ruido de referencia	0.5 μW (rms)

Tabla 3.1 – Especificaciones técnicas DSC 2010

3.9.3. Referencias bibliográficas

- Kodjie y col (2006) usaron la calorimetría diferencial de barrido para estudiar el comportamiento de cristalización y fusión de las diferentes concentraciones de SWCNT en HDPE.[43]
- Kanagaraj y col. (2007) usaron la calorimetría diferencial de barrido para comprobar como afectaba la adicción de CNT en HDPE a nivel térmico.[44]
- Gui-Fang y col. (2011) estudiaron el efecto de los CNT sobre el comportamiento de cristalización del PHBV mediante calorimetría diferencial de barrido.[45]

- Xiaomei y col. (2012) utilizaron la calorimetría diferencial de barrido para medir la reacción de oxidación del HDPE en presencia de CNT.[46]
- Montanheiro y col. (2015) verificaron los comportamientos de cristalización de los nanocompuestos de PHBV y MWCNT mediante calorimetría diferencial de barrido.[47]
- Sung-Jun Joo y col. (2018) incluyen los ensayos de DSC en el estudio de nanocompuestos de polipropileno fibra de carbono y CNTs. Para determinar la temperatura de fusión de las muestras, utilizando un equipo DSC, SDT Q600/DSC Q20, PERKIN ELMER.[48]
- Lisa Jiaying Tan y col. (2020) en su investigación sobre materiales compuestos de PP y montmorillonita para aplicaciones en “selective laser sintering” realizan ensayos de DSC para las distintas muestras utilizando un equipo DSC Q200 de TA Instruments en condiciones de atmosfera de nitrógeno y una rampa de calentamiento enfriamiento de 10^aC/min, obteniendo los valores de entalpía de fusión para el primer y segundo ciclo de calentamiento y calculando el grado de cristalinidad de las muestras.[40]
- Jinchuan Zhao y col. (2020) caracterizan composites de PP y CNTs para conocer su viabilidad como materiales ligeros y aislantes altamente demandados con la crisis de energía. Utilizando un equipo DSC Q2000 de TA Instrumentes Inc. Para conocer las diferencias en el comportamiento de cristalización no isotérmica de los composites de PP con contenido distinto de CNTs.[49]

3.10. Conductividad eléctrica

3.10.1. Introducción

Inicialmente la resistencia eléctrica se consideró un parámetro válido para indicar determinados comportamientos del material, pero hoy se sabe que este parámetro varía con la forma del material, el tamaño, la posición de medición, etc. Por este motivo se está sustituyendo por la resistividad. En la relación entre ambas magnitudes la clave es el factor de corrección de resistividad.

- Resistencia (R): Se denomina como la oposición al flujo de corriente eléctrica a través de un conductor; es decir, cuando una corriente (I) fluye por un material, la resistencia eléctrica genera una diferencia de potencial (V) en los extremos de ese material.

$$R(\Omega) = \frac{V(V)}{I(A)}$$

- Resistividad volumétrica (ρ_v): Expresa la resistencia por volumen unitario de una muestra. La unidad es " $\Omega \cdot m$ ". Cada material tiene un solo valor para la resistividad volumétrica:

$$\rho_v = R \cdot RFC \cdot t$$

- Factor de corrección de resistividad (RFC): En general, la resistencia se mide sosteniendo un electrodo metálico contra la superficie de la muestra. La resistividad volumétrica y la superficial se calculan multiplicando la resistencia por el RFC, que es determinado según la forma, el tamaño y la posición de medición de la muestra. Este factor puede calcularse con exactitud con la ecuación de Poisson, una fórmula utilizada en el potencial electromagnético

$$\nabla^2\phi(r) = 2\rho v I[\delta(r - rD) - \delta(r - rA)]$$

- Resistividad superficial (ρ_s): Expresa a la resistencia por unidad de superficie de una muestra. La unidad es Ω sin embargo, para distinguirse la resistencia, se escribe " Ω/sq ". Puesto que a resistividad superficial varía con el grosor de la muestra, a menudo se utiliza en campos como la pintura y las películas delgadas.

$$\rho_s = R \cdot RFC = \rho_v \cdot \frac{1}{t}$$

- Conductividad (σ): Es la inversa de la resistividad volumétrica, también recibe el nombre de conductividad eléctrica o conductividad específica. [50]

$$\sigma(S/cm) = \frac{1}{\rho V}$$

3.10.2. Equipo

La medida de la conductividad de los materiales es uno de los parámetros a medir, pero los compuestos conductores poliméricos alcanzan típicamente valores de conductividad en el orden de los materiales semiconductores, se necesitará un equipo adaptado para medir en dicho rango. Los medidores de baja resistividad de Mitsubishi Chemical, la serie de Loresta en concreto, hacen posible medir la resistividad sin que afecte el tamaño de la muestra o incluso los bordes. Estos medidores, se desarrollan según la teoría de la sonda de 4 pines, utilizan una sonda MCP de contacto con resorte para mantener la presión, distancia constante entre pines y un área de contacto constante igualmente. Las mediciones que no se verán afectadas por la resistencia al contacto, la resistencia del cable de plomo o la resistencia del conector.

Todos los medidores y sistemas de resistividad de Mitsubishi Chemical pueden medir fácilmente la resistividad de un material en un plazo de tiempo pequeño y en un rango de medida desde el orden de 10^{-6} hasta 10^7 . Para la utilización del equipo, antes habrá que introducirle la forma de la muestra con sus dimensiones, así como su espesor. A continuación el voltaje que se le va a aplicar, que en nuestro caso lo elegiremos de 90V. Estas se llevaron a cabo a temperatura ambiente usando un ensayo con dispositivo de 4 puntas con una distancia entre puntas recubiertas de oro de 5mm y los valores obtenidos de conductividad (el inverso de la resistividad eléctrica) son los valores medios de 8 réplicas en cada muestra. [50]



Figura 3.25 – Loresta-GP

Las mediciones de resistividad eléctrica se realizaron utilizando un medidor de resistividad Loresta GP (modelo MCP-T610, Mitsubishi Chemical Co., Japón) conectado con una sonda de cuatro pines (modelo MCP-TP08P, Mitsubishi Chemical Co., Japón).

3.10.3. Referencias bibliográficas

Distintos autores han recurrido a la medida de la resistividad eléctrica para estimar la conductividad eléctrica en muestras de material polimérico.

- Jin-Yeol y col. (2009) midieron la conductividad eléctrica de (PEDOT: PTS) con un analizador eléctrico. Este compuesto fue usado para realizar electrodos orgánicos flexibles.[51]
- Nobuo Wakamatsu y col. (2009) midieron la conductividad eléctrica con un analizador eléctrico de una pintura conductora hecha con una dispersión de polianilina (PANI)/ácido dodecilbenzenesulfónico (DBSA) y poli (metacrilato de metilo) (PMMA) en medios orgánicos.[52]
- Quingfen Liu y col. (2011) utilizan un analizador eléctrico para la medida de la resistividad eléctrica en filmes de composites de óxido de grafeno y cloruro de tridodecilmetilamonio que se utilizan en aplicaciones de nanoelectrónica, nanosistemas, catálisis y sensores.[53]
- Ying Dan Liu y col. (2011) se centran en la conductividad de las partículas obtenidas de PEDOT/PSS/PS se midió con un método de sonda de cuatro pines. Esto se utiliza como un material electrorreológico, que cambia de viscosidad dependiendo del campo magnético que se le induzca.[54]
- Akihiro Yabuki y col. (2011) utilizan una película conductora sintetizada de complejos de cobre (II), formiato y n-octilamina en atmósfera de nitrógeno. La conductividad eléctrica de la película se midió utilizando una sonda de cuatro puntas (Loresta-GP MCP-T600 equipada con una sonda TFP, Mitsubishi Chemical Corp.), bajo una tensión aplicada de 10 V. Esto es utilizado para hacer tintas conductoras para la realización de circuitos impresos con menos impacto ambiental. Se busca que sean compuestos inoxidables.[55]
- Yoshiyuki Nonoguchi y col. (2013) miden conductividad eléctrica de películas de SWCNT (nanotubos de carbono de pared única prístínica) utilizando el método de sonda de 4 puntos (Loresta GP Model MCP-T610, Mitsubishi Chemical). Con esto podemos conseguir

materiales termoeléctricos flexibles únicos con aplicaciones como dispositivos lógicos y electrodos transparentes.[56]

- Bo-Tau Liu y col. (2013) obtuvieron las resistencias de los filmes de grafeno-AgNW-grafeno, que se determinaron utilizando un medidor de sonda de cuatro pines. Esto se usará para la realización de filmes conductores muy transparentes. [57]
- Mohammed H. Al- Saleh y Walaa H. Saadeh (2013) utilizan dos equipos distintos para la medida de la resistividad eléctrica. Para muestras con valores de resistividad eléctrica superiores a $10^6 \Omega/cm$ utilizan un equipo Keithley 6517B (Keithley, Ohio, USA), y para muestras con más conductividad eléctrica utilizan un equipo Loresta GP (MCP-T610 model, Mitsubishi Chemical Co., Japan) conectado a la sonda de cuatro puntas (MCP-TP08P model, Mitsubishi Chemical Co., Japan). [58]
- Myung-Sun Hong y col. (2014) para la medida de la resistividad eléctrica en muestras de materiales compuestos de PP reforzados con fibra de carbono y CNTs utilizan un equipo Loresta GP (MCP-T610, Mitsubishi Chemical Co., Japan) conectado a una sonda de 4 puntas (MCP-TP03P, Mitsubishi Chemical Co., Japan) [59]
- Tamotsu Okamoto y col (2015) investigaron los efectos de la adición de nanotubos de carbono (CNT) a electrodos de respaldo de carbono en células solares de película delgada policristalina CdTe. La conductividad de la película de CNT obtenida con una densidad de $1,65 g \cdot cm^{-3}$ fue de aproximadamente $2,6 \times 10^3 S/cm$, medidos con el equipo Loresta GP.[60]
- Chang Jae Lee y col. (2016) utilizan dos equipos diferentes para la medida de conductividad en materiales compuestos de CNTs y poliolefinas en función del valor de conductividad de estos materiales. Para muestras con valores altos de resistividad utilizan un equipo Hiresta-UP, Mitsubishi Chemical, Japan y para medidas de baja resistividad utilizan un equipo de cuatro puntas, Loresta-GP, Mitsubishi Chemical, Japan)[61]
- Akihiro Yabuki y col (2017) han medido la resistividad eléctrica de un compuesto que consiste en tinta formiato de níquel y triethylenetetramina (TETA). Este es otro ejemplo de tinta o filmes conductores usados para la impresión de circuitos electrónicos.[62]
- Khoerunnisa y col (2018) utilizan un analizador eléctrico para la medida de la conductividad eléctrica de una película fina de polialcohol vinílico (PVA) y MWCNT con glutaraldehído (GA) para determinar el efecto del MWCNT sobre la conductividad eléctrica del compuesto polimérico.[63]
- Arash y col (2019) probaron la conductividad eléctrica de nanotubos de carbono de longitud controlada (LCCNT) usados en combinación GNP, como refuerzo en una matriz de cambio de fase de parafina. Esto se usará para la mejora de la utilización de desechos térmicos industriales.[64]

- Shaghayehg Shajari y col. (2019) utilizan un equipo Loresta GP (MCP-T610 model, Mitsubishi Chemical Co, Japan) para la medida de conductividad eléctrica en las muestras de materiales compuestos, preparados con PP y distintos tipos de cargas, que presentan valores de este parámetro superiores a $10^{-2} Sm^{-1}$. [65]

3.11. Extrusión en filamento

3.11.1. Introducción

Como ya se ha indicado, hay un procedimiento de impresión 3D basado en la extrusión de filamento fundido, que se conoce comúnmente como fabricación de filamentos fundidos (FFF) o modelado por deposición fundida (FDM). Actualmente, existe una variedad limitada de filamentos compuestos comerciales, cuyas características podrían no ser las más óptimas para la impresión en 3D de dispositivos funcionalmente activos con el rendimiento deseado. Por lo tanto, la formulación a escala de laboratorio y la posterior producción de filamentos a partir de materiales compuestos con propiedades robustas y reproducibles de alto rendimiento o abastecidas sigue siendo un desafío, que implica una variabilidad de la matriz de polímeros, la selección de rellenos funcionales con propiedades deseadas y el control previsible de la carga de relleno en el filamento.

Para poder ampliar la investigación sobre la impresión de piezas funcionales y su rendimiento, se necesita un procedimiento viable a escala de laboratorio para la producción de filamentos con diámetros constantes y compatibles con el proceso de impresión 3D.

3.11.2. Equipo

La compañía tecnológica holandesa 3devo, que lleva en el mercado desde el 2016, dispone de una línea de extrusoras de filamento, 3devo Precision 350, 3devo Precision 450, 3devo Composer 350 y 3devo Composer 450.

La Serie de Compositores 3devo está diseñada para la mezcla y composición de materiales. Equipados con una sección de mezcla de materiales separada y un tornillo mezclador de alto rendimiento, produciendo filamentos con un flujo de hasta 1 kg/h minimizando las desviaciones de diámetro. Estos equipos son ideales para aplicaciones de investigación y desarrollo que requieren materiales personalizados.

Los modelos 350 y 450 de ambas series se diferencian por su capacidad de manejo de la temperatura. El 350 es un modelo básico que puede trabajar a una temperatura máxima de hasta 350°C y procesa plásticos básicos como PLA, ABS y PA12. El modelo 450 puede procesar materiales de calidad profesional como PEEK, PC y PS, y permite trabajar a una temperatura máxima de 450°C. [66] [83]

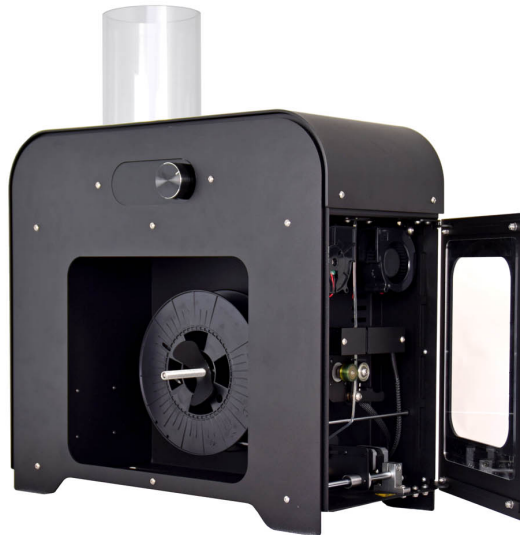


Figura 3.26 – Máquina 3devo precision 450[84]

Para soportar estas altas temperaturas sin comprometer la calidad del filamento, los cuatro modelos han sido equipados con calentadores de banda de cerámica de 4 zonas. Las zonas de calentamiento son controlables de forma independiente, simplificando aún más el proceso de fabricación del material. El software de las cuatro máquinas también ha sido actualizado para aumentar su estabilidad térmica hasta un 35 %.

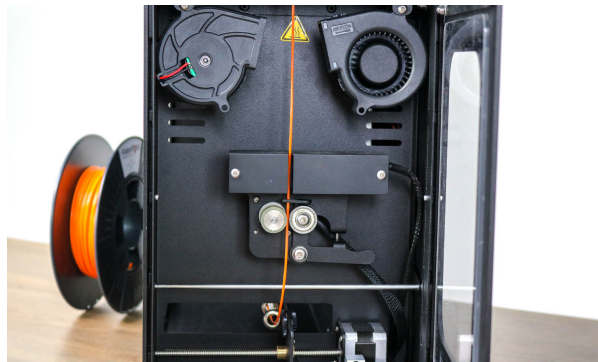


Figura 3.27 – Estructura de salida de filamento 3devo precision 450[84]

La Precision 450 lidera la industria en la calidad de extrusión de materiales de consumo, como PEEK, PETG, PEKK, etc. Puede manejar temperaturas de hasta 450°C. Ofrece velocidades de extrusión más rápidas y un flujo de filamentos constante, y como resultado un diámetro de filamentos más preciso. Incluye una interfaz simple y preajustes para hacerlo accesible a todos. Equipado con bobinado automático, esto previene el tiempo de inactividad durante la impresión.

Dimensiones	Profundidad: 50.6 cm Ancho: 21.6 cm Alto: 44.8 cm
Peso (con caja)	27 Kg
Zonas de calentamiento	4
Temperatura máxima de trabajo	450°C
Materiales compatibles	PLA, ABS, PC, PS, PETG, TPU, TPE, PPS, PVA, Bio PE, NEW PET, PA, PEEK, PC, PS, PEKK, PAEK, PEI, PSU, PES, PTFE, PVD+, and many more
Velocidad de salida	2-15 RPM
Rango diámetro del filamento	0.5 - 3 mm
Diámetro de la boquilla	4 mm
Consumo medio	300-400 W
Consumo máximo	1300 W
Voltaje	110-230 V
Frecuencia	50-60 Hz
Volumen de la tolva	2 litros
Bobinas	1
Diámetro de la bobina	240 mm
Precisión del sensor óptico	43 microns (1.69 mils)

Tabla 3.2 – Especificaciones técnicas extrusora 3devo precision 450[85]

3.11.3. Referencias bibliográficas

- Essyrose Mathew y col. (2019) utilizan una extrusora de filamento 3Devo para la obtención de filamento de poliuretano que se utiliza en la fabricación, mediante impresión 3D, de catéteres para pacientes en tratamiento de diálisis. [68]
- A. Díaz-García y col. (2020) utilizan un dispositivo 3devo NEXT 1.0 ADVANCED para la puesta a punto de un procedimiento que permita el desarrollo de nuevas formulaciones de materiales compuestos como filamentos para impresoras 3D. [69]

3.12. Impresora 3D

3.12.1. Introducción

La reciente difusión de nuevas máquinas de impresión 3D de bajo coste se vio impulsada por la expiración de las patentes de la compañía Stratasys para la tecnología de modelado de deposición fundida (FDM). La rápida expansión actual de esta tecnología en los campos no profesionales es principalmente una consecuencia de la adopción generalizada por el llamado "movimiento de los fabricantes". De hecho, el éxito de las máquinas de FDM, que también son

conocidas como impresoras 3D, se beneficia de los sistemas de código abierto, así como del intercambio de información para apoyar el desarrollo y la optimización de los procesos. Estas características permiten reducir los costes y disponer fácilmente de impresoras y modelos 3D.

El primer sistema basado en la técnica FDM fue inventado por Scott Crump que cofundó Stratasys a finales de los 80. Stratasys proporciona sistemas industriales de FDM que incluyen soluciones mecánicas y electrónicas avanzadas para asegurar la fiabilidad y la productividad. La arquitectura de la máquina comprende una cámara de trabajo caliente en la que un cabezal de extrusión deposita el material extruido en la plataforma del edificio. El cabezal de extrusión suele incluir al menos dos boquillas, una para el material de la pieza y otra para el material de apoyo. El filamento se almacena y se suministra en cartuchos astillados.

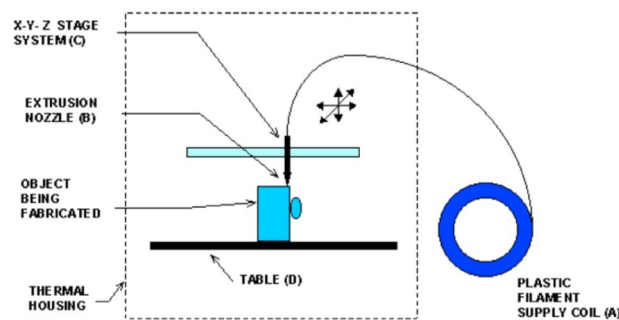


Figura 3.28 – Cabezal de extrusión móvil X-Y-Z basado en FDM[72]

El primer proyecto con este objetivo se inició en 2005 con el nombre de RepRap. Desde entonces, otras imprentas comerciales basadas en el proyecto RepRap fueron llevadas al mercado, por ejemplo, Makerbot, Ultimaker y más recientemente Prusa. La mayoría de estas máquinas de FDM se basan en una estructura cartesiana y en el cabezal de extrusión, que normalmente consta de una sola boquilla que puede calentarse hasta unos 280 °C. El filamento se almacena en carretes y tiene un diámetro estándar de 1,75 mm o 3 mm, mientras que el orificio de la boquilla va de 0,10 mm a 0,70 mm.[70]

Una reciente búsqueda (abril de 2020) de impresoras 3D en plataformas de crowdfunding, como Kickstarter e Indiegogo, enumera más de 200 empresas que promueven las capacidades de impresión 3D en las dos plataformas. En 2014 se compraron 278.000 sistemas de escritorio, mientras que en 2017 se estima que se compraron 528.952, casi duplicando el número en sólo tres años.[71]

En cuanto a la configuración de la máquina, las operaciones de calibración, cambio de material y limpieza de la boquilla y la plataforma de construcción suelen ser manuales en impresoras 3D de bajo costo. El coste de esta nueva generación de sistemas es muy asequible si se compara con una de las máquinas industriales de FDM.[70]

3.12.2. Equipo

La impresión de los nuevos compuestos fue realizada en una impresora 3D Makergal Mendel Max XL V6 de doble extrusor.

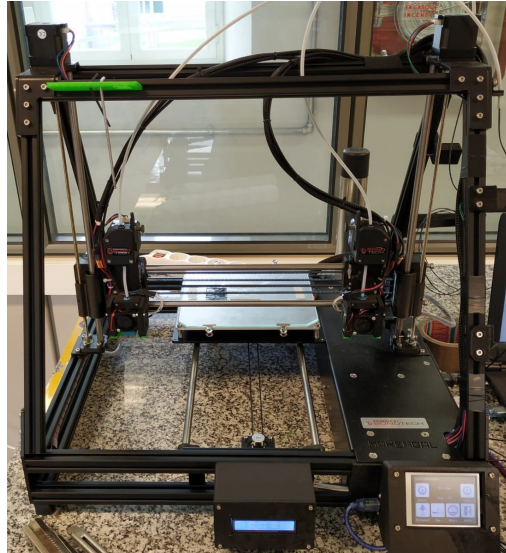


Figura 3.29 – Impresora 3D Makergal Mendel Max XL V6

La impresora 3D Makergal Mendel Max XL V6 presenta las siguientes características [86]:

- Estructura con perfilería de aluminio y chapas cortadas por laser Piezas en PLA.
- Medidas Exteriores 620x450x450 mm.
- Volumen de impresión 380x230x220 mm.
- Impresora doméstica con mayor volumen del mercado Cama Calefactada.
- Más rapidez y menos consumo con conexión a 220 V.
- Auto-nivelación con sensor capacitivo.
- Pantalla LCD - Imprime de forma autónoma.
- Tensores de correa en eje X e Y.
- Resolución máxima en Z = 50 micras Fusor E3D + Bondtech BMG.
- Permite imprimir cualquier tipo de termoplástico (ABS, PLA, Nylon, Policarbonatos, etc).
- Pantalla Táctil con detector de final de filamento y modo recuperación en caída en la línea de corriente.

3.12.3. Referencias bibliográficas

- F.Chana Rodríguez y col. (2018) utilizan una impresora 3D para el tratamiento quirúrgico de fracturas acetabulares. [73]
- Nelson Vargas-Alfredo y col. (2018) utilizan una impresora 3D para la fabricación de objetos, basándose tanto en la modificación de la topografía de la superficie como en la composición química de las piezas. [74]

- Susan Pumacayo-Cárdenas y col. (2020) utilizan la impresión 3D para realizar el primer prototipo cardíaco impreso en modo tridimensional para la rara patología congénita de aorta y vasos supra-aórticos. [75]
- Israel Valverde (2017) aplica impresoras 3D al campo de la cardiología gracias a su potencial para mejorar la comprensión de las cardiopatías congénitas, la planificación de la cirugía y la simulación del intervencionismo en cardiopatía estructural. [76]

4 NORMAS Y REFERENCIAS

4.1. Disposiciones legales y normas aplicadas

ASTM I F2792-12a: Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies. Esta norma recoge los términos, definiciones, nomenclatura y acrónimos frecuentemente utilizados en “additive-manufacturing (AM) technologies”

ISO 10303: también denominada STEP del inglés “Standard for the Exchange of Product model data” tiene por objeto un amplio rango de productos cubriendo el ciclo de vida completo.

UNE-EN ISO 11357-2:2015: Plásticos. Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Parte 2: Determinación de la temperatura de transición vítrea y de la altura del escalón de transición vítrea.

UNE-EN ISO 11357-3:2018: Plásticos. Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Parte 3: Determinación de la temperatura y de la entalpía de fusión y de cristalización.

UNE-ISO 1853:2012: Elastómeros, conductores y antielectrostáticos, vulcanizados o termoplásticos. Medida de la resistividad.

4.2. Bibliografía

- [1] SCHULTE, K.; *Microstructural design and additive manufacturing and characterization of 3D orthogonal short carbon fiber/acrylonitrile-butadiene-styrene preform and composite*, Composites Science and Technology, (2016), 106, 139-148.
- [2] SCHIRMEISTER, C.G., HEES, T., LICHT, E.H., MÜLHAUPT, R.; *3D printing of high density polyethylene by fused filament fabrication*, Additive Manufacturing, (2019), 28, 152-159.
- [3] WANG, H., VAIDYA, K.U.; *Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling*, Composites Part B, (2015), 80, 369-378.
- [4] MUGURUZA BLANCO, A.; *Contribución a las tecnologías de fabricación aditiva para la obtención de piezas multimaterial, combinando la impresión 3D por máscara con la impresión funcional mediante sistemas InkJet*, (2019), Tesis Doctoral, Volumen 1.
- [5] MALÉ-ALEMANY, M.; *EL POTENCIAL DE LA FABRICACIÓN ADITIVA EN LA ARQUITECTURA: Hacia un nuevo paradigma para el diseño y la construcción*, (2015), Tesis Doctoral.
- [6] F.KENNEDY, J., COIMBRA, M.; *Novel biorenewable composite of wood polysaccharide and polylactic acid for three dimensional printing*, Carbohydrate Polymers, (2018), 187, 51-58.
- [7] FREEMAN, B.; *Experimental investigation of mechanical properties of UV-Curable 3D printing materials*, Polymer, (2018), 145, 88-94.

- [8] LEIGH, S.J., BRADLEY, R.J., PURSELL, C.P., BILLSON, D.R., HUTCHINS, D.A.; *A Simple, Low-Cost Conductive Composite Material for 3D Printing of Electronic Sensors*, PLoS ONE, (2012), 7(11):e49365.
- [9] TANIKELLA, N.G., WITTBRODT, B., PEARCE, J.M.; *Tensile strength of commercial polymer materials for fused filament fabrication 3D printing*, Additive Manufacturing, (2017), 15, 40-47.
- [10] EXCONDE, M.K.J.E., CO, J.A.A., MANAPAT, J.Z., MAGDALUYO, E.R., JR.; *Materials Selection of 3D Printing Filament and Utilization of Recycled Polyethylene Terephthalate (PET) in a Redesigned Breadboard*, ScienceDirect, (2019), Procedia CIRP 84, 28-32.
- [11] SCHIRMEISTER, C.G., HEES, T., LICHT, E.H., MÜLHAUPT, R.; *3D printing of high density polyethylene by fused filament fabrication*, Additive Manufacturing, (2019), 28, 152-159.
- [12] FLOWERS, P.F., REYES, C., YE, S., KIM, M.J., WILEY, B.J.; *3D printing electronic components and circuits with conductive thermoplastic filament*, Additive Manufacturing, (2017), 18, 156-163.
- [13] LEON, A.C., RODIER, B.J., BAJAMUNDI, C., ESPERA, A., JR., WEI, P., KWON, J.G., WILLIAMS, J., ILIJASIC, F., ADVINCULA, R.C., PENTZER, E.; *Plastic Metal-Free Electric Motor by 3D Printing of Graphene Polyamide Powder*, ACS Appl. Energy Mater, (2018), 1, 1726-1733.
- [14] RAQUEZ, J.M., HABIBI, Y., MURARIU, M., DUBOIS, P.; *Poly lactide (PLA)-based nanocomposites*, Progress in Polymer Science, (2013), 38, 1504-1542.
- [15] ZHANG, M., COLBY, R.H., MILNER, S.T., CHUNG, T.C.M.; *Synthesis and Characterization of Maleic Anhydride Grafted Polypropylene with a Well-Defined Molecular Structure*, Macromolecules, (2013), 16, 4313-4323.
- [16] LIN, T.A., LIN, J.H., BAO, L.; *Polypropylene/thermoplastic polyurethane blends: mechanical characterizations, recyclability and sustainable development of thermoplastic materials*, Journal of Materials Research and Technology, (2020), 9(3), 5304 - 5312.
- [17] VIEIRA RAMOS, F.J.H.T., MORAIS REIS, R.H., GRAFOVA, I., GRAFOV, A., NEVES MONTEIRO, S.; *Eco-friendly recycled polypropylene matrix composites incorporated with geopolymer concrete waste particles*, Journal of Materials Research and Technology, (2020), 9(3), 3084-3090.
- [18] ZHU, S., CHEN, J., ZUO, Y., LI, H., CAO, Y.; *Montmorillonite/polypropylene nanocomposites: Mechanical properties, crystallization and rheological behaviors*, Applied Clay Science, (2011), 52, 171-178.
- [19] ETCHEVERRY, M., LUJÁN FERREIRA, M., CAPIATI, N., BARBOSA, S.; *Chemical anchorage of polypropylene onto glass fibers: Effect on adhesion and mechanical properties of their composites*, International Journal of Adhesion and Adhesives, (2013), 43, 26-31.

- [20] CHEN, J., LIU, T., YUAN, W.K., ZHAO, L.; *Solubility and diffusivity of CO₂ in polypropylene/micro-calcium carbonate composites*, The Journal of Supercritical Fluids, (2013), 77, 33-43.
- [21] AHMED, K., RAZA, N.Z., HABIB, F., AIJAZ, M., AFRIDI, M.H.; *An investigation on the influence of filler loading and compatibilizer on the properties of polypropylene/marble sludge composites*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, (2013), 19, 1805-1810.
- [22] ZHAI, W., WANG, Y., DENG, Y.D., GAO, H., LIN, Z., LI, M.; *Recycling of asbestos tailings used as reinforcing fillers in polypropylene based composites*, Journal of Hazardous Materials, (2014), 270, 137-143.
- [23] PEDRAZZOLI, D., PEGORETTI, A.; *Expanded graphite nanoplatelets as coupling agents in glass fiber reinforced polypropylene composites*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2014), 66, 25-34.
- [24] SHAH, A.R., LEE, D.W., WANG, Y.Q., WASY, A., HAM, K.C., JAYARAMAN, K., KIM, B.S., SONG, J.I.; *Effect of concentration of ATH on mechanical properties of polypropylene/aluminium trihydrate (PP/ATH) composite*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, (2014), 24, s81-s89.
- [25] RAQUEZ, J.M., HABIBI, Y., MURARIU, M., DUBOIS, P.; *Poly(lactide (PLA))-based nanocomposites*, Progress in Polymer Science, (2013), 38, 1504-1542.
- [26] ARBOLEDA CLEMENTE, L.; *Nanocompuestos conductores basados en nanotubos de carbono y poliamidas: Estudio de sus propiedades eléctricas, reológicas y su morfología*, (2017), Tesis Doctoral.
- [27] BOUZA PADÍN, R.; *DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES COMPUESTOS POLIPROPILENO Y MADERA: ESTUDIO DEL VINILTRIMETOXISILANO COMO AGENTE DE ACOPLAMIENTO*, (2008), Tesis Doctoral.
- [28] ATEŞ, B., KOYTEPE, S., ULU, A., GURSES, C., KUMAR THAKUR, V.; *Chemistry, Structures, and Advanced Applications of Nanocomposites from Biorenewable Resources*, Chemical Reviews, (2020).
- [29] HOU, Z., WANG, K., ZHANG, Q., YANG, C., CHEN, D., DU, R., FU, Q.; *Structural orientation and tensile behavior in the extrusion-stretched sheets of polypropylene/multi-walled carbon nanotubes' composite*, Polymer, (2008), 49, 3582-3589.
- [30] WANG, Z., FAN, X., WANG, K., DENG, H., CHEN, F., FU, Q.; *Fabrication of polypropylene/carbon nanotubes composites via a sequential process of (rotating solid-state mixing)-plus-(melt extrusion)*, Composites Science and Technology, (2011), 71, 1397-1403.

- [31] ALEKSEEV, A.V., YESIKOV, M.A., STREKALOV, V.V., MALI, V.I., KHASIN, A.A., PREDTECHENSKY, M.R.; *Effect of single wall carbon nanotubes on strength properties of aluminum composite produced by spark plasma sintering and extrusion*, Materials Science and Engineering: A, (2020), 793, 139746.
- [32] BARCZEWSKI, M., LEWANDOWSKI, K., RYBARCZYK, D., KLOZIŃSKI, A.; *Rheological and single screw extrusion processability studies of isotactic polypropylene composites filled with basalt powder*, Polymer Testing, (2020), 91, 106768.
- [33] LASANTA CARRASCO, M.I.; *ESTUDIO DE ADICIONES DE BISMUTO EN ALEACIONES ZINC-ALUMINIO*, (2013), Tesis Doctoral.
- [34] KANAGARAJ, S., VARANDA, F., ZHIL'TSOVA, T., OLIVEIRA, M., SIMÕES, J.; *Mechanical properties of high density polyethylene/carbon nanotube composites*, Composites Science and Technology, (2007), 67, 3071-3077.
- [35] LOPES, P., HATTUM, F., PEREIRA, C., NÓVOA, P., FORERO, S., HEPP, F., PAMBAGUIAN, L.; *High CNT content composites with CNT Buckypaper and epoxy resin matrix: Impregnation behaviour composite production and characterization*, Composite Structures, (2010), 92, 1291-1298.
- [36] SANCHEZ, M., LAGARON, J., HOA, S.; *Effect of addition of carbon nanofibers and carbon nanotubes on properties of thermoplastic biopolymers*, Composites Science and Technology, (2010), 70, 1095-1105.
- [37] LIZHU, Y., HAIYAN, L., XINGJIAN, X., JING, Z., NANA, W., HONGWEN, Y.; *Electrokinetic remediation of heavy metals contaminated kaolin by a CNT-covered polyethylene terephthalate yarn cathode*, Electrochimica Acta, (2016), 213, 140-147.
- [38] LEMES, A., MONTANHEIRO, T., SILVA, A., DURÁN, N.; *PHBV/MWCNT Films: Hydrophobicity, Thermal and Mechanical Properties as a Function of MWCNT Concentration*, Journal of Composites Science, (2019), 3, 12.
- [39] RASANA, N., JAYANARAYANAN, K., DEERAJ, B.D.S., JOSEPH, K.; *The thermal degradation and dynamic mechanical properties modeling of MWCNT/glass fiber multiscale filler reinforced polypropylene composites*, Composites Science and Technology, (2019), 169, 249-259.
- [40] TAN, L.J., ZHU, W., ZHOU, K.; *Development of organically modified montmorillonite/polypropylene composite powders for selective laser sintering*, Powder Technology, (2020), 369, 25-37.
- [41] ZHOU, J., CHENG, J., ZHANG, C., WU, D., LIU, C., CAO, Z.; *Controllable Black or White laser patterning of polypropylene induced by carbon nanotubes*, Materials Today Communications, (2020), 24, 100978.

- [42] LLORENTE UCETA, M.A., HORTA ZUBIAGA, A.; *Técnicas de caracterización de polímeros*, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, (1991), 261-271.
- [43] KODJIE, S., LINGYU, L., BING, L., WENWEN, C., LI, C., KEATING, M.; *Morphology and Crystallization Behavior of HDPE/CNT Nanocomposite*, Journal of Macromolecular Science, Part B, (2006), 45, 231-245.
- [44] KANAGARAJ, S., VARANDA, F., ZHIL'TSOVA, T., OLIVEIRA, M., SIMÕES, J.; *Mechanical properties of high density polyethylene/carbon nanotube composites*, Composites Science and Technology, (2007), 67, 3071-3077.
- [45] GUI-FANG, S., XUE, G., WEN-PING, C., LONG, C., MEI-FANG, Z.; *Effect of multi-walled carbon nanotubes on crystallization behavior of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)*, Colloid and Polymer Science, (2011), 289, 1005-1014.
- [46] XIAOMEI, S., BINBO, J., JINGDAI, W., YONGRONG, Y.; *Influence of wall number and surface functionalization of carbon nanotubes on their antioxidant behavior in high density polyethylene*, Carbon, (2012), 50, 1005-1013.
- [47] MONTANHEIRO, T., CRISTÓVAN, F., BARROS, J., BATISTA, D., DURÁN, N., LEMES, A.; *Effect of MWCNT functionalization on thermal and electrical properties of PHBV/MWCNT nanocomposites*, Journal of Materials Research, (2015), 30, 55-65.
- [48] JOO, S.J., YU, M.H., KIM, W.S., KIM, H.S.; *Damage detection and self-healing of carbon fiber polypropylene (CFPP)/carbon nanotube (CNT) nano-composite via addressable conducting network*, Composites Science and Technology, (2018), 167, 62-70.
- [49] ZHAO, J., WANG, G., WANG, C., PARK, C.B.; *Ultra-lightweight, super thermal-insulation and strong PP/CNT microcellular foams*, Composites Science and Technology, (2020), 191, 108084.
- [50] AL-SALEH, M.H., SUNDARARAJ, U. *Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites*, Carbon, (2009), 47, 1738-1746.
- [51] KIM, J.Y., KIM, T.W., LEE, J.H., KWON, S.J., JUNG, W.G., JU, S.H.; *Highly Conductive and Transparent Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):p-Toluene Sulfonate Films as a Flexible Organic Electrode*, Japanese Journal of Applied Physics, (2009), 48(9).
- [52] WAKAMATSU, N., TAKAMORI, H., FUJIGAYA, T., NAKASHIMA, N.; *Self-Organized Single-Walled Carbon Nanotube Conducting Thin Films with Honeycomb Structures on Flexible Plastic Films*, Advanced Functional Materials, (2009), 19(2), 311-316.
- [53] LIU, Q., ISHIBASHI, A., FUJIGAYA, T., MIMURA, K., GOTOU, T., UERA, K., NAKASHIMA, N.; *Formation of self-organized graphene honeycomb films on substrates*, Carbon, (2011), 49, 3424-3429.

- [54] YING D.L., KIM, J.E., CHOI, H.J.; *Core-Shell Structured Monodisperse Poly (3,4-Ethylenedioxythiophene) Poly (Styrenesulfonic Acid) Coated Polystyrene Microspheres and Their Electrorheological Response*, *Macromolecular Rapid Communications*, (2011), 32(12), 881-886.
- [55] YABUKI, A., ARRIFFIN, N., YANASE, M.; *Low-temperature synthesis of copper conductive film by thermal decomposition of copper-amine complexes*, *Thin Solid Films*, (2011), 519, 6530-6533.
- [56] NONOGUCHI, Y., OHASHI, K., KANAZAWA, R., ASHIBA, K., HATA, K., NAKAGAWA, T., ADACHI, C., TANASE, M., KAWAI, T.; *Systematic Conversion of Single Walled Carbon Nanotubes into n-type Thermoelectric Materials by Molecular Dopants*, *Scientific Reports*, (2013), 3, 3344.
- [57] LIU, B.T., KUO, H.L.; *Graphene/silver nanowire sandwich structures for transparent conductive films*, *Carbon*, (2013), 63, 390-396.
- [58] AL-SALEH, M.H., SAADEH, W.H.; *Hybrids of conductive polymer nanocomposites*, *Materials and Design*, (2013), 52, 1071-1076.
- [59] HONG, M.S., CHOI, W.K, AN, K.H., KANG, S.J., PARK, S.J., LEE, Y.S., KIM, B.J.; *Electromagnetic interference shielding behaviors of carbon fibers-reinforced polypropylene matrix composites: II. Effects of filler length control*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, (2014), 20, 3901-3904.
- [60] OKAMOTO, T., HAYASHI, R., OGAWA, Y., HOSONO, A., DOI, M.; *Fabrication of polycrystalline CdTe thin-film solar cells using carbon electrodes with carbon nanotubes*, *Japanese Journal of Applied Physics*, (2015), 54(4S).
- [61] LEE, C.J., SALEHIYAN, R., HAM, D.S., CHO, S.K., LEE, S.J., KIM, K.J., YOO, Y., HYUN, K., LEE, J.H., CHOI, W.J.; *Influence of carbon nanotubes localization and transfer on electrical conductivity in PA66/(PS/PPE)/CNTs nanocomposites*, *Polymer*, (2016), 84, 198-208.
- [62] YABUKI, A., ICHIDA, Y., KANG, S., FATHONA, I.W.; *Nickel film synthesized by the thermal decomposition of nickel-amine complexes*, *Thin Solid Films*, (2017), 642, 169-173.
- [63] KHOERUNNISA, F., HENDRAWAN, H., SONJAYA, Y., HASANAH, R.D.; *Electrically Conductive Nanocomposites Polymer of Poly(Vinyl Alcohol)/Glutaraldehyde/Multiwalled Carbon Nanotubes: Preparation and Characterization*, *Indonesian Journal of Chemistry*, (2018), 18, 383-389.
- [64] BADAQSH, A., LEE, Y.M., L., RHEE, K.Y., PARK, C.W., AN, K.H., KIM, B.J.; *Improvement of thermal, electrical and mechanical properties of composites using a synergistic network of length controlled-CNTs and graphene nanoplatelets*, *Composites Part B: Engineering*, (2019), 175, 1070-1075.

- [65] SHAJARI, S., ARJMAND, M., PAWAR, S.P., SUNDARARAJ, U., SUDAK, L.J.; *Synergistic effect of hybrid stainless steel fiber and carbon nanotube on mechanical properties and electromagnetic interference shielding of polypropylene nanocomposites*, *Composites Part B*, (2019), 165, 662-670.
- [66] DÍAZ-GARCÍA, Á., LAW, J.Y., COTA, A., BELLIDO-CORREA, A., RAMÍREZ-RICO, J., SCHÄFER, R., FRANCO, V.; *Novel procedure for laboratory scale production of composite functional filaments for additive manufacturing*, *Materials Today Communications*, (2020), 24, 101049.
- [67] PAPON, E.A., HAQUE, A., SPEAR, S.K.; *Effects of functionalization and annealing in enhancing the interfacial bonding and mechanical properties of 3D printed fiber-reinforced composites*, *Materials Today Communications*, (2020), 25, 101365.
- [68] MATHEW, E., DOMÍNGUEZ-ROBLES, J., STEWART, S.A., MANCUSO, E., O'DONNELL, K., LARRAÑETA, E., LAMPROU, D.A.; *Fused Deposition Modeling as an Effective Tool for Anti-Infective Dialysis Catheter Fabrication*, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, (2019), 5, 6300-6310.
- [69] DÍAZ-GARCÍA, Á., LAW, J.Y., COTA, A., BELLIDO-CORREA, A., RAMÍREZ-RICO, J., SCHÄFER, R., FRANCO, V.; *Novel procedure for laboratory scale production of composite functional filaments for additive manufacturing*, *Materials Today Communications*, (2020), 101049.
- [70] MINETOLA P., GALATI M.; *A challenge for enhancing the dimensional accuracy of a low-cost 3D printer by means of self-replicated parts*, *Additive Manufacturing*, (2018), 22, 256–264.
- [71] LOPES, A.J., PEREZ, M.A., ESPALIN, D., WICKER, R.B.; *Comparison of ranking models to evaluate desktop 3D printers in a growing market*, *Additive Manufacturing*, (2020), 35, 101291.
- [72] HOFMANN, M.; *3D Printing Gets a Boost and Opportunities with Polymer Materials*, *ACS Macro Lett.*, (2014), 3, 382-386.
- [73] CHANA RODRÍGUEZ, F., PÉREZ MAÑANES, R., NARBONA CÁRCELES, F.J., GIL MARTÍNEZ, P.; *Utilidad de la impresión 3D para el tratamiento quirúrgico de las fracturas acetabulares. Beca proyecto de investigación SECOT 2014*, *Revista Española de Cirugía Ortopédica y Traumatología*, (2018), 62, 231-239.
- [74] VARGAS-ALFREDO, N., REINECKE, H., GALLARDO, A., DEL CAMPO, A., RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, J.; *Fabrication of 3D printed objects with controlled surface chemistry and topography*, *European Polymer Journal*, (2018), 98, 21-27.
- [75] PUMACAYO-CÁRDENAS, S., ARIAS-VELA, G., QUEA-PINTO, E.; *3-Dimensional impression of a rare congenital disease of aortic and supra-aortic vessels*, *Revista Colombiana de Cardiología*, (2020), 27, 122-126.

- [76] VALVERDE, I.; *Three-dimensional Printed Cardiac Models: Applications in the Field of Medical Education, Cardiovascular Surgery, and Structural Heart Interventions*, Revista Española de Cardiología, (2017), 70, 282-291.
- [77] ABDALLA, A., HAMZAH, H.H., KEATTCH, O., COVILL, D., PATEL, B.A.; *Augmentation of conductive pathways in carbon black/PLA 3D-printed electrodes achieved through varying printing parameters*, Electrochimica Acta, (2020), 354, 136618.
- [78] LIGON, S.C., LISKA, R., STAMPFL, J., GURR, M., MÜLHAUPT, R.; *Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing*, Chem. Rev., (2017), 117, 10212-10290.
- [79] DANIEL TAY, Y.W., LI, M.Y., TAN, M.J.; *Effect of printing parameters in 3D concrete printing: Printing region and support structures*, Journal of Materials Processing Technology, (2019), 271, 261-270.
- [80] REDDY, M., VIVEKANANDHAN, S., MISRA, M., BHATIA, S., MOHANTY, A.; *Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities*, Progress in Polymer Science, (2013), 38, 1653-1689.
- [81] MONTAGNA, L., OYAMA, I., MONTANHEIRO, T., LAMPARELLI, R., DA SILVA, A., LEMES, A.; *AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO EM MEIO LÍQUIDO DE NANOCOMPÓSITOS DE PHBV/NTC*, 14º Congresso Brasileiro de Polímeros, (2017), 1-5.
- [82] OYAMA, I., MONTAGNA, L., MONTANHEIRO, T., LEMES, A.; *EVALUATING THE BIODEGRADATION OF POLY(3-HYDROXYBUTYRATE-CO-3-HYDROXYVALERATE)/CARBON NANOTUBE NANOCOMPOSITES IN SOIL*, BCCM-3 – Brazilian Conference on Composite Materials, (2016), 1-8.

4.3. Programas de cálculo

- SIMONYIE, C.; *MICROSOFT. Microsoft Excel[software]*, Versión Excel 2016, [consulta: 2020].
- BRAAN, D.; *ULTIMAKER. Ultimaker Cura[software]*, Versión 4.4, [consulta: 2020].
- ORIGINLAB CORPORATION; *ORIGINLAB. Origin Pro[software]*, Versión 9.0, [consulta: 2020].
- HIRSCHTICK, J.; *SOLIDWORKS. SolidWorks[software]*, Versión 2018, [consulta: 2020].
- KNUTH, D.; *TeX. Texmaker[software]*, Versión 5.0.4 (64-bit), [consulta: 2020].

4.4. Otras referencias

- [83] *3devo releases the Composer and Precision Filament Makers (plus DevoCare)*, 3devo, [2020]. Disponible en: <https://3devo.com/newsroom/3devo-releases-composer-precision-filament-makers-devocare/>

- [84] *Precision 450*, 3devo, [2020]. Disponible en: <https://3devo.com/product/precision-450/#toggle-id-2-closed>
- [85] *PRECISION 450 FILAMENT MAKER*, 3devo, [2020]. Disponible en: <https://s.cdnmpro.com/490505258/content/3DEV0/Precision-450-Specs.pdf>
- [86] *Mendel Max XL V6*, Makergal, [2020]. Disponible en: <https://www.makergal.es/product-page/mendel-max-xl-v6>

5 DEFINICIONES Y ABREVIATURAS

PLA: ácido poliláctico.

PP: polipropileno.

PS: poliestireno.

PE: polietileno.

CNT: nanotubos de Carbono.

DSC: calorimetría diferencial de barrido.

SWCNT: nanotubos de carbono de una sola pared.

MWCNT: nanotubos de carbono de pared múltiple.

TGA: análisis termogravimétrico.

FDM: modelado de deposición fundida.

FFF: fabricación por filamento fundido.

FA: fabricación aditiva.

AM: additive manufacturing, fabricación aditiva.

MFI: (melt flow index) índice de fluidez.

Vext: velocidad de extrusión.

Vvent: velocidad de los ventiladores.

Valim: velocidad de alimentación.

°C: grado celsius.

mm: milímetros.

rpm: revoluciones por minuto

g: gramos.

kg: kilogramos

Nm: newton por metro.

PPis: polipropileno isplen 094 N2M.

PPis_5CNT: polipropileno isplen 094 N2M con concentración del 5 % CNT.

PPis_3CNT polipropileno isplen 094 N2M con concentración del 3 % CNT.

PPis_1CNT polipropileno isplen 094 N2M con concentración del 1 % CNT.

PPm: polipropileno mopen HP501H.

PPm_8CNT: polipropileno mopen HP501H con concentración del 8 % CNT.

PPm_5CNT: polipropileno mopen HP501H con concentración del 5 % CNT.

PPm_3CNT: polipropileno mopen HP501H con concentración del 3 % CNT.

PPm_1CNT: polipropileno mopen HP501H con concentración del 1 % CNT.

PPr: polipropileno reciclado.

PPr_8CNT: polipropileno reciclado con concentración del 8 % CNT.

PPr_5CNT: polipropileno reciclado con concentración del 5 % CNT.

PPr_3CNT: polipropileno reciclado con concentración del 3 % CNT.

PPr_1CNT: polipropileno reciclado con concentración del 1 % CNT.

MC: material carga.

PP_20CNT: polipropileno CNT 2001.

PPmal: polipropileno maleico fusabond MD 511D.

v: velocidad de impresión.

ecb: espesor de capa base.

ec: espesor de capa.

e: espesor de placa.

boq.: boquilla.

6 REQUISITOS DE DISEÑO

6.1. Materiales

El PLA 4043D ha sido suministrado por NatureWorks LLC (Minnesota, Estados Unidos).

El PLA protopasta conductivo ha sido suministrado por ProtoPlant INC (Vancouver, Estados Unidos).

El ISPLEN PP 094 N2M ha sido suministrado por el Centro de Tecnología de Repsol YPF (Madrid, España).

El Moplen HP501H ha sido suministrado por LyondellBasell Industries Holdings (Róterdam, Países Bajos).

El polipropileno maleico fusabond MD 511D (PPmal) ha sido suministrado por DuPont Corporation (Wilmington, Estados Unidos).

El material CNT ha sido suministrado como masterbach combinando los nanotubos con PP en una saturación al 20 % (PP_20CNT) bajo la denominación PLASTICYL PP2001 por Nanocyl (Sambreville, Bélgica).

6.2. Caracterización

Hoy en día, ya se comercializan filamentos de materiales conductores con cargas de materiales derivados del carbono para impresión FDM, con la finalidad de la producción de objetos en el ámbito de la electrónica, como sensores y dispositivos de almacenamiento de energía. De momento estos filamentos conductores comerciales para impresión 3D muestran valores bajos de conductividad. [77]

Por otro lado, distintos autores han relacionado los cambios en valores de parámetros de impresión (velocidad de impresión, temperatura, diámetro de la boquilla, espesor de placa o espesor de capa del material) con modificaciones en los valores de distintas propiedades del producto final obtenido por impresión 3D. [78]

En este sentido, en la figura 6.1 se puede observar la incidencia de la velocidad de impresión y de la velocidad de flujo del material del filamento sobre la calidad del material impreso. [79]

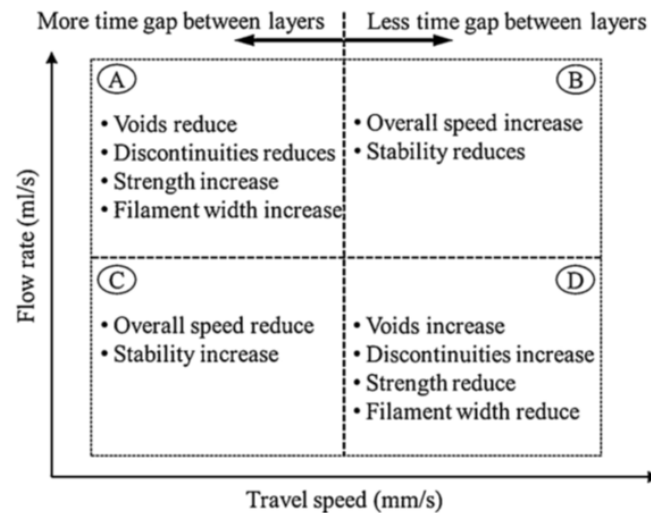


Figura 6.1 – Incidencia de la velocidad en impresión 3D

Por lo tanto, teniendo en cuenta por un lado la relación entre propiedades de los objetos impresos y los valores asignados a los parámetros de impresión, y por otro lado el interés en mejorar los valores de conductividad eléctrica de los objetos impresos en 3D, en este trabajo se estudia si la modificación de algunos de los parámetros de impresión cambia favorablemente los valores de conductividad eléctrica de los objetos obtenidos por impresión 3D, utilizando los filamentos de materiales compuestos conductores desarrollados en este trabajo a partir de matriz de PP y derivados del carbono (nanotubos de carbono).

7 ANÁLISIS DE LAS SOLUCIONES

7.1. Introducción

En esta parte del proyecto se estudia el desarrollo de nuevos composites poliméricos basados en la combinación de PP con CNT y PPr con CNT. El procedimiento general para su desarrollo se puede observar en el diagrama de flujo de la figura 7.1. El análisis de soluciones del proyecto se caracteriza por la selección de materiales, selección e indicación de las formulaciones realizadas y el procesado de los materiales compuestos para la obtención de filamentos.



Figura 7.1 – Etapas de análisis de soluciones del proyecto

7.2. Preparación de muestras

Se van a estudiar materiales compuestos derivados de matriz PPis, PPM y PPr, con diferentes concentraciones de CNT. Se estudiarán con alta concentración (del 8%), con concentración media (del 5%), con concentración media-baja (del 3%) y una última de baja concentración (del 1%).

La composición de las muestras preparadas se indica en la tabla 7.1:

Materiales	PP (%)	PPmal (%)	CNT (%)
PPmal	0	100	0
PPis	100	0	0
PPis_5CNT	95	0	5
PPis_3CNT	97	0	3
PPis_1CNT	99	0	1
PPm	100	0	0
PPm_8CNT	76	16	8
PPm_5CNT	85	10	5
PPm_3CNT	91	6	3
PPm_1CNT	97	2	1
PPr	100	0	0
PPr_8CNT	76	16	8
PPr_5CNT	85	10	5
PPr_3CNT	91	6	3
PPr_1CNT	97	2	1

Tabla 7.1 – Formulaciones

7.2.1. PLA 4043D

Por ser el PLA uno de los materiales comerciales más utilizados en la impresión 3D (FDM), este biopolímero comercial virgen PLA 4043D, del que se dispone en el laboratorio en granza (figura 7.2), se va a procesar y caracterizar.



Figura 7.2 – Granza PLA comercial 4043D

Para obtener el filamento a partir de la granza se utiliza la extrusora Precision 450 filament maker, adaptada y configurada para este tipo de biopolímeros. Para esta muestra se trabaja con los siguientes parámetros de extrusión (tabla 7.2).

Parámetros	Condiciones programadas
Heater 1 (°C)(T ^a boquilla)	170
Heater 2 (°C)	190
Heater 3 (°C)	185
Heater 4 (°C)	170
Vext (rpm)	3,4
Vvent (%)	19
Diámetro filamento (mm)	menor a 1,75

Tabla 7.2 – Parámetros de extrusión de filamento PLA 4043D

No es necesario aplicar modificaciones en los parámetros de extrusión, ya que el filamento es constante y uniforme, apenas muestra rugosidades e imperfecciones. En la figura 7.3, se muestra el filamento listo para impresión FDM.



Figura 7.3 – Filamento PLA 4043D

7.2.2. PLA proto-pasta

Los resultados se compararán con el biopolímero comercial PLA conductor proto-pasta en filamento (figura 7.4), principalmente para la comparación de conductividades con los materiales compuestos a estudiar. Es uno de los pocos materiales conductores que están disponibles comercialmente en filamento para las impresoras FDM.



Figura 7.4 – Filamento comercial PLA conductor proto-pasta

7.2.3. CNTPP 2001

El producto comercial CNTPP 2001 es una masterbatch conductora, basada en polipropileno cargado con 20% de Nanocyl's MWCNTs (NC7000). Debido a su baja viscosidad y alto flujo, este compuesto es ideal para procesos de moldeo por inyección o extrusión. En el laboratorio se dispone de esta masterbatch en forma de granza como se observa en la figura 7.5.



Figura 7.5 – Granza CNTPP 2001

Algunas de las características más destacables de este material son:

- Excelente conductividad eléctrica a baja carga.
- Retención de las principales propiedades mecánicas.
- Facilidad de procesamiento.
- Alta limpieza.

En este proyecto, esta masterbatch será diluida con PPvirgen hasta alcanzar el contenido de CNT deseado para las nuevas formulaciones de materiales compuestos que se van a desarrollar.

Utilizamos estas concentraciones de CNT puesto que, según muestra la hoja de características de la masterbatch CNTPP 2001 (gráfica de la figura 7.6), aplicar más de un 7-8 % de CNT encarece el producto, ya que a partir de esa concentración, la resistividad eléctrica apenas varía. Por lo tanto, la conductividad tampoco.

Esta faceta beneficia económicamente al material compuesto final, ya que el PP es un polímero relativamente barato en comparación con los CNT.

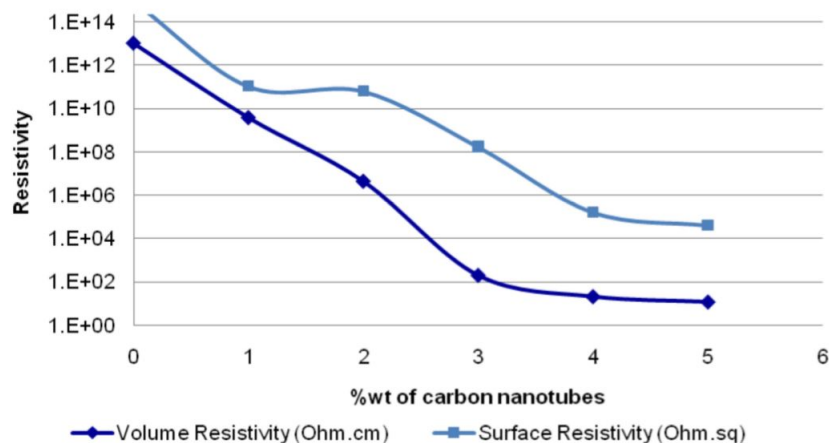


Figura 7.6 – Resistividad eléctrica en función de % CNT

7.2.4. Materiales compuestos a partir de isplen PP 094 N2M y CNT

El homopolímero termoplástico comercial isplen PP 094 N2M, del que se dispone en granza (figura 7.7), se caracteriza y se selecciona por su alta fluidez (MFI=40g/10min; 230°C; 2,16kg) y buena procesabilidad en ámbitos de inyección o extrusión.



Figura 7.7 – Granza isplen PP 094 N2M

Los materiales compuestos se preparan a partir de isplen PP 094 N2M y de la masterbatch CNTPP 2001. Uno con alta concentración de CNT (del 5%), otro de concentración media de CNT (del 3%) y una última de baja concentración de CNT (del 1%). Se obtuvo una cantidad aproximada de 800 g para cada material compuesto, la composición de las muestras preparadas se indica en la tabla 7.3.

Mezclas	PP094(%)	CNT(%)	CNTPP 2001(g)	PP 094 N2M(g)
PPis	100	0	0	800
PPis.5CNT	95	5	200	600
PPis.3CNT	97	3	120	680
PPis.1CNT	99	1	40	760

Tabla 7.3 – Formulaciones materiales compuestos conductores derivados de isplen PP 094 N2M

Se preparan en una extrusora "Brabender bihusillo DSE 20". En la figura 7.8, se visualiza la extrusora. En el proceso de extrusión, por medio de la granceadora que se puede observar en la figura antes indicada, se obtiene granza del material compuesto (figura 7.9), para posteriormente mediante la extrusora de filamento 3devo precisión producir un filamento con un diámetro óptimo compatible con la impresora 3D FDM.



Figura 7.8 – Extrusora bihusillo DSE 20 incluyendo la granceadora



Figura 7.9 – Granza PPis_5CNT

Para el material compuesto de concentración del 5% CNT se indican los valores de los parámetros de extrusión (tabla 7.4), entre los que destaca una muy baja presión de salida del material.

Composite	PPis_5CNT
T ^a 1(°C)	185
T ^a 2(°C)	190
T ^a 3, T ^a 4 y T ^a 5(°C)	185
T ^a 6(boquilla)(°C)	180
Vext(rpm)	10
Valim(rpm)	16
Presión(bar)	2,8-3,4
Torque(Nm)	26-30,8

Tabla 7.4 – Parámetros extrusor bihusillo

Para obtener el filamento a partir de la granza se utiliza la extrusora Precision 450 filament maker (figura 3.26), adaptada y configurada para la obtención de un filamento con un diámetro no superior a 1,75 mm. Para esta muestra se trabaja con los siguientes parámetros de extrusión (tabla 7.5):

Parámetros	Condiciones programadas
Heater 1 (°C)(T ^a boquilla)	185
Heater 2 (°C)	190
Heater 3 (°C)	185
Heater 4 (°C)	185
Vext (rpm)	3
Vvent (%)	8-22
Diámetro filamento (mm)	1,75

Tabla 7.5 – Parámetros de extrusión de filamento PPis_5CNT

A la hora de extruir filamento de PPis_5CNT, aún modificando los parámetros de extrusión, no es posible obtener un filamento constante (figura 7.10). Esto es debido a que el índice de fluidez de la matriz (MFI) es demasiado elevado y por tanto, no apto para extrusión. Además se observa que la mezcla de PPis con CNT no es homogénea y el filamento sale muy rugoso. Por todo ello, se selecciona un nuevo polipropileno, PPM, con menor índice de fluidez y se decide incorporar un compatibilizante, PP injertado con anhídrido maléico en las nuevas formulaciones.



Figura 7.10 – Filamento de PPis_5CNT

7.2.5. Materiales compuestos a partir de mopleen PP HP501H y CNT

El homopolímero comercial mopleen PP HP501H, del que se dispone en granza (figura 7.11), se selecciona por su baja fluidez (MFI=2,1g/10min; 230°C; 2,16kg) y buena procesabili-

dad en ámbitos de inyección o extrusión.



Figura 7.11 – Granza PPm

Los materiales compuestos se preparan a partir de PPm, PPmal (compatibilizante en base a PP injertado con anhídrido maleico) y de PP_20CNTs. Uno con alta concentración de CNT (del 8%), otro de concentración media de CNT (del 5%), otra de concentración media-baja de CNT (del 3%) y una última de baja concentración de CNT (1%). En las mezclas se utiliza un porcentaje mínimo de PPmal (una relación fija 1:2 CNT:PPmal), debido a que este copolímero mejora la compatibilidad entre PPm (material termoplástico con moléculas apolares) y los nanotubos de carbono (material con moléculas polares) y a mayores, al tener un MFI elevado (MFI=22,5g/10min; 190°C; 2,16kg), presenta una viscosidad menor en el material compuesto, facilitando la extrusión del filamento.

Partiendo de la obtención aproximada de 800g para cada material compuesto, la composición de las muestras preparadas se indica en la tabla 7.6.

Mezclas	PPm (%)	CNT (%)	PPmal (%)	CNTPP 2001(g)	PPmal(g)	PPm(g)
PPm	100	0	0	0	0	800
PPis_8CNT	92	8	16	320	128	352
PPis_5CNT	95	5	10	200	80	520
PPis_3CNT	97	3	6	120	48	632
PPis_1CNT	99	1	2	40	16	744

Tabla 7.6 – Formulaciones materiales compuestos conductores derivados de PPm

Las masterbatch se preparan en una extrusora "Brabender bihusillo DSE 20", que proporciona el filamento del material compuesto seleccionado sin diámetro específico. Como se visualiza en la figura 7.8, se grancea el filamento, obteniendo de esta forma granza de los materiales compuestos a estudiar (figura 7.12, figura 7.13, figura 7.14 y figura 7.15).



Figura 7.12 – Granza PPm_8CNT



Figura 7.13 – Granza PPm_5CNT



Figura 7.14 – Granza PPm_3CNT



Figura 7.15 – Granza PPm_1CNT

En la extrusión de los materiales compuestos a estudiar, se observa que algunos parámetros de extrusión cambian con la formulación (tabla 7.7).

Composite	PPm_8CNT	PPm_5CNT	PPm_3CNT	PPm_1CNT
T ^a 1(°C)	190	190	190	190
T ^a 2(°C)	195	195	195	195
T ^a 3, T ^a 4 y T ^a 5(°C)	195	195	195	195
T ^a 6(boquilla)(°C)	190	190	190	190
Vext(rpm)	36	30	30	35
Valim(rpm)	26	20	22	25
Presión(bar)	12-13,5	7,8-8,7	6,8-7,7	5,6-6,3
Torque(Nm)	27-32	27,1-29,5	26-30	25-28,5

Tabla 7.7 – Parámetros de extrusión de los composites derivados de PPm

Para obtener el filamento a partir de la granza, se utiliza la extrusora Precision 450 filament maker (figura 3.26), adaptada y configurada para la obtención de un filamento con un diámetro no superior a 1,75 mm. Para los distintos materiales compuestos derivados de PPm se trabaja con los parámetros de extrusión fijados en la siguiente tabla (tabla 7.8).

Parámetros	PPm	PPm_8CNT	PPm_5CNT	PPm_3CNT	PPm_1CNT
Heater 1 (°C)(Tª boquilla)	191	200	190	195	194
Heater 2 (°C)	192	192	190	191	191
Heater 3 (°C)	192	192	190	191	191
Heater 4 (°C)	190	196	188	194	194
Vext (rpm)	4,5	4,2	2,8	3	4
Vvent (%)	15	19	9	9	20
Diámetro filamento (mm)	< 1,75	< 1,75	< 1,75	< 1,75	< 1,75

Tabla 7.8 – Parámetros de extrusión de filamento derivados de PPm

En la figura 7.16, se muestra el filamento listo para impresión 3D obtenido de la matriz PP mopen HP501H, junto a los filamentos de los materiales compuestos estudiados (figura 7.17, 7.18, 7.19 y 7.20).



Figura 7.16 – Filamento PPm



Figura 7.17 – Filamento PPm_8CNT



Figura 7.18 – Filamento PPm_5CNT



Figura 7.19 – Filamento PPm_3CNT



Figura 7.20 – Filamento PPm_1CNT

7.2.6. Materiales compuestos a partir de PP reciclado y CNT

El polímero PP reciclado, del que se dispone en granza (figura 7.21), se caracteriza por un MFI medio (MFI=12.63g/10min; 230°C; 2,16kg)), buena procesabilidad en ámbitos de inyección o extrusión.



Figura 7.21 – Granza PPr

Los materiales compuestos se preparan a partir de PPr, PPmal y PP_20CNT. Uno con alta concentración de CNT (del 8%), otro de concentración media de CNT (del 5%), otra de concentración baja-media de CNT (del 3%) y una última de baja concentración de CNT (1%). Al igual que con los materiales compuestos de PPM, se utiliza en las mezclas un porcentaje mínimo de PPmal, debido a que este copolímero mejora la compatibilidad entre PPr y los nanotubos de carbono.

Partiendo de la obtención aproximada de 700g para cada material compuesto, la composición de las muestras preparadas se indica en la tabla 7.9.

Mezclas	PPr(%)	CNT(%)	PPmal(%)	CNTPP 2001(g)	PPmal(g)	PPr(g)
PPr	100	0	0	0	0	700
PPr_8CNT	92	8	16	280	112	308
PPr_5CNT	95	5	10	175	70	455
PPr_3CNT	97	3	6	105	42	553
PPr_1CNT	99	1	2	35	14	651

Tabla 7.9 – Formulaciones materiales compuestos conductores derivados de PPr

Se preparan en una extrusora "Brabender bihusillo DSE 20". Como se observa en la figura 7.8, se obtiene granza de los materiales compuestos a estudiar (figura 7.22, figura 7.23, figura 7.24 y figura 7.25).



Figura 7.22 – Granza PPr_8CNT



Figura 7.23 – Granza PPr_5CNT



Figura 7.24 – Granza PPr_3CNT



Figura 7.25 – Granza PPr_1CNT

En la extrusión de los materiales compuestos a estudiar, se observa que algunos parámetros de extrusión varían en función de la concentración de CNT (tabla 7.10). En el caso del material compuesto PPr_5CNT, se vuelve a extruir, a causa de un torque y una presión de salida demasiado exigua, lo que hace que el mezclado de los CNTs y el PPr sea poco eficiente con un único ciclo de extrusión.

Composite	PPr_8CNT	PPr_5CNT	PPr_5CNT(2ªextrusión)	PPr_3CNT	PPr_1CNT
Tª1(°C)	187	190	187	180	176
Tª2(°C)	192	195	186	185	181
Tª3,Tª4 y Tª5(°C)	192	195	186	185	181
Tª6(boquilla)(°C)	187	190	186	180	176
Vext(rpm)	38	35	33	38	38
Valim(rpm)	30	26	36	30	31
Presión(bar)	5,4-6,3	2,3-2,5	4,4-4,7	1,4-2,1	0,6-1,4
Torque(Nm)	19,5-23	10,9-12,1	25,3-28,2	12-13,2	11,3-12,4

Tabla 7.10 – Parámetros de extrusión de los composites derivados de PPr

Para obtener el filamento a partir de la granza se utiliza la extrusora Precision 450 filament maker (figura 3.26). Para los distintos materiales compuestos derivados de PPr se trabaja con los parámetros de extrusión fijados en la siguiente tabla (tabla 7.11).

Parámetros	PPr_8CNTs	PPr_5CNTs	PPr_3CNTs	PPr_1CNTs
Heater 1 (°C)(Tª boquilla)	191	187	187	187
Heater 2 (°C)	190	189	189	188
Heater 3 (°C)	190	189	189	188
Heater 4 (°C)	191	191	190	190
Vext (rpm)	4	4,5	3,5	4,3
Vvent (%)	18	17	14	20
Diámetro filamento (mm)	< 1,75	< 1,75	< 1,75	< 1,75

Tabla 7.11 – Parámetros de extrusión de filamento derivados de PPr

En las figuras 7.26, 7.27, 7.28 y 7.29 se muestran los filamentos listo para impresión 3D, obtenidos de la matriz PPr.



Figura 7.26 – Filamento PPr_8CNT



Figura 7.27 – Filamento PPr_5CNT



Figura 7.28 – Filamento PPr_3CNT



Figura 7.29 – Filamento PPr_1CNT

7.2.7. Conclusiones

- El PPr con una fluidez adecuada para la extrusión facilitó la obtención de filamento.
- Se observó una mayor dificultad con el PPr que con el PPM a la hora de obtener unos diámetros estables del filamento, debido a que PPr tiene una alta fluidez y no es tan adecuado para la extrusión del filamento como el PPM.

8 RESULTADOS FINALES

8.1. Introducción

La finalidad de este apartado del proyecto es la caracterización de las propiedades térmicas de los materiales compuestos desarrollados y el estudio de la conductividad de los nuevos filamentos de materiales compuestos, en base a las diversas variaciones de los parámetros de impresión FDM. El procedimiento general para su desarrollo se puede observar en el diagrama de flujo de la figura 8.1.



Figura 8.1 – Etapas de análisis de resultados del proyecto

8.2. Análisis de propiedades térmicas

8.2.1. Análisis termogravimétrico TGA

La estabilidad térmica de los materiales fue evaluada usando un analizador termogravimétrico de Perkin Elmer, el TGA 4000 (USA) en un rango de temperaturas entre 50°C y 700°C con un ratio de calentamiento de 10°C/min bajo una atmósfera inerte de nitrógeno.

La temperatura inicial, $T_{initial}$ de los ensayos es definida como la temperatura a la que los materiales comienzan a perder masa y la temperatura de onset, T_{onset} se calcula extendiendo la porción de pre-degradación de la curva hasta el punto de intercepción con una línea dibujada como una tangente a la porción más empinada de la curva de masa, lo que ocurre durante la degradación.

La temperatura T_{onset} y el residuo a 600°C están incluidas en las Tablas 8.1, 8.2 y 8.3 para los materiales estudiados PLA 4043D-PLA proto pasta, PPM-CNTs y PPr-CNTs.

8.2.1.1. PLA-PLA proto pasta

En las curvas de la figura 8.2 y la tabla 8.1 se observa que para el PLA 4043D y el PLA protopasta, la pérdida de masa comienza a las temperaturas 324,74°C y 332,56°C respectivamente. La curva del PLA indica que a partir de 390°C el residuo de masa es nulo, mientras que la curva de PLA PROTO PASTA muestra un residuo después del calentamiento de entorno al 30% a 400°C y alrededor del 20% a partir de 500°C.

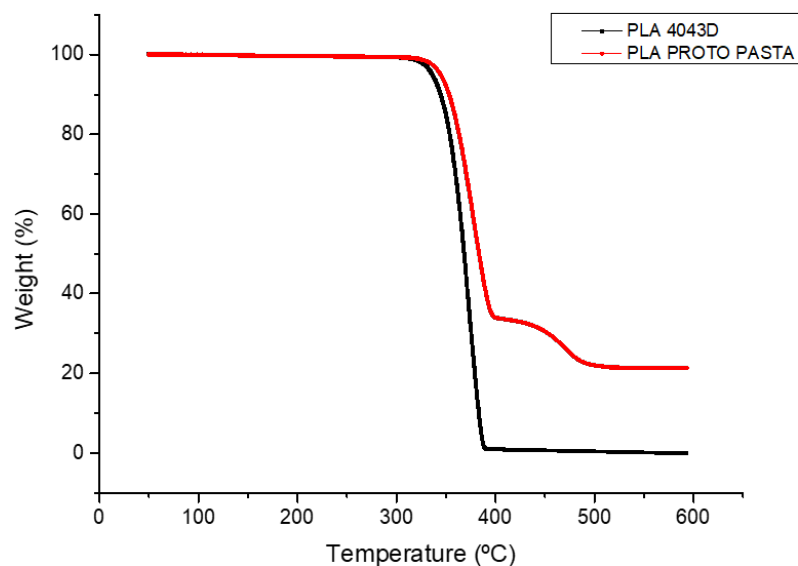


Figura 8.2 – Gráfica TGA de PLA

Material compuesto	Tª Onset PLA (°C)	Tª Onset MC (°C)	Residuo a 600°C
PLA 4043 D	324,74		0,11
PLA proto pasta	332,56	402,44	21,27

Tabla 8.1 – Valores obtenidos de la TGA, PLA

8.2.1.2. PPm-CNTs

En la figura 8.3 y la tabla 8.2 se recogen los valores de de los parámetros que indican la estabilidad térmica de los materiales virgen y compuestos de PPm y CNT. En los materiales virgen, la pérdida de masa significativa comienza a 382,57°C (PPm) y 370,76°C (PPmal), mientras que en la serie de materiales compuestos se retrasa a valores desde 413,56°C para el material compuesto con 1 % de CNT y de 431,57°C para el material compuesto con un 8 % de CNT, que presenta un valor muy próximo al PP_20CNT.

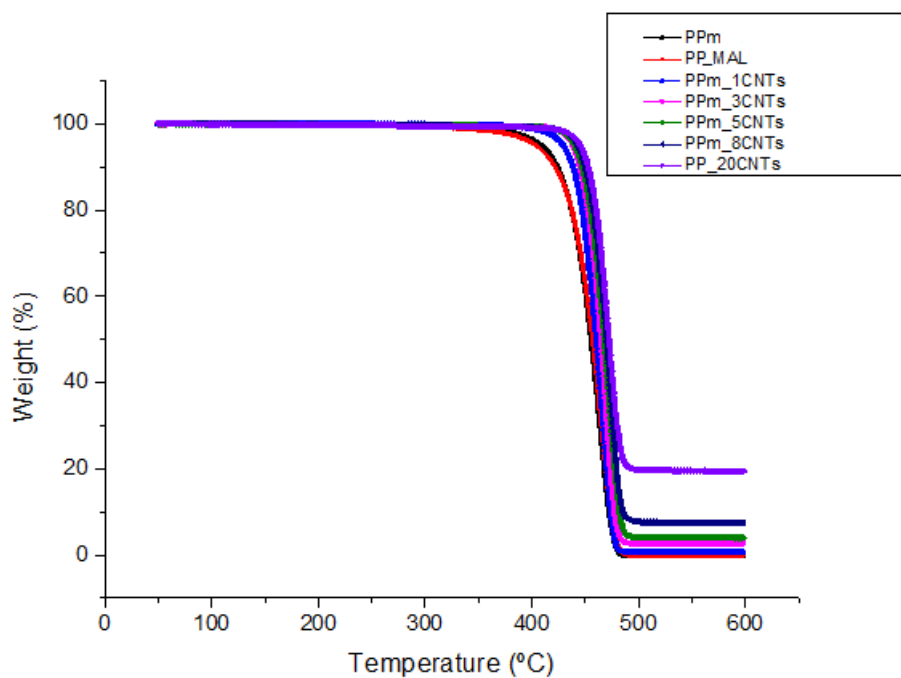


Figura 8.3 – Gráfica TGA de materiales compuestos derivados de PPm

A temperaturas superiores a 480°C se observa un aumento del residuo sólido al aumentar la cantidad de CNT en el material compuesto, los valores de residuo sólido se aproximan a los % de CNT en las muestras de materiales compuestos de 1, 3, 5 y 8 %; y 20 % para el PP_20CNT.

Material compuesto	Tª Onset PP (°C)	Residuo a 600°C
PPm	382,57	0,31
PPmal	370,76	0,17
PP_20CNT	433,96	19,44
PPm_8CNT	431,57	7,43
PPm_5CNT	429,53	4,44
PPm_3CNT	428,62	2,72
PPm_1CNT	413,56	0,66

Tabla 8.2 – Valores obtenidos de la TGA, PPm

8.2.1.3. PPr-CNTs

En la figura 8.4 y la tabla 8.3 se recogen las curvas de los materiales virgen y compuestos de PPr y CNTs. En los materiales virgen la pérdida de masa significativa comienza a 390,58°C (PPr) y 370,76°C (PPmal), observando primero la degradación del PP maléico y después la del PP reciclado.

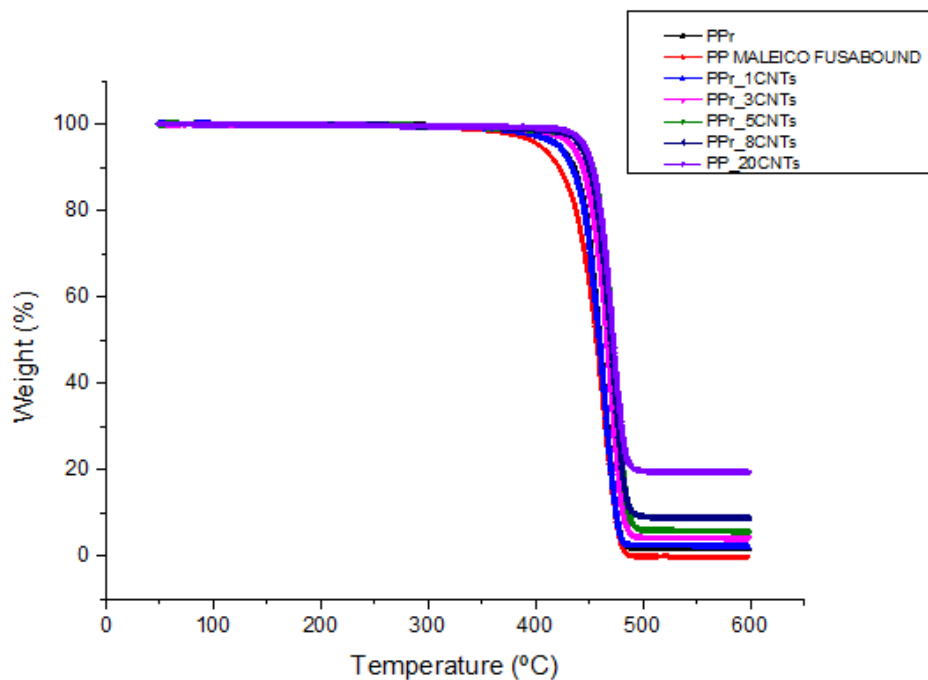


Figura 8.4 – Gráfica TGA de materiales compuestos derivados de PPr

En la serie de materiales compuestos, para la muestra de 1 % de CNT, el valor de temperatura de degradación prácticamente coincide con el de PP reciclado. En cambio, para el 3, 5 y 8 % se desplaza ligeramente hasta un valor máximo de 423,93°C para el material compuesto con un 8 % de CNT, que presenta un valor más próximo al de la muestra con 20 % de CNT (433,96°C).

A temperaturas superiores a 480°C se observa un aumento del residuo sólido al aumentar la cantidad de CNT en el material compuesto, coincidiendo con los % de CNT en las muestras

de materiales compuestos 1, 3, 5 y 8 %; y 20 % para el PP_20CNT. Para la muestra de PPr se observa un residuo sólido equivalente al de muestra con 1 % de CNT.

Material compuesto	Tª Onset PP (°C)	Residuo a 600°C
PPr	390,58	1,69
PPmal	370,76	0,17
PP_20CNTS	433,96	19,44
PPr_8CNT	423,93	8,78
PPr_5CNT	421,79	5,78
PPr_3CNT	412,99	4,23
PPr_1CNT	386,73	2,22

Tabla 8.3 – Valores obtenidos de la TGA, PPr

8.2.1.4. Conclusiones

- Los resultados obtenidos indican que el PLA protopasta tiene un residuo sólido del 20 %, indicando un 20 % de cargas. Mientras que en los materiales compuestos de PPr y PPr desarrollados, la carga presentada es inferior, encontrándose en el rango del 1 al 8 %, coincidiendo aproximadamente con la cantidad de CNT añadida.
- Aunque la temperatura de degradación del PPr es inferior a la del PPr, las temperaturas de degradación de los materiales compuestos de PPr presentan valores menores que las de los materiales compuestos con PPr.

8.2.2. DSC

Se realizaron dos ensayos DSC por muestra, obteniendo como resultado el promedio de ambos. El tipo de crisol utilizado fueron cápsulas de aluminio, y el ensayo se realizó en atmósfera inerte de N_2 . Se utilizó un patrón de Indio certificado para calibrar la temperatura y la entalpía del DSC.

Las muestras fueron ensayadas siguiendo el siguiente programa:

- Calentamiento de 0°C a 200°C a 10°C/min. Este primer barrido se hace para borrar la historia térmica del material.
- Mantener 5 min. a 200°C.
- Enfriamiento desde 200°C a 0°C a 10°C/min, para estudiar el estado cristalino de la muestra.
- Calentamiento desde 0°C hasta 200°C a 10°C/min.

A partir de los ensayos térmicos se obtuvieron los datos de los siguientes parámetros:

- Temperatura de cristalización (T_c): temperatura del pico de cristalización, en °C.

- Temperatura de fusión (T_m): temperatura del pico de fusión, en °C.
- Entalpía de cristalización (ΔH_c): entalpía de cristalización, en J/g.
- Entalpía de fusión (ΔH_m): entalpía del pico de fusión, en J/g.
- Grado de cristalinidad, X(%): porcentaje de estado cristalino del material.

$$X = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100\%}} \cdot 100$$

- $\Delta H_{100\%}$: entalpía de fusión del polímero 100% cristalino. En el caso del PP es 207 J/g.

Las muestras fueron sometidas a un doble barrido desde temperatura ambiente hasta 200°C, con un enfriamiento a velocidad controlada entre ambos, como se explicó previamente. El objetivo fue determinar en el primer barrido, el comportamiento térmico del material después de su procesado. Además, el primer barrido borra la historia térmica del material y permite poder comparar el comportamiento térmico de los materiales bajo las mismas condiciones de enfriamiento.

8.2.2.1. PLA-PLA proto pasta

El análisis térmico del material PLA protopasta muestra el comportamiento típico de un PLA. En el primer barrido se observa la temperatura de transición vítrea (T_g) así como un pico de cristalización, seguido del pico de fusión (figura 8.5).

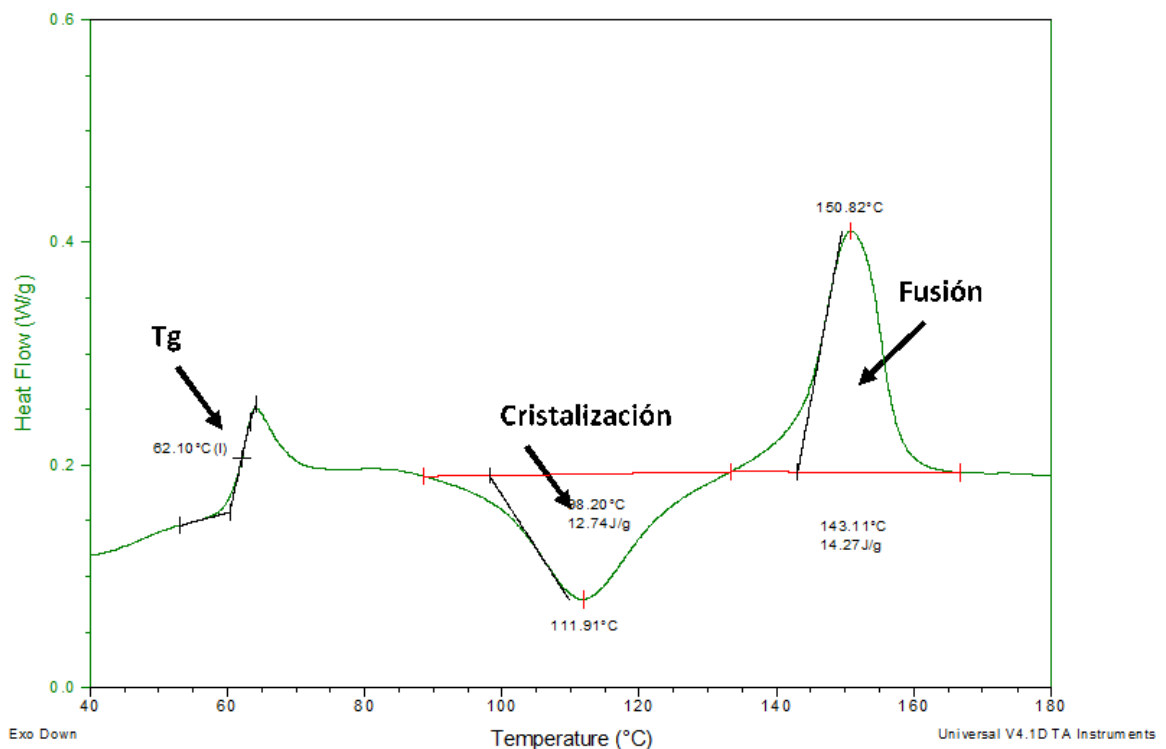


Figura 8.5 – 1º calentamiento termograma DSC PLA protopasta y PLA 4043D

En el segundo calentamiento, el termograma del PLA conductor sólo muestra su temperatura de transición vítrea y un pequeño pico endotérmico debido a la fusión del material. Comparando los datos térmicos en el segundo barrido de calentamiento, el PLA 4040 D y el PLA conductor (protopasta) muestran una temperatura de transición vítrea (T_g) en torno a 62-63°C y un pequeño pico de fusión a una temperatura T_m alrededor de 150°C, muy similar en ambos casos (figura 8.6).

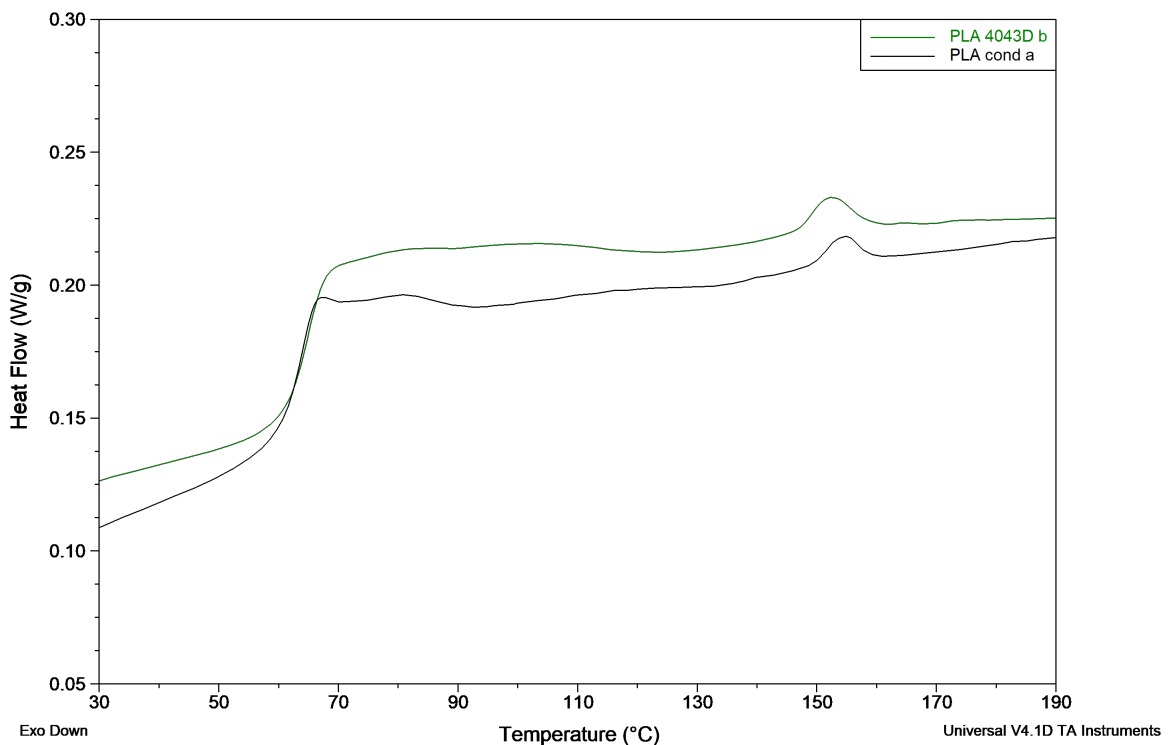


Figura 8.6 – 2ºcalentamiento termograma DSC PLA protopasta y PLA 4043D

8.2.2.2. PPis-PPm

Los compuestos conductores basados en nanotubos de carbono en matriz de PP tienen termogramas similares a la matriz de polipropileno virgen. Como ejemplo se muestra los termogramas del isplen PP 094 N2M. En el primer y segundo calentamiento aparece un pico de fusión endotérmico, mientras que en el barrido de enfriamiento se muestra el pico de cristalización del material (figura 8.7).

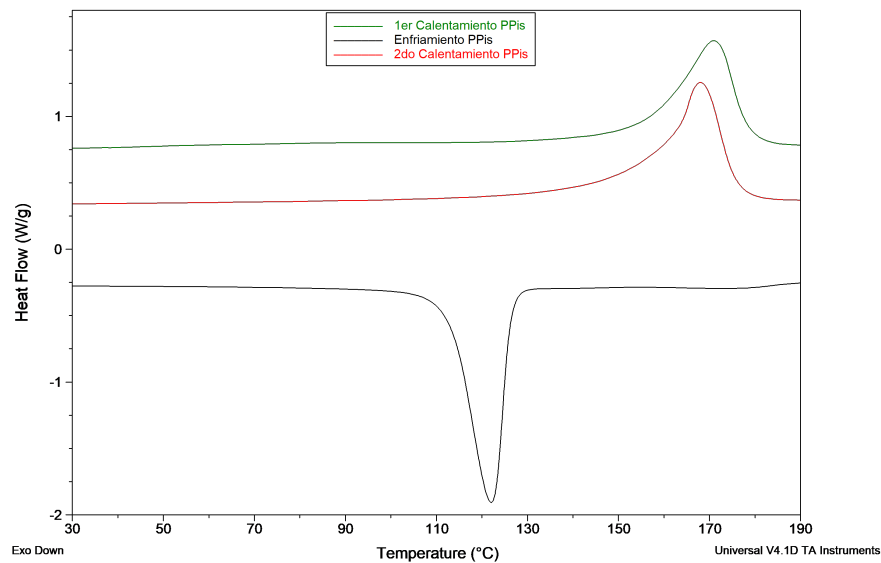


Figura 8.7 – Termograma DSC PPis

Los datos de los parámetros térmicos de los materiales compuestos obtenidos a partir de los termogramas se resumen en la tabla 8.4. Debajo de cada dato se muestra su desviación estándar.

Material	Primer calentamiento			Enfriamiento			Segundo calentamiento		
	T _m (°C)	ΔH_m (J/g)	X(%)	T _c (°C)	ΔH_c (J/g)	X(%)	T _m (°C)	ΔH_m (J/g)	X(%)
PPis	171,2	78,4	37,9	121,8	92,2	44,5	168,3	96,8	46,8
	0,4	0,6	0,3	0,3	0,6	0,3	0,4	1,1	0,5
PPis_5CNT	170,5	76,3	38,8	123,2	87,1	44,3	168,1	89,8	45,6
	1,0	7,6	3,9	0,8	7,8	4,0	1,1	8,4	4,3
PPmal	167,5	86,9	42,0	111,9	97,2	46,9	165,8	100,4	48,5
	0,8	2,6	1,3	0,5	1,5	0,7	0,5	1,2	0,6
PPm	169,5	74,3	35,9	109,4	85,9	41,5	168,4	85,7	41,4
	0,4	6,7	3,2	1,4	4,4	2,1	0,3	5,7	2,8
PPm_1CNT	169,2	87,3	42,6	123,9	97,8	47,7	166,9	95,9	46,8
	0,4	7,2	3,5	0,4	6,0	2,9			
PPm_3CNT	168,9	81,7	40,7	124,0	92,6	46,1	167,4	95,1	47,3
	0,2	2,8	1,4	0,1	5,2	2,6	0,1	3,2	1,6
PPm_5CNT	167,7	88,1	44,8	126,3	96,2	48,9	167,5	99,6	50,6
	0,4	1,0	0,5	0,4	1,9	1,0	0,4	3,0	1,5
PPm_8CNT	167,2	87,3	45,8	129,3	94,5	49,6	167,4	95,4	50,1
	0,3	0,4	0,2	0,2	1,6	0,9	0,4	2,3	1,2
PP_20CNT	166,5	66,1	39,9	131,0	71,2	43,0	167,4	73,7	44,5
	1,0	0,8	0,5	0,6	2,3	1,4	0,7	1,3	0,8

Tabla 8.4 – Parámetros obtenidos del estudio DSC PPis, PPm, PPmal (para cada parámetro se indica el valor medio y debajo su desviación estándar)

Comparando los datos de las muestras con la misma historia térmica, es decir, en el segundo barrido de calentamiento, se observa que, para el caso del PPis, la introducción de los CNT no modifica la temperatura de fusión del PP ni tampoco el porcentaje de cristalinidad del material.

En el caso de los compuestos con PPM (figura 8.8), la temperatura de fusión, medida en el segundo calentamiento, disminuye ligeramente, debido a la introducción del compatibilizante en la mezcla (PPmal), que funde a menor temperatura. En esta serie de compuestos, al aumentar la cantidad de nanotubos en la formulación, crece el porcentaje cristalino del material (del 46 % con 1 % CNT al 50 % con 8 % de CNT).

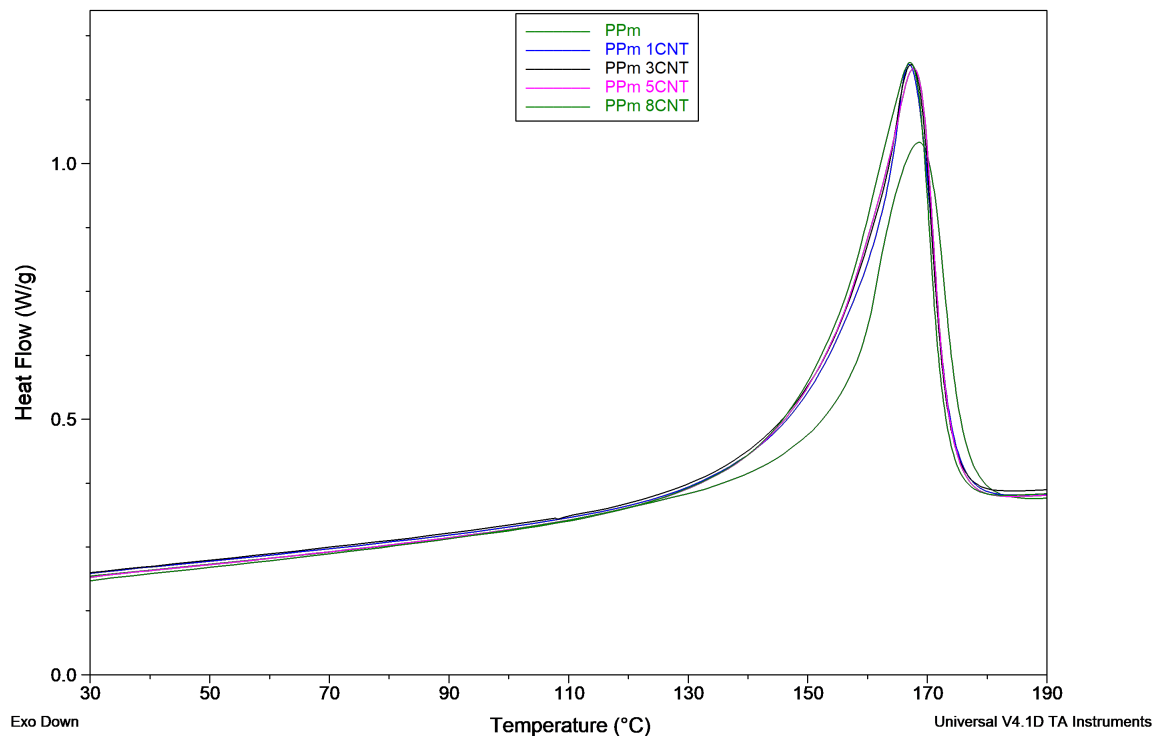


Figura 8.8 – Termograma DSC PPM

8.2.2.3. PPr

Los compuestos conductores en matriz de PPr muestran el mismo comportamiento en cuanto a los datos de análisis térmico por DSC (tabla 8.5). Una vez que todos los materiales presentan la misma historia térmica (segundo calentamiento en el estudio DSC) (figura 8.9), la temperatura de fusión apenas varía, dentro de la desviación, al aumentar el % de CNT en el compuesto. La cristalinidad del PPr crece con el contenido de CNT aunque no alcanza valores tan elevados como en los compuestos obtenidos con PPM.

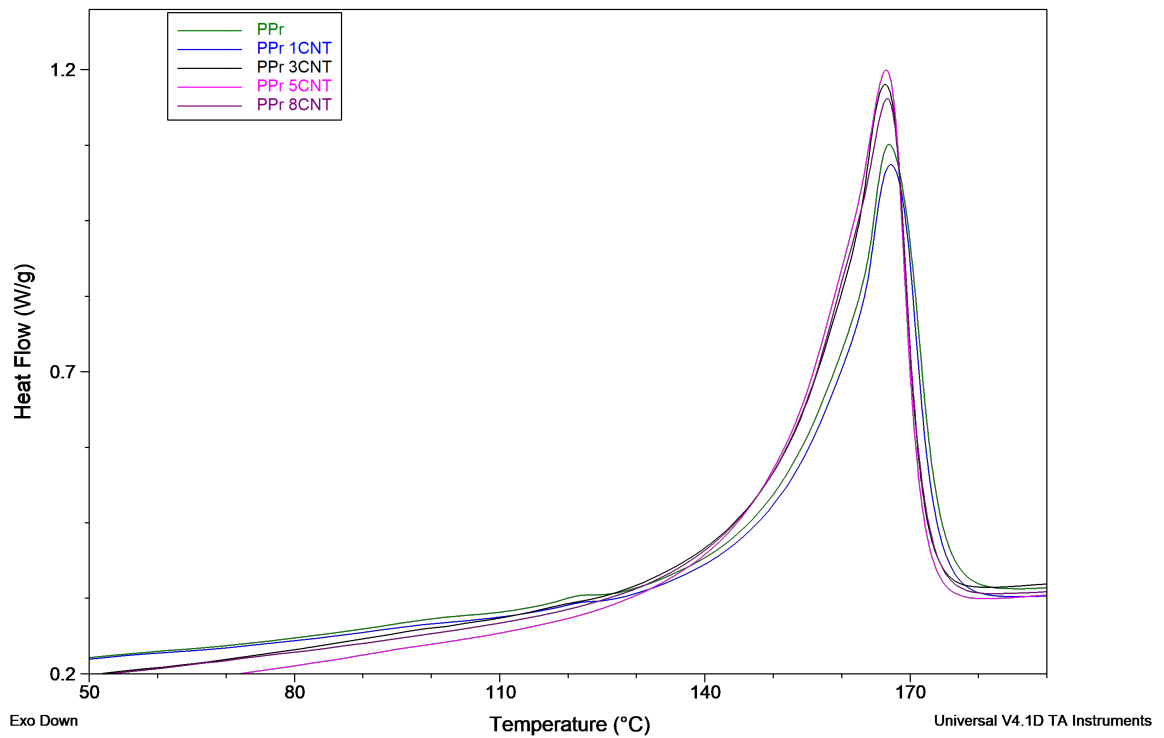


Figura 8.9 – Termogramas 2ºbarrido de compuestos conductores en matriz de PP reciclado

Material	Primer calentamiento			Enfriamiento			Segundo calentamiento		
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	X(%)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	X(%)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	X(%)
PPr	169,1	69,3	33,5	123,9	82,8	40,0	165,7	81,0	39,1
	0,2	4,7	2,3	1,1	5,9	2,9	1,7	5,9	2,9
PPr_1CNT	169,6	63,5	31,0	122,7	77,2	37,7	166,7	76,4	37,3
	0,8	3,2	1,6	0,8	4,1	2,0	0,8	3,9	1,9
PPr_3CNT	168,4	70,2	34,9	123,7	86,6	43,1	166,7	92,8	46,2
	0,1	1,2	0,6	0,3	2,1	1,1	0,9	10,1	5,0
PPr_5CNT	168,4	81,1	41,2	125,5	94,2	47,9	166,9	95,1	48,4
	0,1	10,0	5,1	1,6	5,4	2,7	0,5	5,1	2,6
PPr_8CNT	167,4	76,8	40,3	124,8	88,6	46,5	166,6	91,9	48,3
	0,1	6,7	3,5	0,1	2,6	1,4	0,2	2,5	1,3

Tabla 8.5 – Parámetros obtenidos del estudio DSC PPr (para cada parámetro se indica el valor medio y debajo su desviación estándar)

La gráfica 8.10 muestra las curvas de los compuestos con 1 % CNT y 8 % CNT, con las dos matrices de PP. Se demuestra claramente que el área bajo el pico de fusión (ΔH_m) es siempre algo mayor en los compuestos con PPr que en los compuestos de PPr, en consonancia con los datos medidos.

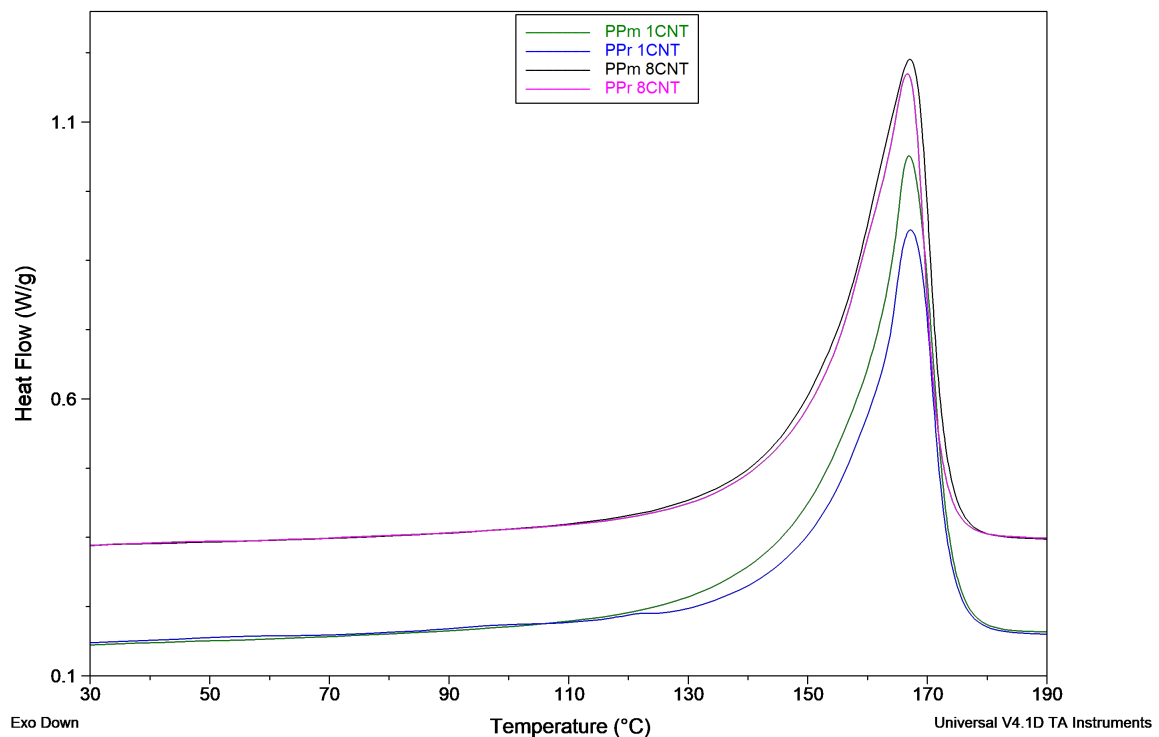


Figura 8.10 – Termogramas 2ºbarrido de compuestos conductores con 1 % CNT y 8% CNT en matriz de PPm y PPr

8.2.2.4. Conclusiones

- El comportamiento térmico del PLA protopasta es similar al de un PLA natural sin carga.
- Las temperaturas de fusión del segundo barrido de los compuestos con matriz tanto de PPm como de PPr no varían en función de la cantidad de CNT, pero el grado de cristalinidad sí que aumenta en función del aumento de CNT.
- Si se comparan los materiales compuestos conductores con PPm y PPr, los termogramas obtenidos son muy similares aunque se puede destacar que el grado de cristalinidad alcanzado es algo superior en el PPm que en el PPr.

8.3. Impresión FDM

Las placas para medir la conductividad se obtienen a partir de impresión 3D FDM, específicamente de la impresora 3D Makergal Mendel Max XL V6 de doble extrusor (figura 3.29). En este estudio, todas las placas serán impresas con un patrón de relleno de línea y una densidad de relleno del 100 %. Indicar que la cama caliente siempre va a trabajar a 60°C y para impresión de PP es necesario utilizar una lámina de PP sobre la cama caliente para facilitar que el material a imprimir se adhiera a la cama correctamente. De cada muestra se realizan entre 2-5 placas en función de la dificultad de impresión que suponga.

8.3.1. PLA-PLA protopasta

Las placas de PLA 4043D y PLA conductor fueron impresas con los parámetros de impresión recogidos en la tabla 8.6.

Parámetros	PLA 4043D	PLA protopasta
Boquilla (mm)	0,6	0,6
Espesor de capa base (mm)	0,2	0,2
Espesor de capa (mm)	0,15	0,15
Tªimpresión (°C)	192	195
Velocidad de impresión (mm/s)	60	60
Espesor de placa (mm)	0,5	0,5

Tabla 8.6 – Parámetros impresión de PLA-PLA protopasta



Figura 8.11 – Placa impresa de PLA 4043D

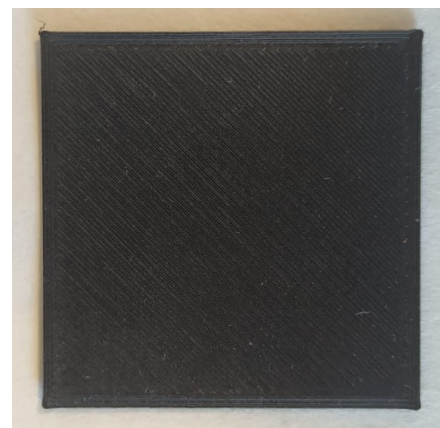


Figura 8.12 – Placa impresa de PLA protopasta

8.3.2. PPM

Las placas de los materiales compuestos de PPM y CNTs fueron impresas bajo los siguientes parámetros de impresión recogidos en la tabla 8.7.

Parámetros	PPm	PPm_1CNT	PPm_3CNT	PPm_5CNT	PPm_8CNT
Boquilla (mm)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Espesor de capa base (mm)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Espesor de capa (mm)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Tªimpresión (°C)	195	197	198	197	197
Velocidad de impresión (mm/s)	60	60	60	60	60
Espesor de placa (mm)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Tabla 8.7 – Parámetros impresión de compuestos conductores de PPm



Figura 8.13 – Placa impresa de PPm

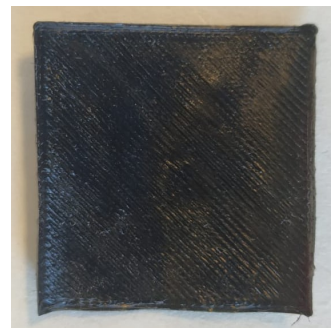


Figura 8.14 – Placa impresa de PPm_1CNT

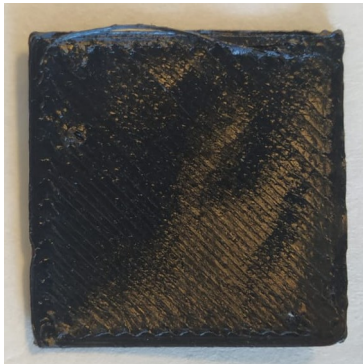


Figura 8.15 – Placa impresa de PPm_3CNT

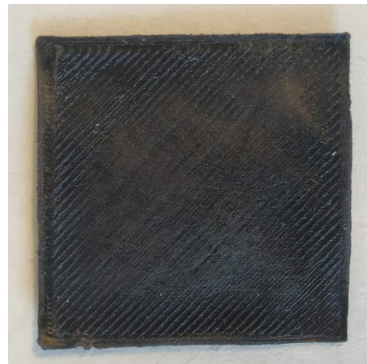


Figura 8.16 – Placa impresa de PPm_5CNT



Figura 8.17 – Placa impresa de PPm_8CNT

8.3.3. PPr

Las placas de los materiales compuestos de PPr y CNT fueron impresas bajo los siguientes parámetros de impresión recogidos en la tabla 8.8.

Parámetros	PPr_1CNT	PPr_3CNT	PPr_5CNT	PPr_8CNT
Boquilla (mm)	0,6	0,6	0,6	0,6
Espesor de capa base (mm)	0,2	0,2	0,2	0,2
Espesor de capa (mm)	0,15	0,15	0,15	0,15
Tªimpresión (°C)	189	189	187	189
Velocidad de impresión (mm/s)	60	60	60	60
Espesor de placa (mm)	0,5	0,5	0,5	0,5

Tabla 8.8 – Parámetros impresión de compuestos conductores de PPr



Figura 8.18 – Placa impresa de PPr_1CNT



Figura 8.19 – Placa impresa de PPr_3CNT

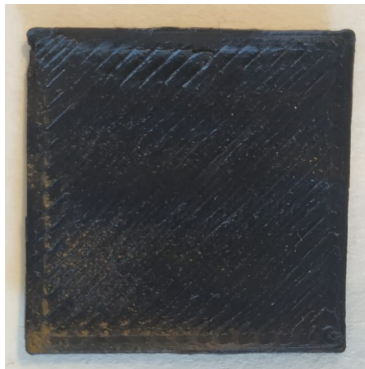


Figura 8.20 – Placa impresa de PPr_5CNT



Figura 8.21 – Placa impresa de PPr_8CNT

8.4. Análisis de conductividad eléctrica

La conductividad de cada uno de los materiales compuestos preparados se mide con un equipo medidor de baja resistividad de Mitsubishi Chemical de la serie Loresta, equipado con una sonda de 4 pines MCP de contacto con resorte.

Para la medida de la conductividad se realizaron entre 2 y 5 placas de 35mmx35mmx0,5mm para cada uno de los materiales en impresión FDM. Con la sonda de 4 pines MCP se miden en 4 ángulos distintos por cada cara en cada placa dando como resultado 8 medidas para cada una. En las siguientes tablas se presentan la media de las medidas de cada placa y su desviación.

En el caso de los materiales compuestos realizados en el proyecto, al igual que el resto de materiales, para llegar a medir su conductividad eléctrica se necesita realizar impresión FDM. A mayores, se realiza un estudio de la conductividad obtenida por los compuestos por compresión para las muestras, con una concentración mayor o igual al 5% de CNT, tanto de matriz PPM como de PPr.

8.4.1. PLA-PLA protopasta

El PLA 4043D no presenta conductividad eléctrica, ya que es un material aislante.

En cambio, el PLA protopasta presenta una alta conductividad eléctrica, debido a la presencia de cargas conductoras que le proporcionan una baja resistividad eléctrica al PLA (tabla 8.9). Teniendo en cuenta que a menor resistividad eléctrica presentada por un material, más conductor será.

PLA protopasta	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$3,06 \cdot 10^{-2}$	$3,84 \cdot 10^{-3}$
Replica 2	$2,87 \cdot 10^{-2}$	$3,68 \cdot 10^{-3}$
Replica 3	$2,95 \cdot 10^{-2}$	$1,29 \cdot 10^{-3}$
Replica 4	$2,88 \cdot 10^{-2}$	$1,95 \cdot 10^{-3}$
Replica 5	$3,07 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-3}$
Promedio	$2,97 \cdot 10^{-2}$	$2,46 \cdot 10^{-3}$

Tabla 8.9 – Valores conductividad eléctrica de PLA protopasta

8.4.2. PPM

Al igual que ocurre con el PLA 4043D, el PPM es totalmente aislante, no presenta conductividad.

8.4.2.1. Conductividad impresión FDM

En el ámbito de impresión se obtiene una conductividad mayor, proporcional al aumento en el porcentaje de la carga de CNT. En las tablas 8.10, 8.11, 8.12 y 8.13 se visualiza la conductividad eléctrica media y su desviación en función del aumento de concentración de CNT.

PPm.1CNT	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$1,27 \cdot 10^{-6}$	$3,53 \cdot 10^{-7}$
Replica 2	$5,47 \cdot 10^{-7}$	$3,83 \cdot 10^{-7}$
Replica 3	$7,27 \cdot 10^{-7}$	$1,48 \cdot 10^{-7}$
Promedio	$8,49 \cdot 10^{-7}$	$2,95 \cdot 10^{-7}$

Tabla 8.10 – Valores conductividad eléctrica de PPm.1CNT

PPm.3CNT	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$1,44 \cdot 10^{-6}$	$1,91 \cdot 10^{-6}$
Replica 2	$2,26 \cdot 10^{-7}$	$2,07 \cdot 10^{-8}$
Replica 3	$7,31 \cdot 10^{-7}$	$7,17 \cdot 10^{-8}$
Promedio	$8,00 \cdot 10^{-7}$	$6,67 \cdot 10^{-7}$

Tabla 8.11 – Valores conductividad eléctrica de PPm.3CNT

PPm.5CNT	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$8,28 \cdot 10^{-8}$	$2,97 \cdot 10^{-8}$
Replica 2	$3,22 \cdot 10^{-5}$	$8,44 \cdot 10^{-5}$
Replica 3	$5,02 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
Replica 4	$3,36 \cdot 10^{-8}$	$8,52 \cdot 10^{-9}$
Replica 5	$1,60 \cdot 10^{-6}$	$3,35 \cdot 10^{-6}$
Promedio	$7,79 \cdot 10^{-6}$	$1,98 \cdot 10^{-5}$

Tabla 8.12 – Valores conductividad eléctrica de PPm.5CNT

PPm.8CNT	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$1,49 \cdot 10^{-2}$	$3,99 \cdot 10^{-3}$
Replica 2	$2,29 \cdot 10^{-2}$	$1,61 \cdot 10^{-2}$
Replica 3	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$6,08 \cdot 10^{-3}$
Replica 4	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$3,91 \cdot 10^{-3}$
Replica 5	$4,13 \cdot 10^{-2}$	$4,18 \cdot 10^{-2}$
Promedio	$2,03 \cdot 10^{-2}$	$1,44 \cdot 10^{-2}$

Tabla 8.13 – Valores conductividad eléctrica de PPm.8CNT

De la matriz PPm, el compuesto con mayor conductividad eléctrica es el PPm_8CNT, con una amplia diferencia respecto a las demás muestras. En comparación con el PLA protopasta conductivo, este compuesto prácticamente llega a igualar su conductividad (figura 8.22) con menor carga inorgánica.

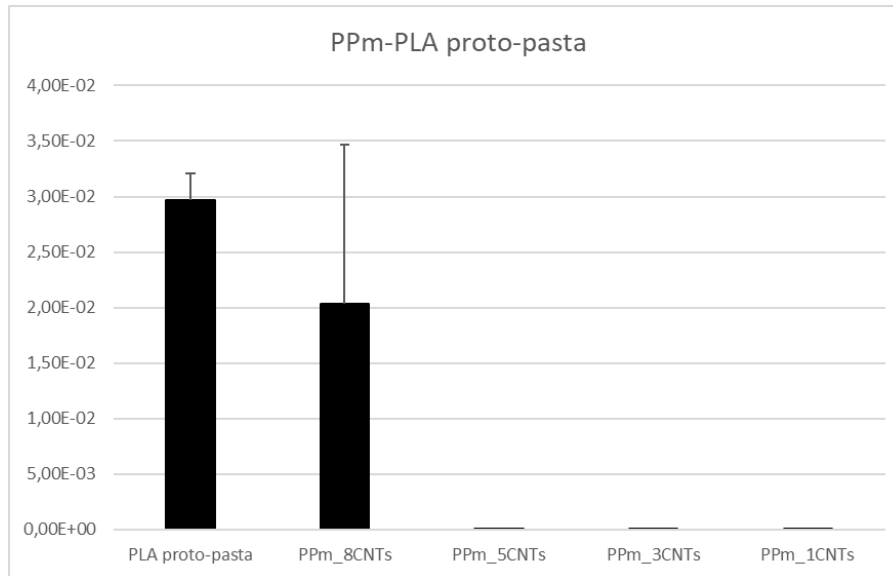


Figura 8.22 – Gráfica conductividad de muestras PPM-PLA protopasta

Para intentar mejorar el valor de la conductividad de las muestras se realizó un lijado y horneado a 100°C durante 2h de las placas PPM_5CNT, sin observarse ninguna modificación.

8.4.2.2. Conductividad por moldeo por compresión

En las tablas 8.14 y 8.15, se recogen los valores de conductividad eléctrica de las placas obtenidas por compresión, para las muestras PPM_5CNT y PPM_8CNT.

PPm_5CNT	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$1,58 \cdot 10^{-1}$	$5,42 \cdot 10^{-2}$
Replica 2	$2,11 \cdot 10^{-1}$	$3,11 \cdot 10^{-1}$
Replica 3	$2,02 \cdot 10^{-1}$	$2,65 \cdot 10^{-1}$
Replica 4	$1,07 \cdot 10^{-1}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$
Replica 5	$1,25 \cdot 10^{-1}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$
Promedio	$1,61 \cdot 10^{-1}$	$1,31 \cdot 10^{-1}$

Tabla 8.14 – Valores conductividad eléctrica de PPM_5CNT

PPm_8CNT	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$5,92 \cdot 10^{-1}$	$2,22 \cdot 10^{-1}$
Replica 2	$1,25 \cdot 10^0$	$9,15 \cdot 10^{-1}$
Promedio	$9,20 \cdot 10^{-1}$	$5,69 \cdot 10^{-1}$

Tabla 8.15 – Valores conductividad eléctrica de PPM_8CNT

Si se comparan los resultados de conductividad de las placas de moldeo de compresión con las de impresión FDM (figura 8.23), se observa que para una misma muestra, es menor el valor de conductividad de las placas obtenidas por impresión. Lo que parece indicar que existen factores durante la impresión que repercuten en la conductividad del material.

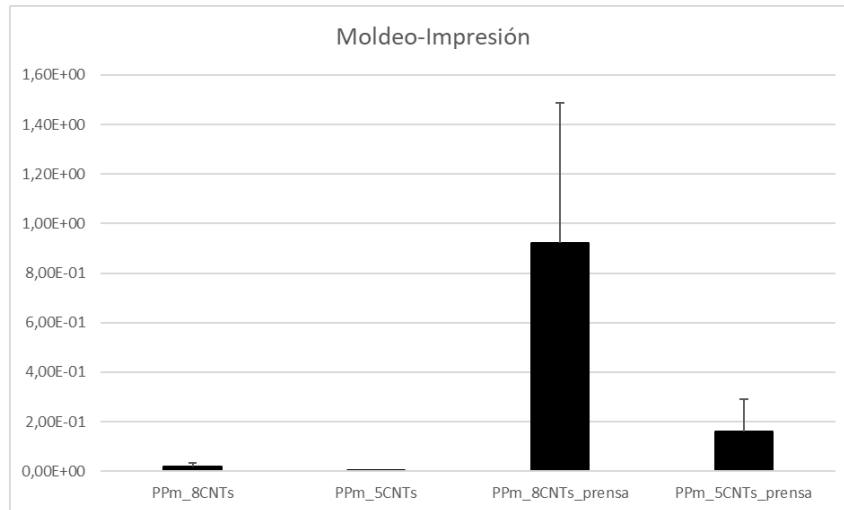


Figura 8.23 – Gráfica comparativa muestras PPM

8.4.3. PPr

8.4.3.1. Conductividad impresión FDM

Al igual que la matriz PPM, la conductividad aumenta con el incremento en la concentración de % CNT. En las tablas 8.16, 8.17, 8.18 y 8.19 se visualiza la conductividad eléctrica media y su desviación en función del aumento de concentración de CNT.

PPr_1CNT	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$6,56 \cdot 10^{-7}$	$9,90 \cdot 10^{-8}$
Replica 2	$4,72 \cdot 10^{-7}$	$6,81 \cdot 10^{-8}$
Replica 3	$3,33 \cdot 10^{-7}$	$4,14 \cdot 10^{-8}$
Promedio	$4,87 \cdot 10^{-7}$	$6,95 \cdot 10^{-8}$

Tabla 8.16 – Valores conductividad eléctrica de PPr_1CNT

PPr_3CNT	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$4,60 \cdot 10^{-7}$	$2,50 \cdot 10^{-7}$
Replica 2	$2,19 \cdot 10^{-7}$	$1,52 \cdot 10^{-7}$
Replica 3	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$4,37 \cdot 10^{-7}$
Promedio	$5,60 \cdot 10^{-7}$	$2,80 \cdot 10^{-7}$

Tabla 8.17 – Valores conductividad eléctrica de PPr_3CNT

PPr_5CNT	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$6,98 \cdot 10^{-7}$	$5,25 \cdot 10^{-7}$
Replica 2	$8,11 \cdot 10^{-7}$	$8,85 \cdot 10^{-7}$
Replica 3	$2,85 \cdot 10^{-6}$	$3,18 \cdot 10^{-6}$
Promedio	$1,45 \cdot 10^{-6}$	$1,53 \cdot 10^{-6}$

Tabla 8.18 – Valores conductividad eléctrica de PPr_5CNT

PPr_8CNT	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$1,90 \cdot 10^{-2}$	$5,89 \cdot 10^{-3}$
Replica 2	$2,30 \cdot 10^{-2}$	$4,88 \cdot 10^{-3}$
Promedio	$2,10 \cdot 10^{-2}$	$5,38 \cdot 10^{-3}$

Tabla 8.19 – Valores conductividad eléctrica de PPr_8CNT

De la matriz PPr, el compuesto con mayor conductividad eléctrica es el PPr_8CNT, con una amplia diferencia respecto a las demás muestras. En comparación con el PLA protopasta conductor, la conductividad de este compuesto se aproxima bastante, no llega a superarla pero cabe destacar que tiene menor cantidad de carga que el PLA conductor y, a diferencia del PPr, el impacto medioambiental del compuesto es menor, pues se utiliza un material reciclado (figura 8.24).

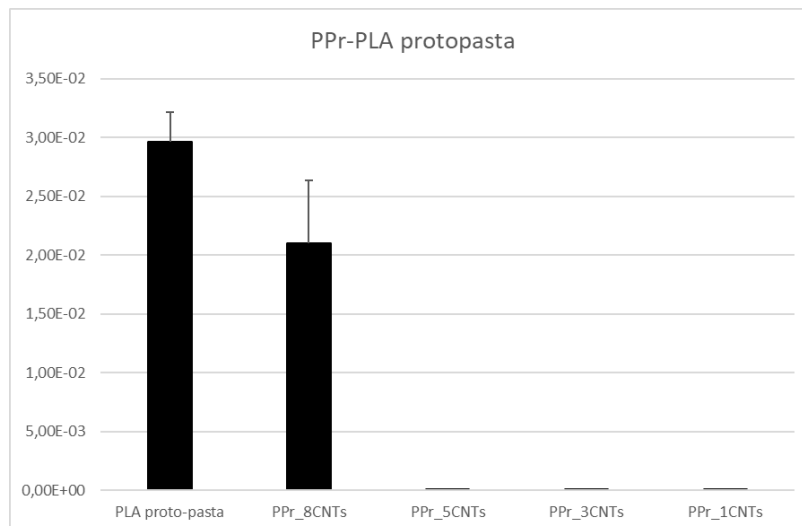


Figura 8.24 – Gráfica conductividad de muestras PPr-PLA protopasta

8.4.3.2. Conductividad por moldeo por compresión

En las tablas 8.20 y 8.21, se recogen los valores de conductividad eléctrica de las placas obtenidas por compresión, para las muestras PPr_5CNT y PPr_8CNT.

PPr_5CNT	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$1,78 \cdot 10^{-1}$	$1,88 \cdot 10^{-1}$
Replica 2	$8,49 \cdot 10^{-2}$	$1,51 \cdot 10^{-2}$
Promedio	$1,31 \cdot 10^{-1}$	$1,02 \cdot 10^{-1}$

Tabla 8.20 – Valores conductividad eléctrica de PPr_5CNT

PPr_8CNT	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$4,71 \cdot 10^{-1}$	$3,17 \cdot 10^{-1}$
Replica 2	$5,84 \cdot 10^{-1}$	$1,90 \cdot 10^{-1}$
Promedio	$5,28 \cdot 10^{-1}$	$1,01 \cdot 10^{-1}$

Tabla 8.21 – Valores conductividad eléctrica de PPr_8CNT

Al igual que ocurre con el PPM, si se comparan los resultados de conductividad de moldeo de compresión con impresión FDM (figura 8.25), se observa que en impresión los valores son más bajos.

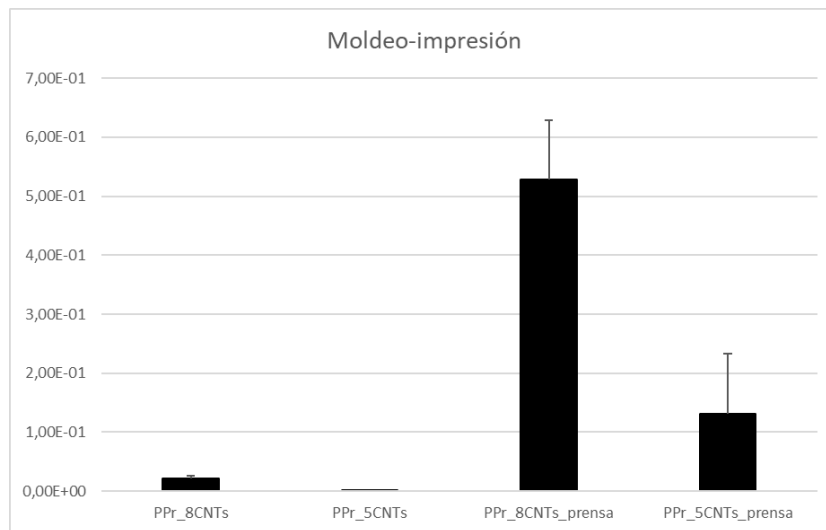


Figura 8.25 – Gráfica comparativa muestras PPr

8.4.4. Modificaciones parámetros de impresión

Con el objetivo de determinar la influencia de los parámetros de impresión 3D en la conductividad de las muestras impresas, se variaron ciertos parámetros y se midió la conductividad de las nuevas placas obtenidas. En base a las conductividades medidas de los materiales compuestos estudiados, se escoge la muestra de mayor conductividad y al mismo tiempo, la óptima para impresión. La seleccionada es la muestra PPM_8CNT, sobre ella se trabajaron diferentes parámetros de impresión.

8.4.4.1. Boquilla y espesor de capa

Los primeros parámetros a variar son el espesor de capa en función de la boquilla, es decir, cada boquilla tiene un rango de trabajo entre el 25 % y el 75 % y no es aconsejable superarlo. En este trabajo se utiliza una boquilla de 0,4mm (rango de capa entre 0,1-0,3) y una de 0,6mm (rango de capa entre 0,15-0,45) (tabla 8.22).

Parámetros	Estudio 1	Estudio 2	Estudio 3	Estudio 4	Estudio 5
Boquilla (mm)	0,4	0,4	0,4	0,6	0,6
Espesor de capa base (mm)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Espesor de capa (mm)	0,1	0,15	0,3	0,15	0,3
Tªimpresión (°C)	189	189	189	189	189
Velocidad de impresión (mm/s)	60	60	60	60	60
Espesor de placa (mm)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Tabla 8.22 – Parámetros impresión de muestras derivados de PPM

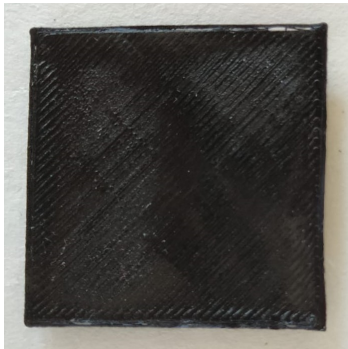


Figura 8.26 – Placa impresa boq.0,4mm, ec=0,1mm

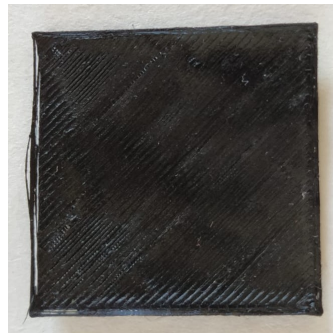


Figura 8.27 – Placa impresa boq.0,4mm, ec=0,15mm



Figura 8.28 – Placa impresa boq.0,4mm, ec=0,3mm

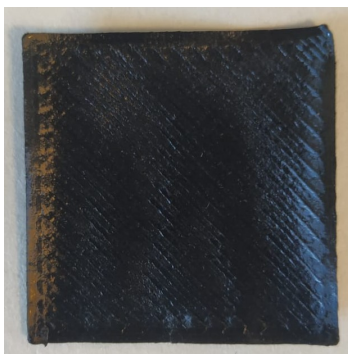


Figura 8.29 – Placa impresa boq.0,6mm, ec=0,15mm



Figura 8.30 – Placa impresa boq.0,6mm, ec=0,3mm

En las tablas 8.23, 8.24, 8.25, 8.26 y 8.27 se recogen los valores de conductividad de las placas impresas en distintas condiciones de boquilla y espesor de capa.

PPm_8CNT	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$1,49 \cdot 10^{-2}$	$3,99 \cdot 10^{-3}$
Replica 2	$2,29 \cdot 10^{-2}$	$1,61 \cdot 10^{-2}$
Replica 3	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$6,08 \cdot 10^{-3}$
Replica 4	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$3,91 \cdot 10^{-3}$
Replica 5	$4,13 \cdot 10^{-2}$	$4,18 \cdot 10^{-2}$
Promedio	$2,03 \cdot 10^{-2}$	$1,44 \cdot 10^{-2}$

Tabla 8.23 – Valores conductividad, $v=60\text{mm/s}$, $ecb=0,2\text{mm}$, **ec=0,15mm**, **boq.0,6mm**

PPm_8CNT	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$1,59 \cdot 10^{-2}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$
Replica 2	$5,11 \cdot 10^{-3}$	$3,61 \cdot 10^{-3}$
Replica 3	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$6,91 \cdot 10^{-3}$
Replica 4	$7,30 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$
Promedio	$1,21 \cdot 10^{-2}$	$7,98 \cdot 10^{-3}$

Tabla 8.24 – Valores conductividad, $v=60\text{mm/s}$, $ecb=0,2\text{mm}$, $ec=0,3\text{mm}$, $boq,0,6$

PPm_8CNT	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$3,20 \cdot 10^{-2}$	$1,47 \cdot 10^{-2}$
Replica 2	$1,50 \cdot 10^{-2}$	$7,98 \cdot 10^{-3}$
Replica 3	$3,98 \cdot 10^{-2}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$
Promedio	$2,89 \cdot 10^{-2}$	$1,16 \cdot 10^{-2}$

Tabla 8.25 – Valores conductividad, $v=60\text{mm/s}$, $ecb=0,2\text{mm}$, $ec=0,1\text{mm}$, $boq,0,4$

PPm_8CNT	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$3,91 \cdot 10^{-2}$	$4,69 \cdot 10^{-3}$
Replica 2	$2,68 \cdot 10^{-2}$	$3,76 \cdot 10^{-3}$
Replica 3	$3,54 \cdot 10^{-2}$	$1,80 \cdot 10^{-2}$
Promedio	$3,38 \cdot 10^{-2}$	$8,80 \cdot 10^{-3}$

Tabla 8.26 – Valores conductividad, $v=60\text{mm/s}$, $ecb=0,2\text{mm}$, $ec=0,15\text{mm}$, $boq,0,4$

PPm_8CNT	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$4,24 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-2}$
Replica 2	$8,17 \cdot 10^{-2}$	$2,51 \cdot 10^{-2}$
Replica 3	$4,33 \cdot 10^{-2}$	$1,16 \cdot 10^{-2}$
Promedio	$5,58 \cdot 10^{-2}$	$1,74 \cdot 10^{-2}$

Tabla 8.27 – Valores conductividad, $v=60\text{mm/s}$, $ecb=0,2\text{mm}$, $ec=0,3\text{mm}$, $boq,0,4$

En la figura 8.31, se observa que los mejores resultados de conductividad corresponden a las placas impresas con boquilla de 0,4mm.

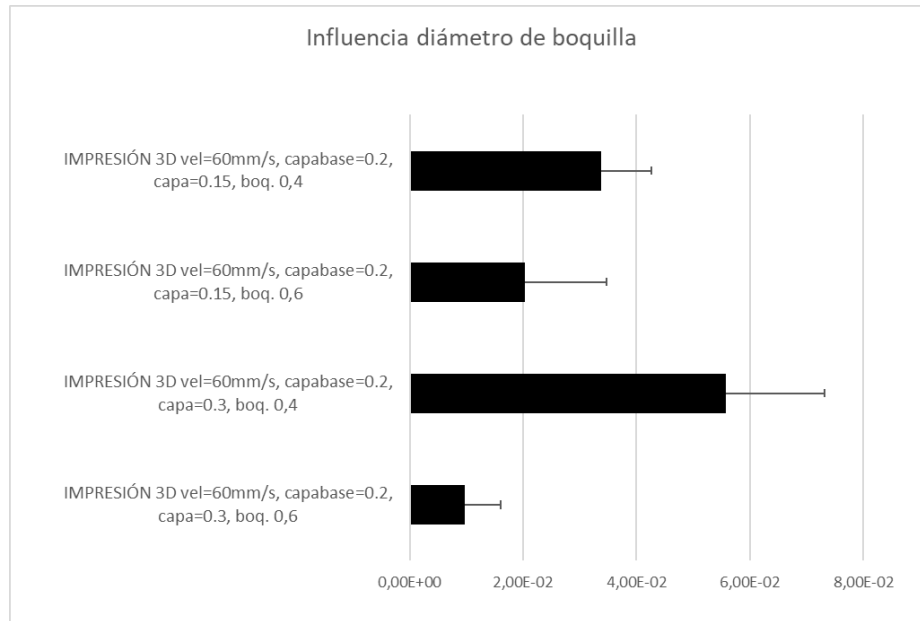


Figura 8.31 – Influencia diámetro de boquilla

En la figura 8.32, se observa que los mejores resultados de conductividad partiendo de una boquilla de 0,4mm corresponden a las placas impresas con un espesor de capa de 0,3mm.

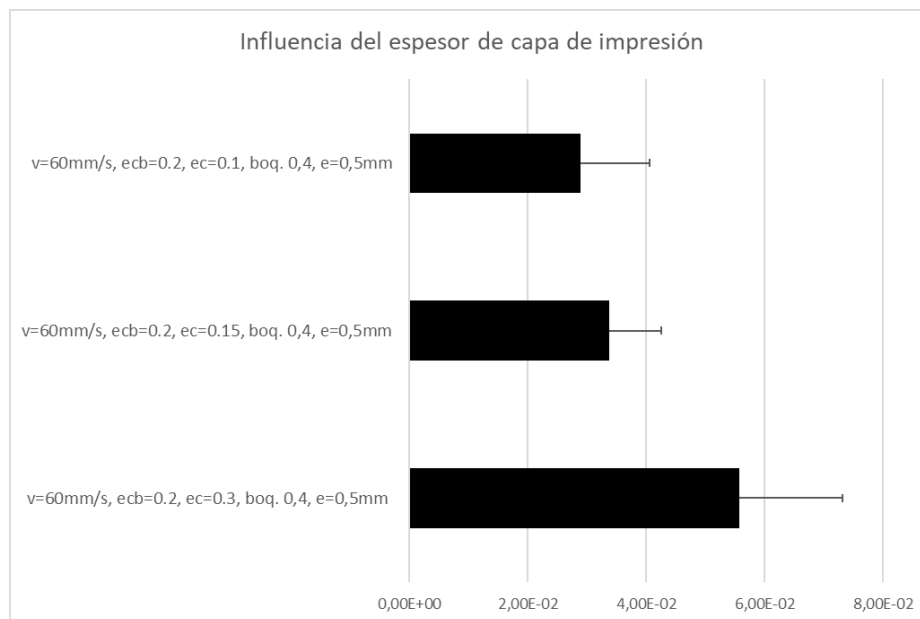


Figura 8.32 – Influencia espesor de capa

8.4.4.2. Espesor de placa

El siguiente parámetro a variar es el espesor de placa, con las condiciones más óptimas en el resto de parámetros (boquilla 0,4mm y espesor de capa 0,3mm) (tabla 8.28).

Parámetros	Estudio 1	Estudio 2	Estudio 3	Estudio 3
Boquilla (mm)	0,4	0,4	0,4	0,4
Espesor de capa base (mm)	0,2	0,2	0,2	0,2
Espesor de capa (mm)	0,3	0,3	0,3	0,3
Tªimpresión (°C)	189	189	189	189
Velocidad de impresión (mm/s)	60	60	60	60
Espesor de placa (mm)	0,5	0,8	1,1	1,4

Tabla 8.28 – Parámetros impresión de compuestos conductores de matriz PPM y PPM_8CNT

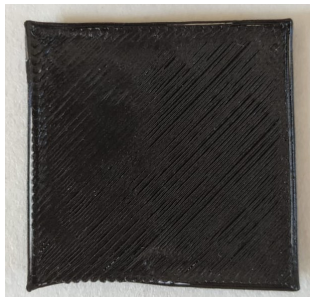


Figura 8.33 – Placa impresa boq.0,4mm, ep=0,5mm

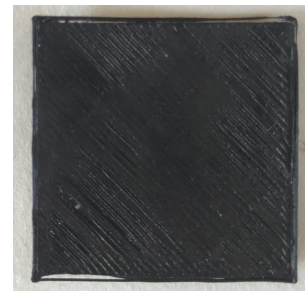


Figura 8.34 – Placa impresa boq.0,4mm, ep=0,8mm

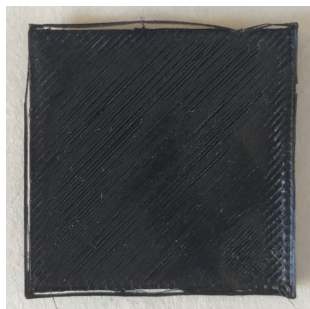


Figura 8.35 – Placa impresa boq.0,4mm, ep=1,1mm

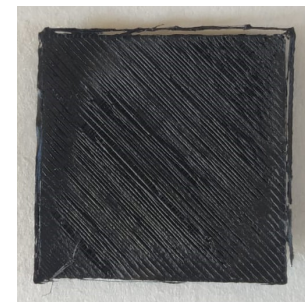


Figura 8.36 – Placa impresa boq.0,4mm, ep=1,4mm

En las tablas 8.29, 8.30, 8.31 y 8.32 se recogen los valores de conductividad de las placas impresas en distintas condiciones de espesor de placa.

PPM_8CNT	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$4,24 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-2}$
Replica 2	$8,17 \cdot 10^{-2}$	$2,51 \cdot 10^{-2}$
Replica 3	$4,33 \cdot 10^{-2}$	$1,16 \cdot 10^{-2}$
Promedio	$5,58 \cdot 10^{-2}$	$1,74 \cdot 10^{-2}$

Tabla 8.29 – Valores conductividad, $v=60\text{mm/s}$, $ecb=0,2\text{mm}$, $ec=0,3\text{mm}$, $boq.0,4$, $e=0,5\text{mm}$

PPm_8CNT	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$4,11 \cdot 10^{-2}$	$2,01 \cdot 10^{-2}$
Replica 2	$5,01 \cdot 10^{-2}$	$9,27 \cdot 10^{-3}$
Replica 3	$3,80 \cdot 10^{-2}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$
Promedio	$4,31 \cdot 10^{-2}$	$1,70 \cdot 10^{-2}$

Tabla 8.30 – Valores conductividad, $v=60\text{mm/s}$, $ecb=0,2\text{mm}$, $ec=0,3\text{mm}$, $boq.0,4$, $e=0,8\text{mm}$

PPm_8CNT	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$3,76 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-2}$
Replica 2	$3,98 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$
Replica 3	$4,07 \cdot 10^{-2}$	$1,16 \cdot 10^{-2}$
Promedio	$3,94 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-2}$

Tabla 8.31 – Valores conductividad, $v=60\text{mm/s}$, $ecb=0,2\text{mm}$, $ec=0,3\text{mm}$, $boq.0,4$, $e=1,1\text{mm}$

PPm_8CNT	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$4,07 \cdot 10^{-2}$	$2,47 \cdot 10^{-2}$
Replica 2	$1,41 \cdot 10^{-2}$	$1,31 \cdot 10^{-2}$
Replica 3	$3,47 \cdot 10^{-2}$	$8,10 \cdot 10^{-3}$
Promedio	$2,98 \cdot 10^{-2}$	$1,53 \cdot 10^{-2}$

Tabla 8.32 – Valores conductividad, $v=60\text{mm/s}$, $ecb=0,2\text{mm}$, $ec=0,3\text{mm}$, $boq.0,4$, $e=1,4\text{mm}$

En la figura 8.37, se observa que los mejores resultados de conductividad corresponden a las placas impresas con un espesor de placa de 0,5mm.

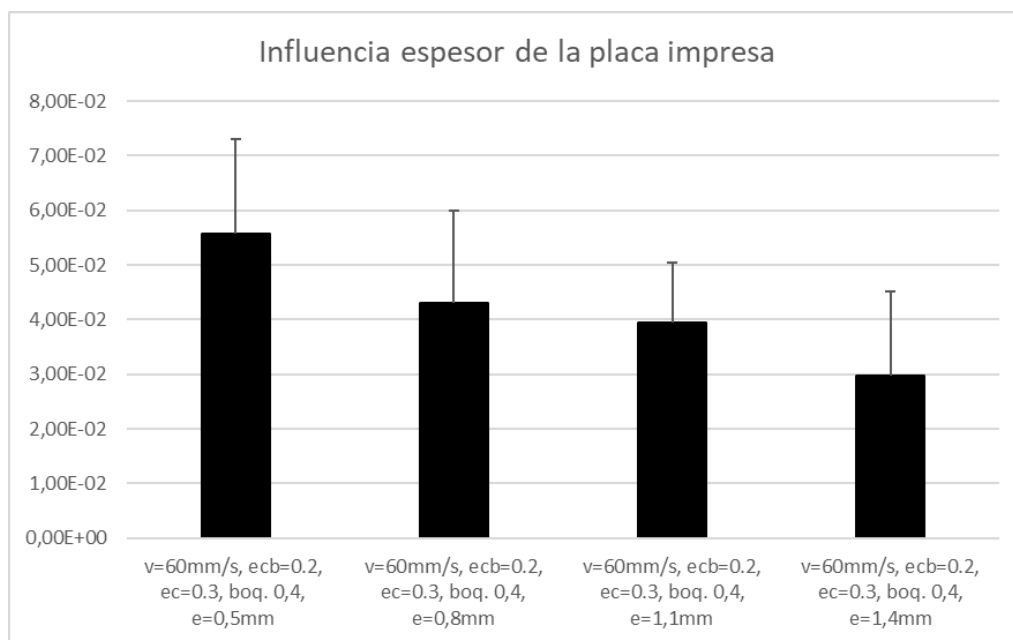


Figura 8.37 – Influencia del espesor de placa

8.4.4.3. Velocidad de impresión

El último parámetro que se varió fue la velocidad de impresión, con las condiciones optimizadas en el resto de parámetros (boquilla 0,4mm, espesor de capa 0,3mm y espesor de placa 0,5mm) (tabla 8.33).

Parámetros	Estudio 1	Estudio 2	Estudio 3	Estudio 4	Estudio 5
Boquilla (mm)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Espesor de capa base (mm)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Espesor de capa (mm)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
T ^º impresión (°C)	189	189	189	189	189
Velocidad de impresión (mm/s)	15	30	45	60	75
Espesor de placa (mm)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Tabla 8.33 – Parámetros impresión de compuestos conductores de matriz PPM y PPM_8CNT



Figura 8.38 – Placa impresa v=15mm/s

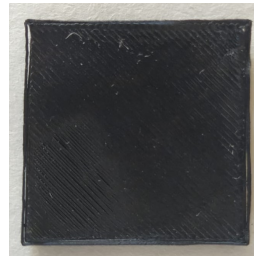


Figura 8.39 – Placa impresa v=30mm/s



Figura 8.40 – Placa impresa v=45mm/s

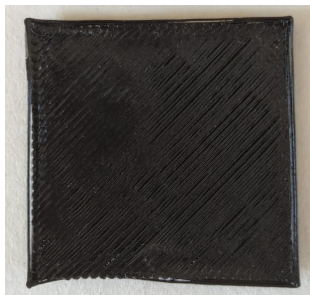


Figura 8.41 – Placa impresa v=60mm/s

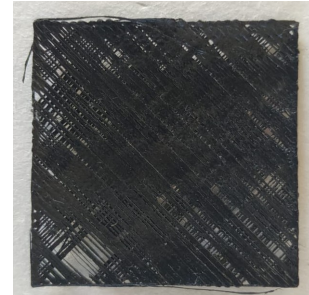


Figura 8.42 – Placa impresa v=75mm/s

En las tablas 8.34, 8.35, 8.36, 8.37 y 8.38 se recogen los valores de conductividad de las placas impresas en distintas condiciones de velocidad de impresión.

PPM_8CNT	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$5,21 \cdot 10^{-2}$	$1,89 \cdot 10^{-2}$
Replica 2	$4,97 \cdot 10^{-2}$	$8,86 \cdot 10^{-3}$
Replica 3	$3,79 \cdot 10^{-2}$	$1,32 \cdot 10^{-2}$
Promedio	$4,66 \cdot 10^{-2}$	$1,36 \cdot 10^{-2}$

Tabla 8.34 – Valores conductividad, ecb=0,2mm, ec=0,3mm, boq.0,4mm, e=0,5mm, v=15mm/s

PPm.8CNT	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$3,78 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$
Replica 2	$6,40 \cdot 10^{-2}$	$7,37 \cdot 10^{-2}$
Replica 3	$6,60 \cdot 10^{-2}$	$2,11 \cdot 10^{-2}$
Promedio	$5,59 \cdot 10^{-2}$	$3,61 \cdot 10^{-2}$

Tabla 8.35 – Valores conductividad, ecb=0,2mm, ec=0,3mm, boq.0,4mm, e=0,5mm, **v=30mm/s**

PPm.8CNT	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$7,68 \cdot 10^{-2}$	$2,34 \cdot 10^{-2}$
Replica 2	$6,06 \cdot 10^{-2}$	$1,97 \cdot 10^{-2}$
Replica 3	$4,73 \cdot 10^{-2}$	$2,12 \cdot 10^{-2}$
Promedio	$6,16 \cdot 10^{-2}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$

Tabla 8.36 – Valores conductividad, ecb=0,2mm, ec=0,3mm, boq.0,4mm, e=0,5mm, **v=45mm/s**

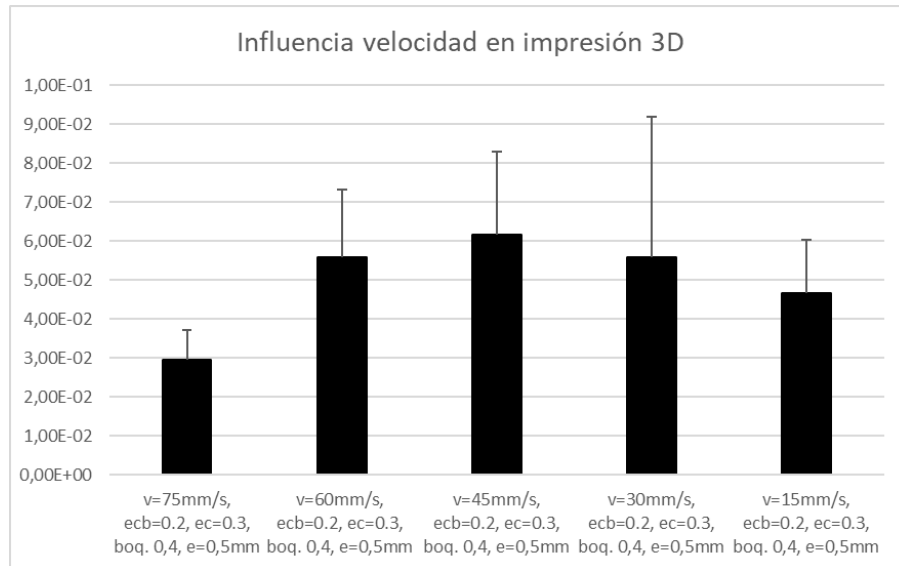
PPm.8CNT	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$4,24 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-2}$
Replica 2	$8,17 \cdot 10^{-2}$	$2,51 \cdot 10^{-2}$
Replica 3	$4,33 \cdot 10^{-2}$	$1,16 \cdot 10^{-2}$
Promedio	$5,58 \cdot 10^{-2}$	$1,74 \cdot 10^{-2}$

Tabla 8.37 – Valores conductividad, ecb=0,2mm, ec=0,3mm, boq.0,4mm, e=0,5mm, **v=60mm/s**

PPm.8CNT	Conductividad (S/cm)	Desviación
Replica 1	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$4,22 \cdot 10^{-3}$
Replica 2	$2,68 \cdot 10^{-2}$	$4,40 \cdot 10^{-3}$
Replica 3	$4,52 \cdot 10^{-2}$	$1,70 \cdot 10^{-2}$
Replica 4	$3,27 \cdot 10^{-2}$	$4,09 \cdot 10^{-3}$
Promedio	$2,96 \cdot 10^{-2}$	$7,44 \cdot 10^{-3}$

Tabla 8.38 – Valores conductividad, ecb=0,2mm, ec=0,3mm, boq.0,4mm, e=0,5mm, **v=75mm/s**

En la figura 8.43, se observa que los mejores resultados de conductividad corresponden a las placas impresas con una velocidad de impresión de 45mm/s.

**Figura 8.43**

8.4.5. Conclusiones

- Se pudieron imprimir con condiciones estándar placas de compuestos conductores en matriz de PPM y PPr hasta con un 8% CNT, obteniendo valores de conductividad homogéneas en ambas caras de la placa.
- La conductividad aumenta en función de la cantidad de CNT aplicadas tanto en PPM como en PPr. Obteniendo siempre menor conductividad en impresión FDM que con moldeo por compresión.
- En comparación con el PLA proto-pasta, obtenemos la misma conductividad con los materiales PPM_8CNT y PPr_8CNT con los mismos parámetros de impresión.
- Optimizando los parámetros de impresión, la conductividad de los compuestos (PPM_8CNT) con matriz de polipropileno supera la conductividad obtenida por el PLA-protopasta.

8.5. Conclusiones generales

- Se han conseguido diseñar nuevos materiales compuestos en matriz de PP con una conductividad eléctrica de 10^{-2} S/cm, aptos para impresoras FDM para diversas aplicaciones, destacando el campo de la electrónica.
- El uso de una matriz de PP para los nuevos materiales compuestos diversifica los materiales disponibles para este tipo de aplicaciones, y al mismo tiempo, ofrece materiales con un coste más económico que el PLA.
- Los compuestos de PPm_8CNT obtienen mejor conductividad eléctrica que el PLA protopasta, con una cantidad de cargas/rellenos mucho menor (protopasta=20 %, PPm_8CNT=8 %).
- En los compuestos hasta un 5 % de CNT ha sido factible sustituir el PPm por un PP reciclado, disminuyendo el impacto medioambiental del filamento obtenido.

TÍTULO: DESARROLLO DE POLÍMEROS CONDUCTORES PARA CIRCUITOS FABRICADOS MEDIANTE IMPRESIÓN 3D

ANEXOS

PETICIONARIO: ESCUELA UNIVERSITARIA POLITÉCNICA

AVDA. 19 DE FEBREIRO, S/N

15405 - FERROL

FECHA: SEPTIEMBRE DE 2020

AUTOR: EL ALUMNO

Fdo.: MARCOS VÁZQUEZ NÚÑEZ

Índice del documento ANEXOS

9 DOCUMENTACIÓN DE PARTIDA	117
9.1 Asignación de Trabajo Fin de Grado	117
10 OTROS ANEXOS	120
10.1 Ficha técnica PLA 4043D	120
10.2 Ficha técnica PLA proto-pasta	125
10.3 Ficha técnica ISPLEN PP 094 N2M	127
10.4 Ficha técnica PP moplen HP501H	130
10.5 Ficha técnica PP maleico fusabond MD 511D	134
10.6 Ficha técnica PP CNT 2001	139
11 ANEXOS EN FUNCIÓN DEL ÁMBITO DE APLICACIÓN DEL TFG	144
11.1 Seguridad	144
11.1.1 Ficha de seguridad PLA 4043D	144
11.1.2 Ficha de seguridad PLA proto-pasta	153
11.1.3 Ficha de seguridad ISPLEN PP 094 N2M	159
11.1.4 Ficha de seguridad PP moplen HP501H	171
11.1.5 Ficha de seguridad PP maleico fusabond MD 511D	188
11.1.6 Ficha de seguridad PP CNT 2001	197
11.2 Medio ambiente	215
11.3 Gestión de residuos	215
11.4 Contrato de desarrollo de nuevo material	215

9 DOCUMENTACIÓN DE PARTIDA

9.1. Asignación de Trabajo Fin de Grado



ESCUELA UNIVERSITARIA POLITÉCNICA

ASIGNACIÓN DE TRABAJO FIN DE GRADO

En virtud de la solicitud efectuada por:

En virtude da solicitude efectuada por:

APELLIDOS, NOMBRE: Vázquez Núñez, Marcos

APELIDOS E NOME:

Fecha de Solicitud: FEB2020

Fecha de Solicitude:

Alumno de esta escuela en la titulación de Grado en Ingeniería en Electrónica Industrial y Automática, se le comunica que la Comisión de Proyectos ha decidido asignarle el siguiente Trabajo Fin de Grado:

O alumno de esta escola na titulación de Grado en Enxeñería en Electrónica Industrial e Automática, comunicaselle que a Comisión de Proxectos ha decidido asignarlle o seguinte Traballo Fin de Grado:

Título T.F.G.: Desarrollo de polímeros conductores para circuitos fabricados mediante impresión 3D

Número TFG: 770G01A186

TUTOR:(Titor) González Rodríguez, María Victoria

COTUTOR/CODIRECTOR: M^a José Abad López

La descripción y objetivos del Trabajo son los que figuran en el reverso de este documento:

A descripción e obxectivos do proxecto son os que figuran no reverso deste documento.

Ferrol a Miercoles, 26 de Febrero del 2020

Retírei o meu Trabajo Fin de Grado o día _____ de _____ do ano _____

Fdo: Vázquez Núñez, Marcos

DESCRIPCIÓN Y OBJETIVO:OBJETIVO:

El objetivo del proyecto es desarrollar nuevos nanocompuestos de matriz polimérica termoplástica, tipo ABS o poliolefinas, para impresión 3D que incorporen en su formulación una cantidad del polímero reciclado (ABS/ABSreciclado, PE/PEReciclado?) y nanorellenos conductores, como nanotubos de carbono (NTC) que aporten conductividad eléctrica al material imprimible.

En el desarrollo del proyecto se prepararán por extrusión nanocomposites de distinta composición y se realizará la caracterización de sus propiedades eléctricas (?), térmicas (TGA y DSC) y reológicas. Los nanocompuestos desarrollados con mejores propiedades se moldearán en forma de filamento para imprimir prototipos de circuitos eléctricos y se evaluará el efecto de los parámetros de impresión (velocidad, temperatura, espesor de capa) en la resistividad del mismo.

ALCANCE:

En los últimos años se está utilizando, ampliamente, la fabricación aditiva o impresión 3D, que se ha convertido en un método fiable y económico, para la producción de bienes tecnológicos, principalmente para prototipado rápido y la producción a pequeña escala de piezas plásticas.

Uno de los procedimientos más utilizados para la impresión 3D, es el de adición, que consiste en la inyección de polímeros termoplásticos que se agregan o suman por capas. La incorporación de nanocargas conductoras a la matriz termoplástica permite obtener compuestos con propiedades específicas como la conductividad eléctrica. Este tipo de materiales pueden resultar muy útiles para la fabricación de piezas en componentes electrónicos, donde se combinan materiales conductores y aislantes para fabricar dispositivos electrónicos encapsulados.

Desde el punto de vista de producción industrial, los desarrollos e innovaciones relacionadas con las nuevas tecnologías de impresión 3D deben estar alineadas con los objetivos de desarrollo sostenible de la Agenda 2030 y la economía circular. En lo que se refiere a materiales aptos para impresión 3D, el reto a abordar es aumentar la disponibilidad de nuevos materiales con altas prestaciones y que cumplan los criterios de sostenibilidad medioambiental.

10 OTROS ANEXOS

A continuación, se mostrarán las fichas técnicas de los distintos materiales empleados en el desarrollo del proyecto. Se muestran las fichas de datos del PLA ($(C_3H_4O_2)_n$), del PLA conductor protopasta (PP+compatibilizante+fibra de carbono), del Polipropileno ($(C_3H_6)_n$), de la masterbatch (PP+CNT), y del Polipropileno con anhídrido maleico ($PP + C_2H_2(CO)_2O$).

10.1. Ficha técnica PLA 4043D

Ingeo™ Biopolymer 4043D Technical Data Sheet

Biaxially Oriented Films – General Purpose

Film Characteristics/ Applications

Ingeo 4043D – a product from NatureWorks LLC – can be converted into a biaxially oriented film with use temperatures up to 265°F (130°C). This film has excellent optics, good machinability and excellent twist and deadfold. These properties make 4043D film an ideal candidate for candy twist wrap and other packaging applications. Additional properties include advantageous barrier to flavor and grease and superior oil resistance.

Polymer Characteristics

4043D polymer is available in pellet form. Drying prior to processing is essential. The polymer is stable in the molten state, provided that the extrusion and drying procedures are followed.

Machine Configuration

Ingeo polymers will process on conventional extruders using general purpose screws with L/D ratios from 24:1 to 30:1 and compression ratio of 2.5:1 to 3:1. Smooth barrels are recommended. Ingeo resins will process on conventional cast tenter equipment that has been designed for OPS or OPET with minimal modifications. Optimization to your specific equipment may require NatureWorks LLC technical support

Process Details

Startup and Shutdown

Ingeo 4043D is not compatible with a wide variety of polyolefin resins, and special purging sequences should be followed:

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low-viscosity, general-purpose polystyrene or high MFR polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce Ingeo polymer into the extruder at the operating conditions used in Step 1.
4. Once Ingeo polymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high-viscosity polystyrene or polypropylene.

Typical Material & Application Properties ^(1, 2, 3)

Film Properties		Ingeo 4043D	ASTM Method
Density		1.24 g/cc	D1505
Tensile Strength	MD	16 kpsi	D882
	TD	21 kpsi	D882
Tensile Modulus	MD	480 kpsi	D882
	TD	560 kpsi	D882
Elongation at Break	MD	160%	D882
	TD	100%	D882
Elmendorf Tear	MD	15 g/mil	D1922
	TD	13 g/mil	D1922
Spencer Impact		2.5 joules	
Transmission Rates	Oxygen	675 cc-mil/ m ² -24hr-atm	D1434
	Carbon Dioxide	2,850 cc-mil/ m ² -24hr-atm	Internal
	Water Vapor	375 g-mil/ m ² -24hr	F1249
Optical Characteristics	Haze	2.1%	D1003
	Gloss, 20°	90	D1003
Thermal Characteristics	Melting Point	145-160°C	D3418

(1) Typical properties; not to be construed as specifications.

(2) All properties measured on 1.0 mil film.

(3) Typical values for a film oriented 3.5x in MD and 5x in TD.

Processing Temperature Profile

Melt Temp.	410±15°F	210±8 °C
Feed Throat	113°F	45°C
Feed Temp.	355°F	180°C
Compression Section	375°F	190°C
Metering Section	390°F	200°C
Adapter	390°F	200°C
Die	390°F	200°C
Screw Speed	20-100 rpm	
MD Draw Temp.	140-160°F	60-70°C
TD Draw Temp.	160-175°F	70-80°C

Drying

In-line drying is required. A moisture content of less than 0.025% (250ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Typical drying conditions are 4 hours at 175°F (80°C) or to a dew point of -30°F (-35°C), with an airflow rate greater than 0.5 cfm/lb of resin throughput. The resin should not be exposed to atmospheric

Ingeo Biopolymer 4043D Technical Data Sheet

conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and promptly reseal any unused material.

Food Packaging Status

U.S. Status

On January 3, 2002 FCN 000178 submitted by NatureWorks LLC to FDA became effective. This effective notification is part of list currently maintained on FDA's website at

<http://www.fda.gov/food/ingredientspackaginglabeling/packagingfcs/notifications/default.htm>

This grade of Ingeo biopolymer may therefore be used in food packaging materials and, as such, is a permitted component of such materials pursuant to section 201(s) of the Federal, Drug, and Cosmetic Act, and Parts 182, 184, and 186 of the Food Additive Regulations. All additives and adjuncts contained in the referenced Ingeo biopolymer formulation meet the applicable sections of the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act. The finished polymer is approved for all food types and B-H use conditions. We urge all of our customers to perform GMP (Good Manufacturing Procedures) when constructing a package so that it is suitable for the end use. Again, for any application, should you need further clarification, please do not hesitate to contact NatureWorks LLC.

European Status

This grade of Ingeo biopolymer complies with Plastics Regulation 10/2011 as amended. No SML's for the above referenced grade exist in Plastics Regulation 10/2011 as amended. NatureWorks LLC would like to draw your attention to the fact that the EU- Plastics Regulation 10/2011, which applies to all EU-Member States, includes a limit of 10 mg/dm² of the overall migration from finished plastic articles into food. In accordance with Plastics Regulation 10/2011 the migration should be measured on

finished articles placed into contact with the foodstuff or appropriate food simulants for a period and at a temperature which are chosen by reference to the contact conditions in actual use, according to the rules laid down in Plastics Regulation 10/2011.

Please note that it is the responsibility of both the manufacturers of finished food contact articles as well as the industrial food packers to make sure that these articles in their actual use are in compliance with the imposed specific and overall migration requirements.

This grade as supplied meets European Parliament and Council Directive 94/62/EC of 20 December 1994 on packaging and packaging waste heavy metal content as described in Article 11.

Should you need further clarification, contact NatureWorks LLC.

Bulk Storage Recommendations

The resin silos recommended and used by NatureWorks LLC are designed to maintain dry air in the silo and to be isolated from the outside air. This design would be in contrast to an open, vented to atmosphere system that we understand to be a typical polystyrene resin silo. Key features that are added to a typical (example: polystyrene) resin silo to achieve this objective include a cyclone and rotary valve loading system and some pressure vessel relief valves. The dry air put to the system is sized to the resin flow rate out of the silo. Not too much dry air would be needed and there may be excess instrument air (-30°F dew point) available in the plant to meet the needs for dry air. Our estimate is 10 scfm for a 20,000 lb/hr rate resin usage. Typically, resin manufacturers specify aluminum or stainless steel silos for their own use and avoid epoxy-lined steel.

Ingeo Biopolymer 4043D Technical Data Sheet

Safety and Handling Considerations

Safety Data Sheets (SDS) for Ingeo biopolymers are available from NatureWorks. SDS's are provided to help customers satisfy their own handling, safety, and disposal needs, and those that may be required by locally applicable health and safety regulations. SDS's are updated regularly; therefore, please request and review the most current SDS's before handling or using any product.

The following comments apply only to Ingeo biopolymers; additives and processing aids used in fabrication and other materials used in finishing steps have their own safe-use profile and must be investigated separately.

Hazards and Handling Precautions

Ingeo biopolymers have a very low degree of toxicity and, under normal conditions of use, should pose no unusual problems from incidental ingestion or eye and skin contact. However, caution is advised when handling, storing, using, or disposing of these resins, and good housekeeping and controlling of dusts are necessary for safe handling of product. Pellets or beads may present a slipping hazard.

No other precautions other than clean, body-covering clothing should be needed for handling Ingeo biopolymers. Use gloves with insulation for thermal protection when exposure to the melt is localized. Workers should be protected from the possibility of contact with molten resin during fabrication.

Handling and fabrication of resins can result in the generation of vapors and dusts that may cause irritation to eyes and the upper respiratory tract. In dusty atmospheres, use an approved dust respirator.

Good general ventilation of the polymer processing area is recommended. At temperatures exceeding the polymer melt temperature (typically 175°C), polymer can release fumes, which may contain fragments of the polymer, creating a potential to irritate eyes and mucous membranes. Good general ventilation should be sufficient for most conditions. Local exhaust ventilation is recommended for melt operations. Use safety glasses (or goggles) to prevent exposure to particles, which could cause mechanical injury to the eye. If vapor exposure causes eye discomfort, improve localized fume exhausting methods or use a full-face respirator.

The primary thermal decomposition product of PLA is acetaldehyde, a material also produced during the thermal degradation of PET. Thermal decomposition products also include carbon monoxide and hexanal, all of which exist as gases at normal room conditions. These species are highly flammable, easily ignited by spark or flame, and can also auto ignite. For polyesters such as PLA, thermal

decomposition producing flammable vapors containing acetaldehyde and carbon monoxide can occur in almost any process equipment maintaining PLA at high temperature over longer residence times than typically experienced in extruders, fiber spinning lines, injection molding machines, accumulators, pipe lines and adapters. As a rough guideline based upon some practical experience, significant decomposition of PLA will occur if polymer residues are held at temperatures above the melting point for prolonged periods, e.g., in excess of 24 hours at 175°C, although this will vary significantly with temperature.

Combustibility

Ingeo biopolymers will burn. Clear to white smoke is produced when product burns. Toxic fumes are released under conditions of incomplete combustion. Do not permit dust to accumulate. Dust layers can be ignited by spontaneous combustion or other ignition sources. When suspended in air, dust can pose an explosion hazard. Firefighters should wear positive-pressure, self-contained breathing apparatuses and full protective equipment. Water or water fog is the preferred extinguishing medium. Foam, alcohol-resistant foam, carbon dioxide or dry chemicals may also be used. Soak thoroughly with water to cool and prevent re-ignition.

Disposal

DO NOT DUMP INTO ANY SEWERS, ON THE GROUND, OR INTO ANY BODY OF WATER. For unused or uncontaminated material, the preferred option is to recycle into the process otherwise, send to an incinerator or other thermal destruction device. For used or contaminated material, the disposal options remain the same, although additional evaluation is required. Disposal must be in compliance with Federal, State/Provincial, and local laws and regulations.

Environmental Concerns

Generally speaking, lost pellets, while undesirable, are benign in terms of their physical environmental impact, but if ingested by wildlife, they may mechanically cause adverse effects. Spills should be minimized, and they should be cleaned up when they happen. Plastics should not be discarded into the environment.

Product Stewardship

NatureWorks has a fundamental duty to all those that use our products, and for the environment in which we live. This duty is the basis for our Product Stewardship philosophy, by which we assess the health and environmental information on our products and their intended use, and then take appropriate steps to protect the environment and the health of our employees and the public.

Ingeo Biopolymer 4043D Technical Data Sheet

Customer Notice

NatureWorks encourages its customers and potential users of its products to review their applications from the standpoint of human health and environmental quality. To help ensure our products are not used in ways for which they

were not intended or tested, our personnel will assist customers in dealing with ecological and product safety considerations. Your sales representative can arrange the proper contacts. NatureWorks literature should be consulted prior to the use of the company's products.

NOTICE:

No freedom from infringement of any patent owned by NatureWorks LLC or others is to be inferred. No information in this publication can be considered a suggestion to infringe patents.

The technical information, recommendations and other statements contained in this document are based upon tests or experience that NatureWorks believes are reliable, but the accuracy or completeness of such information is not guaranteed. Many factors beyond NatureWorks control can affect the use and performance of a NatureWorks product in a particular application, including the conditions under which the product is used and the time and environmental conditions in which the product is expected to perform. Since these factors are uniquely within the user's knowledge or control, it is essential that the user evaluate the NatureWorks product to determine whether it is fit for a particular purpose and suitable for the user's method of application. In addition, because use conditions are outside of NatureWorks control and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is solely responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace, use and disposal practices are in compliance with applicable laws and regulations. NatureWorks LLC assumes no obligation or liability for the information in this document.

NATUREWORKS MAKES NO WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, REGARDING THE INFORMATION CONTAINED HEREIN OR ITS PRODUCTS, INCLUDING BUT NOT LIMITED TO ANY WARRANTY AS TO ACCURACY OR COMPLETENESS OF INFORMATION, OR ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE.

NOTICE REGARDING PROHIBITED USE RESTRICTIONS: Unless specifically agreed to in writing by NatureWorks, NatureWorks LLC will not knowingly sell or sample any product into any of the following commercial or developmental applications (i) components of or packaging for tobacco products, (ii) components of products intended for human or animal consumption, (iii) any application that is intended for any internal contact with human body fluids or body tissues, (iv) as a critical component in any medical device that supports or sustains human life, (v) in any product that is designed specifically for ingestion or internal use by pregnant women, (vi) in any application designed specifically to promote or interfere with human reproduction, (vii) in microbeads, including those used in personal care/cosmetic applications, or (viii) to manufacture bottles or bottle pre-forms in North America.

For additional information please contact NatureWorks via our [website](#) on the tab called [FAQ's](#) or by clicking [here](#).



15305 Minnetonka Blvd., Minnetonka, MN 55345

10.2. Ficha técnica PLA proto-pasta

Proto-pasta

Technical Data Sheet Rev 1.

Conductive PLA

Electrify prints for Simple Circuits & Touch-Sensitive Devices.

Now with improved layer adhesion, increased resilience to break, higher melt flow, and, in general, greater consistency for more trouble-free, higher performance printing experience.

- Great for simple circuitry and interactive projects
- Also experiment with ESD or 3D printed bearings!

How Conductive Is It?

- Volume resistivity of molded resin (not 3D Printed): 15 ohm-cm
- Volume resistivity of 3D printed parts along layers (x/y): 30 ohm-cm
- Volume resistivity of 3D printed parts against layers (z): 115 ohm-cm
- Resistance of a 10cm length of 1.75mm filament: 2-3kohm
- Resistance of a 10cm length of 2.85mm filament: 800-1200ohm

Material Properties

Properties	Value/Description
Base material	PLA
Characteristics	low odor, non-toxic, renewably sourced
Molecular structure	Amorphous
Additives	Carbon black / Polymer
Max particle size	N/A
Density	approx. 1.24 g/cc
Length	Approx. 332 m/kg (1.75 mm) & 124 m/kg (2.85 mm)
Min bend diameter	mm 25 (1.75 mm) & mm 50 (2.85 mm)
Glass transition (Tg) onset	N/A
Melt point (Tm) onset	approx. 155 deg C (310 deg F)
Max use	N/A

Use limit is geometry, load & condition dependent

Print Settings

(Based on Ultimaker s5 .15mm Profile)

Setting	Value
Nozzle Temperature [°C]	215
Heated Bed Temperature [°C]	60
Print Speed [mm/s]	25-45
Flow Rate/Extrusion Multiplier [%]	100
Extrusion Width [mm]	.45 (.05mm larger than nozzle size)
Volume Flow Rate [mm³/s]	2-3

Results may vary based on print settings as well as print quality

For more information please view proto-pasta.com/conductive

10.3. Ficha técnica ISPLEN PP 094 N2M



PP REPSOL ISPLEN PP094N2M

REPSOL ISPLEN PP094N2M is a polypropylene homopolymers of very high fluidity intended for injection moulding. It is a nucleated grade and is characterised by good flow properties that facilitates an easy mould filling and short cycle times. Due to the specific crystalline structure, at the same time, it exhibits high stiffness and low warpage. Articles manufactured with this grade have excellent chemical resistance, are easily decorated and can accept different colouring systems.

Applications

REPSOL ISPLEN PP094N2M is widely used for the production of consumer goods such us:

- Food containers.
- Rigid packaging with very thin walls.
- Toys and small appliances.
- Garden and domestic furniture.

Recommended melt temperature range from 190 to 250°C. Processing conditions should be optimised for each production line.

PROPERTIES	VALUE	UNIT	MÉTHOD
General			
Melt flow rate (230°C/ 2,16 kg)	40	g/10 min	ISO 1133
Density at 23°C	905	kg/m ³	ISO 1183
Mechanical			
Flexural modulus of elasticity	1.700	MPa	ISO 178
Charpy impact strength (23°C,notched)	2,5	kJ/m ²	ISO 179
Thermal			
HDT 0,45 MPa	95	°C	ISO 75
Others			
Shore Hardness	75	-	ISO 868

REPSOL ISPLEN PP094N2M complies with the European Directives regarding materials intended for contact with foodstuffs. The product mentioned herein is not intended to be used for medical, pharmaceutical or healthcare applications and we do not support their use for such applications. For further information, please contact our Technical Service and Development Laboratory or our Customer Care Service.



Storage

REPSOL ISPLEN PP094N2M should be stored in a dry atmosphere, on a paved, drained and not flooded area, at temperatures under 60°C and protected from UV radiation. Storage under inappropriate conditions could initiate degradation processes or undesired migration of additives included in its formulation which may have a negative influence on the processability and properties of the transformed product.

January 2017

10.4. Ficha técnica PP moplen HP501H

Technical Data Sheet

Moplen HP501H

Polypropylene, Homopolymer



Product Description

Moplen HP501H is a polypropylene homopolymer for use in injection and compression molding applications. Moplen HP501H exhibits a good stiffness/impact balance at ambient temperature. It provides good hinge performances on caps, as well as good environmental stress cracking resistance.

Moplen HP501H is used in caps, closures, sprayers, housewares and furniture.

Regulatory Status

For regulatory compliance information, see Moplen HP501H [Product Stewardship Bulletin \(PSB\) and Safety Data Sheet \(SDS\)](#).

This grade is not intended for medical and pharmaceutical applications.

This grade is supported for use in drinking water applications.

Status	Commercial: Active
Availability	Africa-Middle East; Europe
Application	Caps & Closures; Housewares
Market	Consumer Products; Rigid Packaging
Processing Method	Extrusion Blow Molding; Injection Molding; Thermoforming
Attribute	General Purpose; Homopolymer; Medium Impact Resistance; Medium Stiffness

Typical Properties	Nominal Value	Units	Test Method
Physical			
Melt Flow Rate, (230 °C/2.16 kg)	2.1	g/10 min	ISO 1133-1
Density, (23 °C)	0.90	g/cm ³	ISO 1183-1
Mechanical			
Tensile Modulus	1450	MPa	ISO 527-1, -2
Tensile Stress at Yield	33	MPa	ISO 527-1, -2
Tensile Strain at Break	>50	%	ISO 527-1, -2
Tensile Strain at Yield	9	%	ISO 527-1, -2
Impact			
Charpy Impact Strength - Notched, (23 °C, Type 1, Edgewise, Notch A)	8	kJ/m ²	ISO 179
Hardness			
Ball Indentation Hardness, (H 358/30)	72	MPa	ISO 2039-1
Thermal			
Vicat Softening Temperature, (A50)	154	°C	ISO 306
Heat Deflection Temperature B, (0.45 MPa, Unannealed)	90	°C	ISO 75B-1, -2

Notes

These are typical property values not to be construed as specification limits.

Further Information

Health and Safety:

The resin is manufactured to the highest standards, but special requirements apply to certain applications such as food end-use contact and direct medical use. For specific information on regulatory compliance contact your local representative.

Workers should be protected from the possibility of skin or eye contact with molten polymer. Safety glasses are suggested as a minimal precaution to prevent mechanical or thermal injury to the eyes.

Molten polymer may be degraded if it is exposed to air during any of the processing and off-line operations. The products of degradation may have an unpleasant odor. In higher concentrations they may cause irritation of the mucus membranes. Fabrication areas should be ventilated to carry away fumes or vapours. Legislation on the control of emissions and pollution prevention should be observed.

The resin will burn when supplied with excess heat and oxygen. It should be handled and stored away from contact with direct flames and/or ignition sources. While burning, the resin contributes high heat and may generate a dense black smoke.

Recycled resins may have previously been used as packaging for, or may have otherwise been in contact with, hazardous goods. Converters are responsible for taking all necessary precautions to ensure that recycled resins are safe for continued use.

For further information about safety in handling and processing please refer to the Safety Data Sheet.

Conveying:

Conveying equipment should be designed to prevent production and accumulation of fines and dust particles that are contained in polymer resins. These particles can under certain conditions pose an explosion hazard. Conveying systems should be grounded, equipped with adequate filters and regularly inspected for leaks.

Storage:

The resin is packed in 25 kg bags, octabins or bulk containers protecting it from contamination. If it is stored under certain conditions, i. e. if there are large fluctuations in ambient temperature and the atmospheric humidity is high, moisture may condense inside the packaging. Under these circumstances, it is recommended to dry the resin before use. Unfavorable storage conditions may also intensify the resin's slight characteristic odor.

Resin should be protected from direct sunlight, temperatures above 40°C and high atmospheric humidity during storage. Higher storage temperatures may reduce the storage time.

The information submitted is based on our current knowledge and experience. In view of the many factors that may affect processing and application, these data do not relieve processors of the responsibility of carrying out their own tests and experiments; neither do they imply any legally binding assurance of certain properties or of suitability for a specific purpose. This information does not remove the obligation of the customer to inspect the material on arrival and notify us of any faults immediately. It is the responsibility of those to whom we supply our products to ensure that any proprietary rights and existing laws and legislation are observed.

Company Information

For further information regarding the LyondellBasell company, please visit <http://www.lyb.com/>.

© LyondellBasell Industries Holdings, B.V. 2018

Disclaimer

Information in this document is accurate to the best of our knowledge at the date of publication. The document is designed to provide users general information for safe handling, use, processing, storage, transportation, disposal and release and does not constitute any warranty or quality specification, either express or implied, including any warranty of merchantability or fitness for any particular purpose. Users shall determine whether the product is suitable for their use and can be used safely and legally.

In addition to any prohibitions of use specifically noted in this document, LyondellBasell may further prohibit or restrict the sale of its products into certain applications. For further information, please contact a LyondellBasell representative.

Trademarks

The Trademark referenced within the product name is owned or used by the LyondellBasell family of companies.

10.5. Ficha técnica PP maleico fusabond MD 511D

PESCATA LOGADO

PP

EQUIVALENTE GRAP0 MEDIO → FUSABOND P613

DuPont Packaging & Industrial Polymers



The miracles of science®

DuPont Packaging & Industrial Polymers

Fusabond® polymer modifiers

DuPont™ Fusabond® P MD511D → Riqueza en Malicio Medio

Description

Product Description

DuPont™ Fusabond® P MD511D is a chemically modified polypropylene.

Product Characteristics

Processing Method	* not yet determined
Material Status	* Commercial: Active
Availability	* Globally
Uses	* not yet determined
Manufacturer / Supplier	* DuPont Packaging & Industrial Polymers

Properties

Physical

Melt Flow Rate (190°C/2.16 kg)

Nominal Values

22.5g/10 min

Test Method

ASTM D1238 – ISO 1133

Thermal

Melting Point

Nominal Values

324°F (162°C)

Test Method

ASTM D3418 – ISO 3146

Read and understand the Material Safety Data Sheet (MSDS) before using this product

DuPont Worldwide

Asia Pacific

DuPont Singapore PTE Ltd.
1 Maritime Square #07-01
World Trade Centre
Singapore 0409
Telephone 65-273-2244
Fax 65-272-7494

Australia

DuPont (Australia) Ltd.
254 Canterbury Road
Bayswater, Victoria 3153
Australia
Telephone 3-9721-5900
Fax 3-9721-5650

Brazil/South America

DuPont do Brasil, S.A.
Alameda Itapecuru, 506
06454-080 Barueri, SP Brasil
Telephone 5-11-74166-8542 /
8393
Fax 55-11-4166-8720

Canada

DuPont Canada Inc.
P.O. Box 2200, Streetsville
7070 Mississauga, Road
Mississauga, ONT L5M 2H3
Telephone (Canada Only):
800-268-3943 /
905-821 5953
Fax 905-821-5230

DuPont™ Fusabond® P 613

Fusabond® resins Product Data Sheet

SHORT GLASS FIBER FILLED PP
AND PP-WPC COMPOUNDS

MAH GRAFT LEVEL → MEDIUM
↓
0.5%

Description

Product Description DuPont™ Fusabond® P613 is a anhydride modified polypropylene.

Restrictions

- Material Status
 - Commercial: Active
- Availability
 - Globally

Typical Characteristics

- Uses
 - Polymer Modifier
- Applications
 - Coupling agent, short glass fiber filled PP

Typical Properties

Physical	Nominal Values	Test Method (s)	
Density ()	0.903 g/cm ³	ASTM D792	ISO 1183
Melt Flow Rate (190°C/1.0kg, measured value)	49 g/10 min	ASTM D1238	ISO 1133
Melt Index (190°C/2.16kg, estimated value)	120 g/10 min	ASTM D1238	ISO 1133
Thermal	Nominal Values	Test Method (s)	
Melting Point (DSC)	162°C (324°F)	ASTM D3418	ISO 3146

Processing Information

General
Maximum Processing Temperature 300°C (572°F)

FDA Status Information

FUSABOND P613 resin conforms with the Code of Federal Regulations, Title 21, Paragraph 175.105, covering the use of adhesive interlayers in composite packages for food use. This regulation describes adhesives which may be safely used as components of articles intended for use in packaging, transporting or holding food. This regulation requires that either (1) the adhesive is separated from the food by a functional barrier, or (2) the quantity of adhesive which contacts fatty or aqueous foods does not exceed the trace amounts at the seams or edges. Customers should satisfy themselves that the food contact material is serving as a functional barrier to the adhesive.

Regulatory Information

For information on regulatory compliance outside of the U.S., consult your local DuPont representative.

Safety & Handling

As with any hot material, care should be taken to protect the hands and other exposed parts of the body when working with molten polymer.

At temperatures above 300°C (572°F), these resins can evolve low concentrations of fumes. When resins are overheated, more extensive decomposition may occur. Because fumes produced during exposure to high temperatures may be combustible, exposure of overheated resin to atmospheric oxygen should be avoided if possible. Adequate local ventilation should be provided to remove the fumes from the work area.

Disposal of scrap material presents no special problems, and may be accomplished by landfill or by incineration by a properly operated incinerator. Disposal should comply with local, state, and federal regulations. Resin pellets can be a slipping hazard. Loose pellets should be swept up promptly to prevent falls.

For more detailed information on the safe handling and disposal of these resins, a Product Safety Bulletin and OSHA Material Safety Data Sheets can be obtained from the Regional Office serving you.

Read and Understand the Material Safety Data Sheet (MSDS) before using this product

Regional Centres

DuPont operates in more than 70 countries. For help finding a local representative, please contact one of the following regional customer contact centers:

Americas

DuPont Company, BMP26-2363
Lancaster Pike & Route 141
Wilmington, DE 19805 U.S.A.
Telephone +1 302-774-1161
Toll-free (USA) 800-628-6208
Fax +1 302-999-4399

Asia Pacific

DuPont China Holding Co., Ltd.
Shanghai Branch
399 Keyuan Road, Bldg. 11
Zhangjiang Hi-Tech Park
Pudong New District, Shanghai
P.R. China (Postcode: 201203)
Telephone +86 21 3862 2888
Fax +86-21-3862-2889

Europe / Middle East / Africa

DuPont de Nemours Int'l. S.A.
2, Chemin du Pavillon Box 50
CH-1218 Le Grand Saconnex
Geneva, Switzerland
Telephone +41 22 717 51 11
Fax +41 22 717 55 00

DuPont do Brasil, S.A.
Alameda Itapecuru, 506
06454-080 Barueri, SP Brasil
Telephone +55 11 4166 8122
Fax +55 11 4166 8720

<http://fusabond.dupont.com>

The data listed here fall within the normal range of properties, but they should not be used to establish specification limits nor used alone as the basis of design. The DuPont Company assumes no obligations or liability for any advice furnished or for any results obtained with respect to this information. All such advice is given and accepted at the buyer's risk. The disclosure of information herein is not a licence to operate under, or a recommendation to infringe, any patent of DuPont or others. Since DuPont cannot anticipate all variations in actual end-use conditions, DuPont makes no warranties and assumes no liability in connection with any use of this information.

CAUTION: Do not use DuPont materials in medical applications involving implantations in the human body or contact with internal body fluids or tissues unless the material has been provided from DuPont under a written contract that is consistent with DuPont policy regarding medical applications and expressly acknowledges the contemplated use. For further information, please contact your DuPont representative. You may also request a copy of DuPont POLICY Regarding Medical Applications H-50103-3 and DuPont CAUTION Regarding Medical Applications H-50102-3.

Copyright © 2009 DuPont. The DuPont Oval Logo, DuPont™, The miracles of science™, and trademarks designated with "®" are registered trademarks or trademarks of E.I. du Pont de Nemours and Company or its affiliates. All rights reserved.

This data sheet is effective as of 05/19/2008 02:25:03 PM and supersedes all previous versions.



Certificado de inspección

Página 1 de 1

De: DuPont de Nemours International Sàrl
2 Chemin du Pavillon
Le Grand-Saconnex GE 1218
Suiza

Para: WAREHOUSE SAFIC ALCAN SPAIN
P.I.URBASA - C/ BERGUEDA,S/N
SANTA PERPETUA DE MOGODA B 08130
España

Su pedido: 13-38243-OP No de entrega: 7315571009
Pedido de DuPont: 7301402832 Fecha: 07-Feb-2014
Punto de embarque: BELSTOR N.V. PUBLIC WAREHOUSE - Bélgica
Producto: FUSABOND® P613 RESIN
20KG / 44.1LB PL BAG

PRODUCT QUALITY CONTROL DATA

Certificamos que este producto cumple con las Especificaciones de DuPont y que el lote del material indicado a continuación ha sido inspeccionado y ensayado conforme a nuestro estándares de calidad.

No obstante, DuPont no puede garantizar la calidad del producto final al que se le incorpora este material.

Quality Assurance Manager

Lote N°	Material	Valor	Unidad	Min	Max
S413090040	D12931745				
MELT FLOW AT 190C/1000g		50,4300	g/10mn	37	61
MALEIC ANHYDRIDE		0,56	%	0,35	0,70

10.6. Ficha técnica PP CNT 2001

PLASTICYL™

CNT thermoplastic concentrates

PLASTICYL™ PP2001

Polypropylene – carbon nanotubes masterbatches

General Information

Description

PLASTICYL™ is a family of multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) thermoplastic concentrates for applications requiring superior electrical conductivity and electrostatic discharge (ESD) properties. PLASTICYL™ PP2001 is a conductive masterbatch based on polypropylene loaded with 20% of Nanocyl's MWCNTs (NC7000™). Because of its low viscosity and high flow, PLASTICYL™ PP2001 is ideal for injection molding and extrusion processes.

Key Applications

- Electrostatic Discharge (ESD) and electrically conductive parts
- Electrical and Electronics (E&E), automotive and industrial
- Injection molding, extrusion, films
- Conductive chemical packaging

Benefits

- Excellent electrical conductivity at low loading
- Retention of key mechanical properties
- Ease of processing
- High cleanliness

Technical Data

Main Characteristics

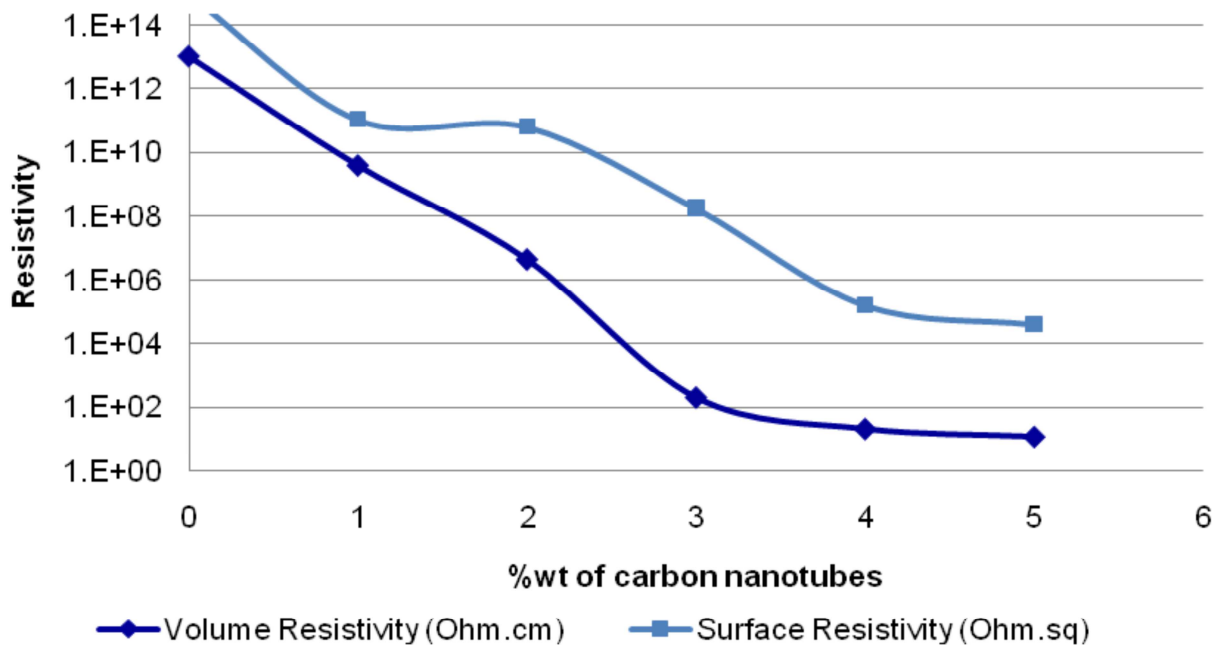
CARBON NANOTUBES LOADING (% _{WT})	REAL DENSITY (G/L) ISO 1183	MELT FLOW INDEX (G/10 MIN)	MELTING POINT (°C) ISO 11357-1,-3
20 ± 1,0	872	Not measurable	165

Typical Performance after Dilution

PROPERTIES	STANDARD	UNITS	NEAT POLY-PROPYLENE	AFTER DILUTION TO:			
				1 % _{WT} of CNTs	2 % _{WT} of CNTs	3,2 % _{WT} of CNTs	5 % _{WT} of CNTs
<i>Volume resistivity</i>	ASTM D4496	Ohm.cm	1,10 ¹³	3,10 ⁹	4,10 ⁶	2,10 ²	1,10 ¹
<i>Surface resistivity</i>	IEC 167	Ohm/sq	1,10 ¹⁵	1,10 ¹¹	6,10 ¹⁰	1,10 ⁸	4,10 ⁴
<i>Young's Modulus</i>	ISO 527-1,2	MPa	1280	1625	1728	1795	1954
<i>Tensile strength at break</i>	ISO 527-1,2	MPa	28,2	33,2	35,5	36,8	38,2
<i>Strain at break</i>	ISO 527-1,2	%	520	436	154	64	16
<i>Charpy notched impact strength</i>	ISO 180	kJ/m ²	2,4	3,0	3,2	3,0	2,4
<i>Melt flow index</i>	ISO 1133:1997	g/10 min	12,0	9,8	5,6	3,2	1,1
<i>Melting point</i>	ISO 11357-1,-3	°C	-	-	-	-	-
<i>Burning behavior</i>	UL 94	Class	-	-	-	-	-

Compounds were processed using an L/D ratio and a 48 twin-screw extruder under proprietary conditions.

Percolation Curves for Volume and Surface Resistivity



Electrical resistivity measurement in accordance to Nanocyl standard method, on standard injection molded IZOD specimens.

In order to get well-dispersed CNT aggregates, Nanocyl recommends the use of polymers with a high Melt Flow Index (MFI).

Commercial/Safety Information

Packaging

PLASTICYL™ PP2001 masterbatches (pellets) are available in different packaging:

- 20 kg sealed white plastic bags,
- 600 kg cardboard octabins.

Minimum Order Quantity

Nanocyl's minimum order quantity for PLASTICYL™ PP2001 is 20 kg.

Custom Grades

Besides the commercial grades, Nanocyl is able to toll-compound any type of PP masterbatches to meet its clients' needs.

Health and Safety

A Material Safety Data Sheets (MSDS) is available to provide both workers and emergency personnel with the proper procedures for handling or working with the PLASTICYL™ PP2001. This MSDS includes information such as physical data (form and color, melting point, etc.), handling and storage recommendations, first aid measures and ecological information. The Safety Data Sheet is provided with any order and should be observed.

Disclaimer

The information contained in this TDS is believed to be accurate to the best of Nanocyl's knowledge and belief at the time of the TDS publication. The information is intended to be used as a guideline and for informational purpose only. Consequently Nanocyl DOES NOT WARRANT that the information or the related products are fit for any particular purpose or use by User and it is for User to check for itself the fitness of the information and/or the related products, including regarding the non-infringement of third parties intellectual property right whether related products are used alone or in combination with other products. Nanocyl shall NOT BE LIABLE, whether contractually or in tort, for damages caused through the use or the reliance on this information and/or the related products.

11 ANEXOS EN FUNCIÓN DEL ÁMBITO DE APLICACIÓN DEL TFG

11.1. Seguridad

Como medidas de seguridad en el laboratorio se dispone de EPIs para todas las operaciones que se realicen en él, así como la existencia de protocolos de actuación en caso de incidentes o accidentes.

A continuación, se mostrarán las fichas con los datos de seguridad de los distintos materiales empleados en el desarrollo del proyecto. Se muestran las fichas de datos del PLA ($(C_3H_4O_2)_n$), del PLA conductor protopasta (PP+compatibilizante+fibra de carbono), del Polipropileno ($(C_3H_6)_n$), de la masterbatch (PP+CNT), y del Polipropileno con anhídrido maleico ($PP + C_2H_2(CO)_2O$).

11.1.1. Ficha de seguridad PLA 4043D



Product name:
Ingeo™ biopolymer
Product code:
4043D

Revision Number: 22

Revision date:
10/14/2016

Print date:
10/14/2016

SAFETY DATA SHEET

Regulation (EC) No. 1907/2006 COMMISSION REGULATION (EU) No. 830/2015 of 20 May 2015

SECTION 1: Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking

1.1. Product identifier

Product name: Ingeo™ biopolymer
Product code: 4043D

1.2. Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

Product Use:

A biopolymer which can be used for thermoformed, coating, injection molded, blow molded, and fiber applications.

1.3. Details of the supplier of the safety data sheet

Supplier:

NatureWorks LLC
15305 Minnetonka Blvd
Minnetonka, MN 55345

sdsinquiry@natureworksllc.com
952-562-3450

1.4. Emergency telephone number

Emergency telephone numbers (24 hours a day):

(Medical Information) (651) 632-9273

(Transportation Information) CHEMTREC: 800-424-9300 (in the United States)

(Transportation Information) CHEMTREC: (703) 527-3887 (outside the United States)

SECTION 2: Hazards identification

2.1. Classification of the substance or mixture

Classification: Not classified

2.2. Label elements

Symbols/Pictograms None

Signal word: None

The information in this Safety Data Sheet (SDS) is provided in good faith and believed to be accurate. This SDS contains a general summary of hazards known to NatureWorks, but does not purport to describe every hazard that exists. NatureWorks and its subsidiaries ("NatureWorks") expect each customer or user of its products (each, a "User") to study this SDS carefully and consult appropriate expertise to become aware of any hazards associated with NatureWorks products. NATUREWORKS MAKES NO WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, REGARDING THE INFORMATION CONTAINED HEREIN OR ITS PRODUCTS, INCLUDING BUT NOT LIMITED TO ANY WARRANTY AS TO ACCURACY OR COMPLETENESS OF INFORMATION, OR ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE.

Ingeo and the Ingeo logo are trademarks or registered trademarks of NatureWorks LLC in the USA and other countries.



Product name:
Ingeo™ biopolymer
Product code:
4043D

Revision Number: 22

Revision date:
10/14/2016

Print date:
10/14/2016

Hazard Statements: None
Precautionary Statements: None

2.3. Other hazards

No information available

SECTION 3: Composition/information on ingredients

Chemical name and CAS	Weight %
Poly lactide resin 9051-89-2	>98

Other standards: This material can generate Particulates Not Otherwise Classifiable (PNOC). The Occupational Safety and Health Administration (OSHA) PEL/TWA for PNOC is 15 mg/m³ for total dust and 5 mg/m³ for the respirable fraction. The American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) TLV/TWA for PNOC is 10 mg/m³ for inhalable particulates and 3 mg/m³ for respirable particulates.

Additional Information: No information available

SECTION 4: First aid measures

Emergency telephone numbers (24 hours a day):

- (Medical Information) (651) 632-9273
- (Transportation Information) CHEMTREC: 800-424-9300 (in the United States)
- (Transportation Information) CHEMTREC: (703) 527-3887 (outside the United States)

4.1. Description of first aid measures

Eye contact: Rinse immediately with plenty of water, also under the eyelids, for at least 15 minutes. Call a physician immediately.

Skin contact: Adverse effects are not expected from accidental skin contact following occupational exposure. After contact with skin, wash immediately with plenty of water. If skin irritation persists, call a physician. Cool skin rapidly with cold water after contact with hot polymer. DO NOT attempt to remove hot polymer from skin or contaminated clothing as skin may be easily damaged. Call a physician immediately.

Inhalation: Move to fresh air. Call a physician immediately.

Ingestion: Drink water as a precaution. Never give anything by mouth to an unconscious person. Do not induce vomiting without medical advice. Call a physician immediately.

Notes to physician: Treat symptomatically.

4.2. Most important symptoms and effects, both acute and delayed

No information available

4.3. Indication of any immediate medical attention and special treatment needed



Product name:
Ingeo™ biopolymer
Product code:
4043D

Revision Number: 22

Revision date:
10/14/2016

Print date:
10/14/2016

No information available

SECTION 5: Firefighting measures

Flammability:

Autoignition temperature: 388C

Flammability Limits in Air:

Flammable limits in air - lower (%): Not applicable

Flammable limits in air - upper (%): Not applicable

5.1. Extinguishing media

Suitable extinguishing media: Foam. Water. Carbon dioxide (CO₂). Dry chemical. Alcohol resistant foams are preferred if available. General-purpose synthetic foams (including AFFF) or protein foams may function, but much less effectively.

Unsuitable extinguishing media - None known

5.2. Special hazards arising from the substance or mixture

Burning produces obnoxious and toxic fumes Aldehydes, Carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO₂)

5.3. Advice for firefighters

Special protective equipment for firefighters: As in any fire, wear self-contained breathing apparatus pressure-demand, MSHA/NIOSH (approved or equivalent) and full protective gear

Under fire conditions: Cool containers / tanks with water spray Water mist may be used to cool closed containers Fine dust dispersed in air may ignite. Risks of ignition followed by flame propagation or secondary explosions shall be prevented by avoiding accumulation of dust, e.g. on floors and ledges.

SECTION 6: Accidental release measures

6.1. Personal precautions, protective equipment and emergency procedures

6.1.1. For non-emergency personnel

- Use personal protective equipment as required
- Avoid contact with skin and eyes
- Avoid dust formation
- Remove all sources of ignition
- Sweep up to prevent slipping hazard

6.1.2. For emergency responders

- Use with proper personal protective equipment (see Section 8).

6.2. Environmental precautions

- Do not flush into surface water or sanitary sewer system
- Do not allow material to contaminate ground water system.

6.3. Methods and material for containment and cleaning up

- Clean up promptly by scoop or vacuum.
- Sweep up and shovel into suitable containers for disposal

6.4. Reference to other sections

- No information available



Product name:
Ingeo™ biopolymer
Product code:
4043D

Revision Number: 22

Revision date:
10/14/2016

Print date:
10/14/2016

SECTION 7: Handling and storage

7.1. Precautions for safe handling

- Use personal protective equipment as required
- Avoid contact with skin and eyes
- Low hazard for usual industrial or commercial handling
- Workers should be protected from the possibility of contact with molten material during fabrication
- Avoid dust formation
- If small particles are generated during further processing, handling, or by other means, combustible dust concentrations in air may form

7.2. Conditions for safe storage, including any incompatibilities

- Store at temperatures not exceeding 50 °C/ 122 °F. Keep cool
- No special restrictions on storage with other products.

7.3. Specific end use(s)

- No data available

SECTION 8: Exposure controls/personal protection

8.1. Control parameters

- None established.
- This material can generate Particulates Not Otherwise Classifiable (PNOC). The Occupational Safety and Health Administration (OSHA) PEL/TWA for PNOC is 15 mg/m³ for total dust and 5 mg/m³ for the respirable fraction. The American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) TLV/TWA for PNOC is 10 mg/m³ for inhalable particulates and 3 mg/m³ for respirable particulates.
- Where reasonably practicable this should be achieved by the use of local exhaust ventilation and good general extraction.
- Provide appropriate exhaust ventilation at places where dust is formed.

8.2. Exposure controls

Eye protection: Safety glasses with side-shields. Goggles

Skin and body protection: Impervious clothing

Respiratory protection: Respirator must be worn if exposed to dust. Wear respirator with dust filter. Respiratory protection is needed if any of the exposure limits in Section 3 are exceeded. Consult an industrial hygiene professional prior to respirator selection and use. Use a positive-pressure air supplied respirator if there is any potential for an uncontrolled release, exposure levels are not known, or any other circumstances where air-purifying respirators may not provide adequate protection. **WARNING:** Air purifying respirators do not protect workers in oxygen-deficient atmospheres.

Hand protection: Preventive skin protection.

Hygiene measures: Avoid contact with skin, eyes and clothing.

Special hazard: Workers should be protected from the possibility of contact with molten material during fabrication.

Product name:
Ingeo™ biopolymer
Product code:
4043D

Revision Number: 22

Revision date:
10/14/2016

Print date:
10/14/2016

SECTION 9: Physical and chemical properties

9.1. Information on basic physical and chemical properties

Physical state: Solid
Appearance: Clear, translucent, opaque, pellets.
Color: Clear Translucent Opaque
Odor: Sweet
pH: Not applicable
Vapor pressure: Not determined
Vapor density: Not determined
Evaporation rate: Not determined
Density: 1.25
Decomposition temperature: 482F (250C)
Boiling point / boiling range: Not applicable
Melting point / melting range: 150-180C (302- 356F), Tg (Glass Transition Temperature): 55-60C (131-140F)
Autoignition temperature: 388C
Flammability: Fine dust dispersed in air may ignite
Flammability Limits in Air: No information available
Water solubility: Insoluble
Solubility in other solvents: Not determined
Solubility: Not determined

9.2. Other information

No information available

SECTION 10: Stability and reactivity

10.1. Reactivity

None expected under conditions of normal use.

10.2. Chemical stability

Stable under recommended storage conditions

10.3. Possibility of hazardous reactions

None expected under conditions of normal use

10.4. Conditions to avoid

Temperatures above 446F (230 °C).

Avoid keeping resin molten for excessive periods of time at elevated temperatures.
Prolonged exposure will cause polymer degradation

10.5. Incompatible materials

Oxidizing agents
Strong bases

10.6. Hazardous decomposition products

Burning produces obnoxious and toxic fumes
Aldehydes, Carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO₂)



Product name:
Ingeo™ biopolymer
Product code:
4043D

Revision Number: 22

Revision date:
10/14/2016

Print date:
10/14/2016

SECTION 11: Toxicological information

11.1. Information on toxicological effects

Principle routes of exposure:	Eye contact Skin contact Inhalation Ingestion
Acute toxicity:	There were no target organ effects noted following ingestion or dermal exposure in animal studies.
Local effects:	Product dust may be irritating to eyes, skin and respiratory system Resin particles, like other inert materials, are mechanically irritating to eyes. Ingestion may cause gastrointestinal irritation, nausea, vomiting and diarrhea
Specific effects:	May cause skin irritation and/or dermatitis Ingestion may cause gastrointestinal irritation, nausea, vomiting and diarrhea Inhalation of dust may cause shortness of breath, tightness of the chest, a sore throat and cough Burning produces irritant fumes.
Long term toxicity	Did not cause skin allergic reactions in skin sensitization studies using guinea pigs.
Mutagenic effects:	Not mutagenic in AMES Test
Reproductive toxicity:	No data is available on the product itself.
Carcinogenic effects:	This product does not contain any carcinogens or potential carcinogens as listed by OSHA, IARC or NTP
Target organ effects:	There were no target organ effects noted following ingestion or dermal exposure in animal studies.
Skin:	LD50/dermal/rabbit > 2000 mg/kg
Ingestion:	LD50/ oral/ rat > 5000 mg/kg
Further information:	No information available

SECTION 12: Ecological information

12.1. Toxicity

EC50/72h/algae > 1100 mg/L

12.2. Persistence and degradability

Inherently biodegradable under industrial composting conditions

12.3. Bioaccumulative potential

Not expected to bioconcentrate or bioaccumulate.

12.4. Mobility in soil

No data available

12.5. Results of PBT and vPvB assessment



Product name:
Ingeo™ biopolymer
Product code:
4043D

Revision Number: 22

Revision date:
10/14/2016

Print date:
10/14/2016

Not applicable

12.6. Other adverse effects
No information available

SECTION 13: Disposal considerations

13.1. Waste treatment methods

In compliance with the requirements of Directive 2008/98/EC

Waste from residues / unused products: In accordance with local and national regulations Should not be released into the environment Do not contaminate ponds, waterways or ditches with chemical or used container. Contact manufacturer.

Contaminated packaging: Empty remaining contents Do not re-use empty containers. Empty containers should be transported/delivered using a registered waste carrier to local recyclers for disposal.

THE COMPANY HAS NO CONTROL OVER THE MANAGEMENT PRACTICES OR MANUFACTURING PROCESSES OF PARTIES HANDLING OR USING THIS MATERIAL. THE INFORMATION PRESENTED HERE PERTAINS ONLY TO THE PRODUCT AS SHIPPED IN ITS INTENDED CONDITION

SECTION 14: Transport information

Applicable to: ADR/RID: IMDG: ICAO/IATA: ADN

- 14.1. UN number None
- 14.2. UN proper shipping name None
- 14.3. Transport hazard class(es) None
- 14.4. Packaging group None
- 14.5. Environmental hazards None
- 14.7. Transport in bulk according to Annex II of Marpol and the IBC Code None

SECTION 15: Regulatory information

15.1. Safety, health and environmental regulations/legislation specific for the substance of mixture

- No information available

15.2. Chemical safety assessment

- Not applicable

Regulatory Information:

(not meant to be all inclusive - selective regulations represented)

Regulatory requirements are subject to change and may differ between locations. It is the User's responsibility to ensure that all activities comply with all federal, state or provincial and locals laws and regulations. The following specific information is made for the purpose of complying with numerous national, federal, state or provincial, and local laws and regulations. See other sections for health and safety information.

U.S. REGULATIONS

Sara 313 title III: Not Listed

TSCA Inventory List: Listed



Product name:
Ingeo™ biopolymer
Product code:
4043D

Revision Number: 22

Revision date:
10/14/2016

Print date:
10/14/2016

STATE REGULATIONS

California Proposition 65: Not Listed

INTERNATIONAL INVENTORIES

Canada DSL Inventory List : Listed

REACH/EU EINECS List : Components are in compliance with and/or are listed.

Japanese inventory (ENCS): Listed

Australia (AICS): Listed

Korean chemical inventory: Listed

Phillipines (PICCS) inventory: Contact NatureWorks for additional information.

Taiwan Chemical Substance inventory (TCSI): Listed

China inventory of existing chemical substances list : Listed

SECTION 16: Other information

Label information: Ingeo™ biopolymer
Product code: 4043D

Reason for revision: Updated to be compliant with 2015/830/EC

Revision Number: 22
Revision date: 10/14/2016
Print date: 10/14/2016

Prepared by: NatureWorks LLC Health and Safety

NOTICE REGARDING APPLICATION RESTRICTIONS: The company does not recommend any of its products, including samples, for use: (A) in any application which is intended for any internal contact with human body fluids or body tissues (B) as a critical component in any medical device that supports or sustains human life; and (C) specifically pregnant women or in any applications designed specifically to promote or interfere with human reproduction. Components of products intended for human or animal consumption.

11.1.2. Ficha de seguridad PLA proto-pasta

Proto-pasta

CDP1xxxx

Safety Data Sheet

Date of issue: 5-Oct-18

Section 1: Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking

1.1 Product Identifier

Product form Filament
Trade name Composite Conductive Fiber PLA
Product code CDP1xxxx

1.2 Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

For use in 3D printers at recommended temperatures

1.3 Details of the supplier of the safety data sheet

Proto Plant
12001 NE 60th Way, B-2
Vancouver, WA 98682
www.proto-pasta.com

Emergency telephone number: 503-877-5268

Section 2: Hazards identification

2.1 Classification of the substance or mixture

No classified

2.2 Label elements

No labeling applicable

2.3 Other hazards

No additional information applicable

2.4 Unknown acute toxicity (GHS US)

Not applicable

Section 3: Composition/Information on ingredients

3.1 Substances/Mixtures

Chemical Name	CAS No	Weight %
Polyactide resin	9051-89-2	>65
Carbon black	1333-86-4	<21.43
Polymer	n/a	<12.7

Section 4: First-aid measures

4.1 Description of first-aid measures

First-aid measures after

Inhalation	Most to fresh air. If irritation persists, seek medical attention.
Skin contact	Wash with soap and water. For thermal burns, immediately flush with cold water. Do not attempt to remove polymer from skin. Obtain medical attention.
Eye contact	First aid not likely required. Flush with water. Consult physician if symptoms persist.
Ingestion	Obtain immediate medical attention. For poison emergency in the US,

Proto-pasta

CDP1xxxx

Safety Data Sheet

Date of issue: 5-Oct-18

call 1-800-222-1222

4.2 Most important symptoms and effects, both acute and delayed

No additional information available

4.3 Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

Treat symptomatically

Section 5: Firefighting measures

5.1 Extinguishing media

Suitable extinguishing data

Water spray, dry powder, foam

Unsuitable extinguishing data

None known

5.2 Special hazards arising from the substance or mixture

Burning produces obnoxious and toxic fumes

5.3 Advice for firefighters

As in any fire, wear self-contained breathing apparatus and full protective gear

Section 6: Accidental release measures

6.1 Personal precautions, protective equipment, and emergency procedures

6.1.1 For non-emergency personnel

Sweep up to prevent slipping hazard

6.1.2 For emergency responders

Wear protective gear

6.2 Environmental precautions

Do not flush into surface water or sanitary sewer system. Do not allow material to contaminate ground water systems.

6.3 Methods and material for containment and cleaning up

Clean up promptly with scoop or vacuum. Sweep up and shovel into suitable containers for disposal.

6.4 Reference to other sections

No additional information available

Section 7: Handling and Storage

7.1 Precautions for safe handling

Precautions for safe handling

Ensure good ventilation of the work station. Wear personal protective equipment.

Hygiene measures

Do not eat, drink, or smoke when using this product. Always wash hands after handling the product.

7.2 Conditions for safe storage, including any incompatibles

Store in a well-ventilated place. Keep cool.

7.3 Specific end use(s)

No additional information available

Proto-pasta

CDP1xxxx

Safety Data Sheet

Date of issue: 5-Oct-18

Section 8: Exposure controls/personal protection

8.1 Control parameters

Where reasonably practicable, use local exhaust ventilation and good general extraction. Provide appropriate exhaust ventilation in places where dust is formed.

8.2 Exposure controls

Appropriate engineering controls	Ensure good ventilation of the work station
Hand protection	Protective gloves
Eye protection	Safety glasses
Skin and body protection	Impervious clothing
Respiratory protection	In case of insufficient ventilation, wear suitable respiratory equipment
Environmental exposure controls	Avoid release into the environment

Section 9: Physical and chemical properties

9.1 Information on basic physical and chemical properties

Physical state	Solid
Appearance	Monofilament plastic, thin strand
Color	Black
Odor	Light, sweet odor during processing; none at room temperature
Odor threshold	Not applicable
pH	Not applicable
Melting point	195-225C
Freezing point	Not applicable
Boiling point	Not applicable
Flash point	Not determined
Relative evaporation rate	Not applicable
Flammability	Combustible if heated
Explosion limits	Not applicable
Explosive properties	Not applicable
Oxidizing properties	Not applicable
Vapor pressure	Not determined
Relative density	1.24 g/cc
Relative vapor density at 20C	Not determined
Solubility	Insoluble
Log Pow	Not determined
Log Kow	Not determined
Auto-ignition temperature	300-400C
Decomposition temperature	250C
Viscosity	Not applicable
Viscosity, kinematic	Not applicable
Viscosity, dynamic	Not applicable

9.2 Other information

Proto-pasta

CDP1xxxx

Safety Data Sheet

Date of issue: 5-Oct-18

No other information available

Section 10: Stability and reactivity

10.1 Reactivity

Stable when stored as recommended

10.2 Chemical Stability

Stable when stored/used as recommended

10.3 Possibility of hazardous reactions

None known

10.4 Conditions to avoid

Temperatures above 230C

10.5 Incompatible materials

Oxidizing agents, strong acids, strong bases.

10.6 Hazardous decomposition products

Burning produces obnoxious and toxic fumes. Aldehydes, carbon monoxide, carbon dioxide

Section 11: Toxicological information

11.1 Information on toxicological effects

Acute toxicity	None known
Skin corrosion/irritation	Contact with molten material may cause thermal burns
Serious eye damage/irritation	Contact with dust/fumes may cause irritation
Respiratory or skin sensitization	None known
Germ cell mutagenicity	Not determined
Carcinogenicity	Suspected of causing cancer
Reproductive toxicity	Not classified
STOT-single exposure	Not determined
STOT-repeated exposure	Not determined
Aspiration hazard	None known

Section 12: Ecological information

12.1 Toxicity

Not determined

12.2 Persistence and degradability

Not determined

12.3 Bioaccumulative potential

Not determined

12.4 Mobility in soil

Not determined

12.5 Results of PBT and vPvB assessment

Not applicable

12.6 Other adverse effects

No other information available

Proto-pasta

CDP1xxxx

Safety Data Sheet

Date of issue: 5-Oct-18

Section 13: Disposal considerations

13.1 Waste treatment methods

In accordance with local and national regulations. Do not contaminate ponds, waterways, or ditches with chemical or used container. For recycling, contact local waste disposal centers.

Section 14: Transport information

Not regulated under the US Department of Transportation

Section 15: Regulatory information

15.1 US Federal regulations

SARA 313: None

IARC: None

15.2 International regulations

Components are in compliance and/or are listed

15.3 US State regulations

Prop 65: This product contains a chemical, Carbon Black, which is known to the State of CA to cause cancer when unbound particles are inhaled.

Right to Know Hazardous Substance List-New Jersey: None

Section 16: Other information

Prepared by	Protoplant Inc
Reason for Revision	GHS compliance
Revision Date	10/05/2018

Disclaimer: The information provided in this SDS is correct to the best of our knowledge, information, and belief at the date of its publication. The information given is designed only as a guide for safe handling, use, processing, storage, transportation, disposal, and release, and is not to be considered as a warranty or quality specification. The health and safety precautions contained herein may not be adequate for all individuals and/or situations. It is the user's obligation to evaluate and use this product safely, and to comply with all applicable laws and regulations. Nothing contained herein shall be construed as a license for the use of any product in a manner that would infringe existing patents. The information relates only to the specific material designated, and may not be valid for such material used in combination with any other material or in any process, unless specified in the text.

11.1.3. Ficha de seguridad ISPLEN PP 094 N2M



INFORMATION NOTE ABOUT PRODUCT SAFETY

REPSOL ISPLEN PP094N2M

SECTION 1. Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking

1.1 Product identifier

Commercial name	REPSOL ISPLEN PP094N2M
Chemical name	Polypropylene homopolymer.
Synonyms	N/A
CAS	N/A
EC (EINECS)	N/A
Index No (annex VI Regulation EC No 1272/2008)	N/A
Registration Number	N/A
Authoritation Number	N/A

1.2 Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

Consult technical information.

1.3 Details of the supplier of the information note about product safety

Company	REPSOL QUÍMICA, S.A.
Address	Méndez Álvaro, 44 28045 - MADRID, Spain
Phone	+34 917538000/+34 917538100
Fax	+34 902303145
e-mail address	SDSChemicals@repsol.com

SECTION 2. Hazards identification

2.1 Classification of the substance or mixture	2.2 Label elements	
CLASSIFICATION Reg.(CE)1272/2008(CLP)	LABELLING	
N/A	Pictograms N/A	
	Signal word	N/A

INFORMATION NOTE ABOUT PRODUCT SAFETY

	Hazard statements	N/A
	Supplemental information	N/A
	Precautionary statements	N/A

- Supplementary elements which must be displayed on the labels

N/A

- Special packaging requirements

Containers which must be provided with a child safety seal:

Not applicable

Tactile hazard warning:

Not applicable

2.3 Other hazards

Results of the assessment of PBT and vPvB in the product, in accordance with the criteria set out in Annex XIII of REACH, can be found in Section 12.5 of this information note about product safety.

Please refer to Sections 5, 6 and 7 of this information note about product safety for information on other dangers, different from classification dangers but which may contribute to the overall hazards of the product.

SECTION 3. Composition/information on ingredients

3.1. Substances

Not applicable

3.2. Mixtures

Propylene homopolymer with a degree of purity over 99% with additives.

Dangerous components Reg. (CE) 1272/2008 (CLP)	Concentration (%)	Hazard statements
N/A		

SECTION 4. First aid measures

4.1. Description of first aid measures

Inhalation: Move the person to fresh air.

INFORMATION NOTE ABOUT PRODUCT SAFETY

Administer oxygen if necessary.

Ingestion/Aspiration: It is not frequent.
Intestinal absorption is very low.

Contact skin: In case of burns from a melted product, quickly cool the material with abundant water.

Do not remove the solidified product off burn without medical assistance.
See a doctor and treat as a normal burn.

Contact eyes: In case of burns from a melted product, quickly cool the material with abundant water.

Do not remove the solidified product off burn without medical assistance.
See a doctor and treat as a normal burn.

In case of contact with eyes wash with plenty of water if necessary, keeping your eyes open for at least 15 minutes.

4.2. Most important symptoms and effects, both acute and delayed

Inhalation: Powder polypropylene may be irritating to nose and throat.
Vapors from melted product may cause irritation to the respiratory tract.

Ingestion/Aspiration: This type of exposure is easy to prevent and infrequent.
Not toxic if swallowed.

Contact skin: Contact with molten product may cause burns.

Contact eyes: Vapors from melted product and powdery material may be irritating to the eyes.
Contact with molten product may cause burns.

4.3. Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

Seek medical care.

SECTION 5. Firefighting measures

5.1. Extinguishing media

Suitable extinguishing media: AFFF foam, dry chemicals powder, CO₂, and water spray.

INFORMATION NOTE ABOUT PRODUCT SAFETY

Unsuitable extinguishing media: Water applied directly in jet stream may disperse the product.

5.2. Special hazards arising from the substance or mixture

Combustion products: Complete combustion: CO₂, and H₂O. Incomplete combustion: CO, soot, aldehydes, ketones, hydrocarbons and volatile fatty acids.

Special measures: N/A

Special hazards: Molten polymer may spread fire. Fire may produce irritating gases.

5.3. Advice for firefighters:

Clothing and gloves resistant to fire and SCBA.

SECTION 6. Accidental release measures

6.1. Personal precautions, protective equipment and emergency procedures

Personal precautions: Avoid contact with melted product and inhalation of vapors. Prevent inhalation of the polymer powder. Keep unnecessary people away.

Personal protection: Use protective mask in presence of polymer powder. In case of high concentrations of vapors from melted product, respiratory protective mask is recommended. Wear safety goggles and waterproof gloves to avoid direct contact with melted product.

6.2. Environmental precautions

Avoid spillage into sewers and public waterways. Avoid product dispersion.

6.3. Methods and material for containment and cleaning up

To prevent slipping and sliding, spills should be collected with shovels or other means and placed into suitable containers.

6.4. Reference to other sections

Section 8 contains more detailed advice on personal protective equipment and section 13 on waste disposal.

SECTION 7. Handling and storage

7.1. Precautions for safe handling

INFORMATION NOTE ABOUT PRODUCT SAFETY

General precautions: Do not smoke, eat, or drink while handling product.
Wear appropriate protective equipment in the areas of handling molten product.
Remove all sources of ignition in the area of product handling and storage.
Transport equipment should be properly grounded (static charge accumulation by friction).
Ensure safe systems of work.

Specific conditions: Good local exhaust ventilation system.
Protective mask in presence of vapors from melted product and powdery material.

7.2. Conditions for safe storage, including any incompatibilities

Temperature and decomposition products: The product is stable under normal conditions.

Dangerous reactions: N/A

Storage conditions: Storage at room temperature and protect it from sunlight in cool and well ventilated places.

Storage in properly labeled and sealed containers.

Protect containers from fire.

Eliminate all possible sources of ignition.

Polymer has a marked tendency to build up static charge when transferred by pneumatic transport, so proper grounding should be ensured.

Never weld in storage areas without proper precautions.

Incompatible materials: Chlorine, fuming nitric acid and strong oxidizing agents.

7.3. Specific end use(s)

See section 1 or exposure scenario

SECTION 8. Exposure controls/personal protection

8.1 Control parameters

N/A

DNEL N/A

PNEC N/A

8.2 Exposure controls

Local appropriate ventilation. Do not smoke and avoid all ignition sources. Avoid prolonged contact and inhalation of vapors.

Individual protection measures, such as personal protective equipment

INFORMATION NOTE ABOUT PRODUCT SAFETY

Respiratory protection: Respiratory protective mask when melted product vapors or dust are present.

Skin protection: Gloves, appropriate footwear and clothing.

Eye/face protection: Safety goggles to avoid splashes when handling melted product.

Other protective equipment: Showers and eye-washers in the work area.

Specific hygiene measures: Good work practices and the adoption of good personal hygiene measures reduce unnecessary exposures. Showers should be used. Use soap and no other solvents. Use skin reconditioning cream after work.

Medical Conditions Aggravated by Exposure: N/A

Environmental exposure controls:

Product should not reach the environment through wastewater or sewage. Measures to take in case of accidental release can be found in Section 6 of this information note about product safety.

SECTION 9. Physical and chemical properties

9.1 Information on basic physical and chemical properties

Appearance: Solid (pellets).

Odour: Odorless.

Odour threshold: N/A (*)

Colour: Whitish.

pH: N/A (*)

Melting point/freezing point: 160-170°C

Initial boiling point and boiling range: N/A (*)

Flash point: > 320°C

Evaporation rate: N/A (*)

Flammability (solid, gas): N/A (*)

Upper/lower flammability or explosive limits: N/A (*)

Vapour pressure: N/A (*)

Vapour density: N/A (*)

Density: 902 kg/m³ (ASTM-D-1505)

Solubility(ies): Aromatic solvents at high temperatures.

Partition coefficient: n-octanol/water: N/A (*)

Auto-ignition temperature: N/A (*)

Decomposition temperature: N/A (*)

Viscosity: N/A (*)

Explosive properties: N/A (*)

Oxidising properties: N/A (*)

9.2 Other information

Water solubility: Insoluble

Heat of combustion: 10000 cal/g

INFORMATION NOTE ABOUT PRODUCT SAFETY

(*) No data available at the time of writing or because it is not applicable due to the nature and danger of the product.

SECTION 10. Stability and reactivity

- 10.1. Reactivity:** N/A
- 10.2. Chemical stability:** Stable material at room temperature. The powder polymer may explode.
- 10.3. Possibility of hazardous reactions:** Chlorine, fuming nitric acid and strong oxidizing agents.
- 10.4. Conditions to avoid:** Avoid direct contact with the flames and high temperatures.
- 10.5. Incompatible materials:** N/A
- 10.6. Hazardous decomposition products:** Decomposition products: At temperatures above 300°C it decomposes emitting hydrocarbons. Complete combustion products: CO₂, and H₂O. Incomplete combustion products: CO, soot, aldehydes, ketones, hydrocarbons and volatile fatty acids.

SECTION 11. Toxicological information

11.1. Information on toxicological effects

The provided toxicological information results from the application of Annexes VII to XI of Regulation 1907/2006 (REACH).

Acute toxicity: N/A

Skin corrosion/irritation: N/A

Serious eye damage/irritation: N/A

Respiratory or skin sensitisation: N/A

Germ cell mutagenicity: N/A

Carcinogenicity: IARC classification: Group 3 (The product is not classifiable as to its carcinogenicity to humans).

Product rating corresponds to the comparison of the results from the toxicological studies with the criteria set out in Regulation (EC) No 1272/2008 for CMR, categories 1A and 1B.

Reproductive toxicity: No evidence of reproductive toxicity in mammals.

INFORMATION NOTE ABOUT PRODUCT SAFETY

STOT-single exposure: N/A

STOT-repeated exposure: N/A

Aspiration hazard: N/A

SECTION 12. Ecological information

- 12.1. Toxicity:** No data on toxicity to aquatic organisms.
- 12.2. Persistence and degradability:** Polypropylene has long hydrocarbon insoluble chains. This causes it not to biodegrade and have a high persistence.
- 12.3. Bioaccumulative potential:** No bioaccumulative problems in living organisms or incidence in the trophic food web are expected.
- 12.4. Mobility in soil:** N/A
- 12.5. Results of PBT and vPvB assessment:** This mixture contains no substance considered to be PBT or vPvB.
- 12.6. Other adverse effects:** N/A

SECTION 13. Disposal considerations

13.1. Waste treatment methods

Disposal: Dissolve or mix material with a combustible solvent and burn in a chemical incinerator equipped with an afterburner and scrubber. Recycle material when possible.

Handling: Labeled and sealed containers.

Provisions: Establishments and companies which recover, dispose, store, transport or handle waste should comply with Dir. 2008/98/EC on waste, or other local, national or community provisions.

SECTION 14. Transport information

- 14.1. UN number:** N/A
- 14.2. UN proper shipping name:**
N/A
- 14.3. Hazard classes for transportation:** N/A

INFORMATION NOTE ABOUT PRODUCT SAFETY

14.4. Packing group

ADR/RID: N/A

IATA-DGR: N/A

IMDG: N/A

14.5. Environmental hazards

ADR/RID: N/A

IATA-DGR: N/A

IMDG: N/A

14.6. Special precautions for user

Stable at room temperature during transport. To avoid spilling, transport in secure, properly sealed containers.

14.7. Transport in bulk in accordance with appendix II of the Marpol agreement 73/78 and the IBC code

No category assigned for the IBC code.

SECTION 15. Regulatory information

15.1. Safety, health and environmental regulations/legislation specific for the substance or mixture

COMMISSION REGULATION (EU) No 2015/830.

Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS).

Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and the Council of 16 December 2008 on classification, labeling and packaging of substances and mixtures (CLP).

Regulation (EC) No 1907/2006 concerning Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH).

European Agreement concerning the international carriage of dangerous goods by road (ADR).

Regulation on the international transport of dangerous goods on the railway. (RID)

International maritime code of dangerous goods. (IMDG)

International Air Transport Association (IATA) regulation pertaining to air shipment.

International Bulk Chemical Code (IMSBC Code), MARPOL 73/78.

.

Commission Regulation Other hazards

Polypropylene (CAS: 9003-07-0) is listed in TSCA Chemical Inventory, EPA (June, 1993).

15.2. Chemical safety assessment

A chemical safety assessment has not been carried out.

INFORMATION NOTE ABOUT PRODUCT SAFETY

SECTION 16. Other information

Glossary

MSDS: Material safety data sheet
CAS: Chemical Abstract Service
IARC: International Agency for Research on Cancer
ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists.
TLV: Threshold Limit Value
TWA: Time Weighted Average
STEL: Short-term Exposure Level
REL: Recommendable Exposure Limit
PEL: Permissible Exposure Limit
INSHT: Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.
VLA-ED: Environmental limit value - daily exposure
VLA-EC: Limit environmental value - short exposure
DNEL/DMEL: Derived no-effect level / Derivation of minimal effects levels
PNEC: Predicted No Effect Concentration
LD50: Lethal Dose Medium
LC50: Lethal Concentration Medium
EC50: Effective Concentration Medium
IC50: Inhibitory Concentration Medium
BOD: Biological Oxygen Demand.
NOAEL: No observable adverse effect level
NOEL: No observed effect level
NOAEC: No observed adverse effect concentration
NOEC: No observed effect concentration
N/A: Not applicable
|| - | : Changes from the last revision

Data Bases consulted

EINECS: European Inventory of Existing Commercial Substances.
TSCA: Toxic Substances Control Act, US Environmental Protection Agency.
HSDB: US National Library of Medicine.
RTECS: US Dept. of Health & Human Services.

Hazard Class-and-Category shown in the document

N/A: Not applicable

Changes from the last revision: Section 2, 3, 7, 9, 14, 15, 16.

Purchasing companies have an obligation to ensure that their employees are properly trained on the safe handling and use of the product in accordance with the guidelines contained in this information note about product safety.

Furthermore, companies purchasing this product are required to inform their employees, and individuals who could manipulate or use it within their facilities, about all indications included in the



INFORMATION NOTE ABOUT PRODUCT SAFETY

INFORMATION NOTE ABOUT PRODUCT SAFETY, in particular those relating to the product's risks to the health and safety of people and to the environment.

Safety Information Sheet/Fact Sheet prepared in compliance with Article 32 of Regulation (EC) 1907/2006 (REACH), in order to communicate information down the supply chain for substances on their own or in mixtures for which a safety data sheet is not required in the SDS format. Therefore, this document does not constitute a Material Safety Data Sheet (MSDS/SDS) according to Article 31 of REACH, given that for the purposes of REACH, it is not compulsory to provide a MSDS/SDS for the substance or mixture covered under this Safety Information Sheet/Fact Sheet.

The information contained in this Safety Information/Fact Sheet has been prepared by Repsol in accordance with the best available information based on technical data believed to be reliable at the time of issue. Recipients rely on the information at their own risk. Consequently, no aspect of this document should be construed as a recommendation on the use of any substance or mixture, nor as any use recommendation that may be in conflict with existing patents that may cover or protect any substance, mixture or product, or its use. This document does not constitute any license granting, and consequently the recipient is not granted freedom of operation under any patent owned by Repsol (the issuer of this document) or third parties.

All information, and where appropriate, statements or suggestions contained in this Safety Information Sheet/Fact Sheet are exempt from warranty, express or implied, regarding the accuracy of the information, and the risk associated with the use of the same including marketing, fitness for a particular purpose and for any use, or that the use of such information will not infringe any patent. All implied warranties of merchantability or fitness for any purpose are expressly excluded and consequently Repsol assumes no responsibility for the results obtained or for any damage (including damage to people, property and environment) that may arise, in whole or in part, from the use made by the recipient of the information contained therein.

11.1.4. Ficha de seguridad PP moplen HP501H

Moplen HP501H

Version 1.4

Revision Date 05/24/2020

Print Date 09/09/2020

SDS No.: BE8622

1. Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking

1.1 Product identifier

Trade name : Moplen HP501H
Synonyms : 1-Propene, homopolymer, PP
Substance name : Polypropylene
Substance No. : 9003-07-0
Chemical characterization : Polypropylene Homopolymer

1.2 Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

Identified uses : Manufacture of plastic articles by injection molding, extrusion or other conversion process.

Prohibited uses : FDA Class III medical devices; European class III medical devices; Health Canada class IV Medical Devices; Applications involving permanent implantation into the body; Life-sustaining medical applications

1.3 Details of the supplier of the safety data sheet

Company	Registration number	Telephone
Basell Sales & Marketing Company B.V. Delftseplein 27E 3013 AA Rotterdam Netherlands	NA	31 (0) 10 275 55 00
E-mail address Responsible/issuing person	: product.safety@lyb.com	

1.4 Emergency telephone number

Basell Sales & Marketing Company B.V. +32 3 575 1235

Poison Center:
Poison Control Centre Ljubljana
SI: +386 41 635 500
24 hours all days

Moplen HP501H

Version 1.4

Revision Date 05/24/2020

Print Date 09/09/2020

SDS No.: BE8622

2. Hazards identification

2.1 Classification of the substance or mixture

Classification (REGULATION (EC) No 1272/2008)

Not a hazardous substance or mixture according to Regulation (EC) No 1272/2008.

2.2 Label elements

Labeling (REGULATION (EC) No 1272/2008)

Not a hazardous substance or mixture according to Regulation (EC) No 1272/2008.

2.3 Other hazards

If small particles are generated during further processing, handling or by other means, may form combustible dust concentrations in air.
This substance/mixture contains no components considered to be either persistent, bioaccumulative and toxic (PBT) or very persistent and very bioaccumulative (vPvB).

3. Composition/information on ingredients

3.1 Substances

Components

Chemical name	CAS-No. EINECS-No. / ELINCS No./EC-No.	Weight %	Component Type
Polypropylene	9003-07-0	> 99.5 %	A

Contains: Stabilizers

Key:
(A) Substance

4. First aid measures

4.1 Description of first-aid measures

General advice : Take proper precautions to ensure your own health and safety

Moplen HP501H

Version 1.4 Revision Date 05/24/2020 Print Date 09/09/2020 SDS No.: BE8622

before attempting rescue and providing first aid.

If inhaled : Remove person to fresh air. If signs/symptoms continue, get medical attention.
In case of excessive inhalation of fumes that may be generated during heating of this material, move the person to fresh air.
Obtain medical attention.
Keep person warm, if necessary give Cardio-Pulmonary Resuscitation (CPR)

In case of skin contact : If molten material contacts the skin, immediately flush with large amounts of water to cool the affected tissue and polymer.
Do not attempt to peel polymer from skin as this will remove the skin.
Obtain immediate emergency medical attention if burn is deep or extensive.

In case of eye contact : Flush eyes thoroughly with water for several minutes and seek medical attention if discomfort persists.
: In case of eye contact with molten polymer:
Continuously flush eye(s) with cool running water for at least 15 minutes.
Beyond flushing, DO NOT attempt to remove the material adherent to the eye(s).
Immediately seek medical attention.

If swallowed : Adverse health effects due to ingestion are not anticipated.

4.2 Most important symptoms and effects, both acute and delayed

Symptoms : Inhalation of process fumes and vapors may cause soreness in the nose and throat and coughing.

Hazards : Dust contact with the eyes can lead to mechanical irritation.
Molten polymer may cause thermal burns.

4.3 Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

Treatment : Treatment of overexposure should be directed at the control of symptoms and the clinical condition of the patient.

Moplen HP501H

Version 1.4 Revision Date 05/24/2020 Print Date 09/09/2020 SDS No.: BE8622

5. Fire-fighting measures

5.1 Extinguishing media

Suitable extinguishing media : SMALL FIRE:
Use dry chemical, CO2, or water spray.

: LARGE FIRES:
Use water spray hose nozzles from a safe location.

Unsuitable extinguishing media : None known.

5.2 Special hazards arising from the substance or mixture

Specific hazards during fire fighting : Keep away from heat and sources of ignition.
In case of fire hazardous decomposition products may be produced such as:
Carbon monoxide, carbon dioxide and unburned hydrocarbons (smoke).

: The formation of hydrocarbons and aldehydes are possible in the initial stages of a fire (especially in between 400 C and 700 C)

5.3 Advice for firefighters

Special protective equipment for fire-fighters : Wear approved positive pressure self-contained breathing apparatus and firefighter protective clothing.

Further information : Combustible particulate solid, will decompose under fire conditions.
Calorific Value: 8000 - 11000 kcal/kg
Fight fire from safe distance with hose lines or monitor nozzles.
Heat from fire may melt, decompose polymer, and generate flammable vapors.
Move containers from fire area if it can be done without risk.
Evacuate immediately in the event of opening of storage container pressure relief devices or discoloration of container.
Always stay away from tanks engulfed in fire.
Do not attempt to get on top of storage containers involved in fire.
Cool storage containers with large volumes of water even after fire is out.

Moplen HP501H

Version 1.4 Revision Date 05/24/2020 Print Date 09/09/2020 SDS No.: BE8622

6. Accidental release measures

6.1 Personal precautions, protective equipment and emergency procedures

Personal precautions : Equip responders with proper protection.
Creates dangerous slipping hazard on any hard smooth surface.
Equip emergency responders with proper personal protective equipment (PPE)
Avoid generating dust.
Avoid dispersal of dust in the air (i.e., clearing dust surfaces with compressed air).
Potential combustible dust hazard.
Polymer particles create slipping hazard on hard smooth surfaces.

6.2 Environmental precautions

Environmental precautions : Do not flush into surface water or sanitary sewer system.

6.3 Methods and materials for containment and cleaning up

Methods for containment / Methods for cleaning up : On land, sweep/shovel into suitable disposal containers or vacuum using equipment which avoids ignition risk.
On water, material is insoluble; collect and contain as any solid.
All recovered material should be packaged, labeled, transported and disposed of or reclaimed in conformance with applicable laws and regulations and in conformance with good engineering practices. Reclaim where possible.

7. Handling and storage

7.1 Precautions for safe handling

Advice on safe handling : Material is in a pellet form.
If converted to small particles during further processing, handling, or by other means, may form combustible dust concentrations in air.
Avoid dust accumulation in enclosed space.
Avoid generating dust; fine dust suspended in air and in the

Moplen HP501H

Version 1.4

Revision Date 05/24/2020

Print Date 09/09/2020

SDS No.: BE8622

presence of an ignition source is a potential dust explosion hazard.
Static discharge (spark), or other ignition sources, in high dust environments may ignite the dust and result in a dust explosion
Electrostatic charge may build during conveying or handling. Equipment handling polymer should be conductive and grounded (earthed) and bonded.
Metal containers involved in the transfer of this material should be grounded and bonded.
All electrical equipment should conform to applicable electric codes and regulatory requirements for areas handling combustible dusts.
After handling, always wash hands thoroughly with soap and water.
When bringing the material to processing temperatures vapors may develop may condense in the exhaust ventilation. See section 10.

Fire-fighting class : Polymer will burn but does not easily ignite.

7.2 Conditions for safe storage, including any incompatibilities

Requirements for storage areas and containers : Store in a dry location.
Use good housekeeping practices during storage, transferring and handling. Process enclosures and adequate ventilation should be used to avoid excessive dust accumulation.
Store away from excessive heat and away from strong oxidizing agents.
Keep container closed to prevent contamination.
Take measures to prevent the build up of electrostatic charge.

7.3 Specific end use(s)

: See Section 1.2.

8. Exposure controls/personal protection

8.1 Control parameters

Moplen HP501H

Gen. Variant: SDS_SI

Version 1.4 Revision Date 05/24/2020 Print Date 09/09/2020 SDS No.: BE8622

Ingredients with workplace control parameters

Occupational Exposure Limits

Components	CAS-No.	Type	Limit Value	Basis Revision Date	Additional Information
Materials that can be formed when handling this product: Non-specified (inert or nuisance) dust		TWA	10 mg/m3 inhalable	US (ACGIH) 2005	
Materials that can be formed when handling this product: Non-specified (inert or nuisance) dust		TWA	3 mg/m3 respirable	US (ACGIH) 2005	

Consult local authorities for acceptable exposure limits.

8.2 Exposure controls

Engineering measures

Follow the recommendations in international standard NFPA 654 (as amended and adopted) for equipment used to handle this product.
 Engineering controls, i.e. enclosed systems, should be used whenever feasible to maintain exposures below acceptable criteria. When such controls are not feasible, or sufficient to achieve full conformance, other engineering controls such as local exhaust ventilation should be used.
 Ensure that dust-handling systems (such as exhaust ducts, dust collectors, vessels, and processing equipment) are designed in a manner to prevent the escape of dust into the work area (i.e., there is no leakage from the equipment).

Personal protective equipment

Respiratory protection : Use process enclosures, local exhaust ventilation, or other engineering controls to keep airborne levels below recommended exposure limits.
 When workers are facing concentrations above the exposure limit they must use appropriate certified respirators.
 Use appropriate respiratory protection where atmosphere exceeds recommended limits.
 Where workers could be exposed to dust concentrations

Moplen HP501H

Version 1.4 Revision Date 05/24/2020 Print Date 09/09/2020 SDS No.: BE8622

above the exposure limit they must use appropriate certified respirators.

- Hand protection : Wear gloves that provide thermal protection where there is a potential for contact with heated material.
- Eye and face protection : Dust service goggles should be worn to prevent mechanical injury or other irritation to eyes due to airborne particles which may result from handling this product.
- Skin and body protection : Wear suitable protective clothing.
- Hygiene measures : Selection of appropriate personal protective equipment should be based on an evaluation of the performance characteristics of the protective equipment relative to the task(s) to be performed, conditions present, duration of use, and the hazards and/or potential hazards that may be encountered during use.
Use good personal hygiene practices.
Wash hands before eating, drinking, smoking, or using toilet facilities.
Take off contaminated clothing and wash before reuse.

Environmental exposure controls

General advice : See section 6.

9. Physical and chemical properties

9.1 Information on basic physical and chemical properties

- Appearance : Pellets.
- Color : Translucent to white
- Odor : Slight.
- Flash point : No Data Available.
- Lower explosion limit : The minimum explosive concentration (MEC) for polymer dust varies according to particle size distribution.
- Upper explosion limit : Not applicable.

Moplen HP501H

Version 1.4

Revision Date 05/24/2020

Print Date 09/09/2020

SDS No.: BE8622

Flammability (solid, gas)	: Polymer will burn but does not easily ignite.
Oxidizing properties	: Not considered an oxidizing agent.
Autoignition temperature	: > 300 °C
Decomposition temperature	: not determined
Melting point/range	: 50 - 170 °C
Boiling point/boiling range	: Not applicable.
Vapor pressure	: Not applicable.
Density	: < 1 g/cm ³
Water solubility	: Insoluble.
Partition coefficient: n-octanol/water	: No Data Available.
Viscosity, dynamic	: Not applicable.
Relative vapor density	: Not applicable.
Evaporation rate	: Not applicable.
Explosive properties	: No Data Available.

9.2 Other information

Other information : No additional information available.

10. Stability and reactivity

10.1 Reactivity

No known reactivity hazards.

10.2 Chemical stability

Stable under normal conditions.

10.3 Possibility of hazardous reactions

Moplen HP501H

Version 1.4

Revision Date 05/24/2020

Print Date 09/09/2020

SDS No.: BE8622

Hazardous reactions : Will not occur.

10.4 Conditions to avoid

Conditions to avoid : Avoid contact with strong oxidizers, excessive heat, sparks or open flame.

10.5 Incompatible materials

Materials to avoid : Material may be softened by some hydrocarbons.

10.6 Hazardous decomposition products

Hazardous decomposition products : Not expected to decompose under normal conditions.

Thermal decomposition : Note: Carbon monoxide, olefinic and paraffinic compounds, trace amounts of organic acids, ketones, aldehydes and alcohols may be formed.

11. Toxicological information

11.1 Information on toxicological effects

Acute toxicity

Acute oral toxicity : Not classified

Acute inhalation toxicity : Not classified

Acute dermal toxicity : Not classified

Skin corrosion/irritation : Not a skin irritant.

Serious eye damage/eye irritation : Not an eye irritant.
Mechanical irritation is possible.

Respiratory or skin sensitization : Not classified

Chronic toxicity

Moplen HP501H

Version 1.4

Revision Date 05/24/2020

Print Date 09/09/2020

SDS No.: BE8622

Carcinogenicity : Not classified

Germ cell mutagenicity : Not classified

Reproductive toxicity

Effects on fertility / : Not classified

Effects on or via lactation

Effects on Development : Not classified

Target Organ Systemic Toxicant - Single exposure

: The substance or mixture is not classified as specific target organ toxicant, single exposure.

Target Organ Systemic Toxicant - Repeated exposure

: The substance or mixture is not classified as specific target organ toxicant, repeated exposure.

Aspiration hazard : Not applicable.

12. Ecological information

12.1 Ecotoxicology Assessment

Short-term (acute) aquatic hazard : Not classified

Long-term (chronic) aquatic hazard : Not classified

12.2 Persistence and degradability

Biodegradability : Not expected to be biodegradable.

Moplen HP501H

Version 1.4

Revision Date 05/24/2020

Print Date 09/09/2020

SDS No.: BE8622

12.3 Bioaccumulative potential

Bioaccumulation : This material is not expected to bioaccumulate.

12.4 Mobility in soil

Mobility : no data available

12.5 Results of PBT and vPvB assessment

Result : This substance/mixture contains no components considered to be either persistent, bioaccumulative and toxic (PBT) or very persistent and very bioaccumulative (vPvB).

12.6 Other adverse effects

Environmental fate and pathways : This material is not volatile and insoluble in water.

12.7 Other information

Additional ecological information : Ecotoxicity is expected to be minimal based on the low water solubility of polymers.
No data available on this product. However, birds, fish and other wildlife may eat pellets which may obstruct their intestinal tracts.

13. Disposal considerations

13.1 Waste treatment methods

Product : All recovered material should be packaged, labeled, transported and disposed of or reclaimed in conformance with applicable laws and regulations and in conformance with good engineering practices. Reclaim where possible.
Recycle if possible.

Moplen HP501H

Version 1.4

Revision Date 05/24/2020

Print Date 09/09/2020

SDS No.: BE8622

14. Transport information

Not regulated for transport

15. Regulatory information

15.1 Safety, health and environmental regulations/legislation specific for the substance or mixture

REACH status

If the product has been purchased from any company of the LyondellBasell group of companies registered in the European Union, we confirm that the chemical substance in this product has been registered under REACH, in accordance with the deadlines set forth in REACH. (Regulation (EU) No. 1907/2006)

Other international regulations

Global Inventory Status

The ingredients of this product are compliant with the following chemical inventory requirements or exemptions.

*Additional Explanatory Status Statements follow the table, as necessary.

Country/Region	Inventory	Status Description
Australia	AICS	Compliant
Canada	DSL	Compliant
China	IECSC	Compliant
Europe	REACH	See REACH Compliance Statement
Japan	ENCS	Compliant
Korea	KECI	Compliant
New Zealand	NZIoC	Compliant
Philippines	PICCS	Compliant
United States of America	TSCA	Compliant
Taiwan	TCSCA	Compliant

Contact product.safety@lyb.com for additional global inventory information.

SAFETY DATA SHEET

according to Regulation (EC) No. 1907/2006

lyondellbasell

Gen. Variant: SDS_SI

Moplen HP501H

Version 1.4

Revision Date 05/24/2020

Print Date 09/09/2020

SDS No.: BE8622

15.2 Chemical safety assessment

No information available.

16. OTHER INFORMATION

Material safety datasheet sections which have been updated:

Revised Section(s): 15

Abbreviations and Acronyms

ACGIH - American Conference of Governmental Industrial Hygienists
ACGIH_BEIs - American Conference of Governmental Industrial Hygienists_Biological Exposure Indices
ADR - European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road
AICS - Australian Inventory of Chemical Substances
ASTM - American Society for Testing and Materials
BEL - Biological Exposure Limits
BTEX - Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes
CAS - Chemical Abstracts Service
CEFIC - European Chemical Industry Council
CLP - Classification Packaging and Labelling
COC - Cleveland Open-Cup
CS - Consumer Scenario
DIN - Deutsches Institut für Normung
DN(M)EL - Derived No (Minimal) Effect Level
DSL - Canada Domestic Substance List
EC - European Commission
EC50 - Median Effective Concentration
ECETOC - European Center on Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals
ECHA - European Chemicals Agency
EL50 - Effective Loading fifty
ELINCS - EHR-Lab Interoperability and Connectivity Specification
ENCS - Japanese Existing and New Chemical Substances Inventory
ERC - Environmental Release Category
EUSES - European Union System for the Evaluation of Substances
EWC - European Waste Code
GHS - Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Ch
IARC - International Agency for Research on Cancer
IATA - International Air Transport Association
IC50 - Inhibitory Concentration fifty IL50 = Inhibitory Level fifty
IMDG - International Maritime Dangerous Goods
IECSC - Chinese Chemicals Inventory
IOELV - Indicative Occupational Exposure Limit Values

SAFETY DATA SHEET

according to Regulation (EC) No. 1907/2006

lyondellbasell

Gen. Variant: SDS_SI

Moplen HP501H

Version 1.4

Revision Date 05/24/2020

Print Date 09/09/2020

SDS No.: BE8622

IP346 - Institute of Petroleum test method N° 346 for the determination of polycyclic aromatics DMSO-extractables
KECI - Korea Existing Chemicals Inventory
Koc - Organic Carbon/Water Partition Coefficient
LC50 - Lethal Concentration fifty
LD50 - Lethal Dose fifty per cent.
LL/EL/IL - Lethal Loading/Effective Loading/Inhibitory Loading
LL50 - Lethal Loading fifty
MAK Commission - Permanent Senate Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area
MARPOL - International Convention for the Prevention of Pollution from Ships
No. - Number
NOEC/NOEL - No Observed Effect Concentration / No Observed Effect Level
NZIoC - New Zealand Inventory of Chemicals
OE_HP V - Occupational Exposure - High Production Volume
OECD - Organization for Economic Co-operation and Development
OEL - Occupational Exposure Limit
PBT - Persistent, Bio accumulative and Toxic
PICCS - Philippine Inventory of Chemicals and Chemical Substances
PNEC - Predicted No Effect Concentration
PPE - Personal Protective Equipment
PROC - Process Category
QSAR - Quantitative Structure-Activity Relationship
REACH - Registration Evaluation and Authorization of Chemicals
RID - Regulations Relating to International Carriage of Dangerous Goods by Rail
SDS - Safety Data Sheet
SKIN_DES - Skin Designation
STEL - Short term exposure limit
STP - Standard Temperature and Pressure
TCSCA - Taiwan inventory of chemicals
TGD - Technical Guidance Document
TRA - Targeted Risk Assessment
TSCA - US Toxic Substances Control Act
TWA - Time-Weighted Average
UN - United Nations
vPvB - very Persistent and very Bioaccumulative
WGK - German Water Endangerment Class

Disclaimer

Multiple legal entities and registration numbers may be displayed in Section 1. The Recipient shall refer to the shipping documents to identify the legal entity that supplied this product.

Information in this document is accurate to the best of our knowledge at the date of publication. The document is designed to provide users general information for safe handling, use,

Moplen HP501H

Gen. Variant: SDS_SI

Version 1.4 Revision Date 05/24/2020 Print Date 09/09/2020 SDS No.: BE8622

Disclaimer

processing, storage, transportation, disposal and release and does not constitute any warranty or quality specification, either express or implied, including any warranty of merchantability or fitness for any particular purpose. Users shall determine whether the product is suitable for their use and can be used safely and legally.

In addition to any prohibitions of use specifically noted in this document, LyondellBasell may further prohibit or restrict the sale of its products into certain applications. For further information, please contact a LyondellBasell representative or visit the LyondellBasell website at: <https://www.lyondellbasell.com/en/products-technology/product-safety-stewardship/>
The Trade Name referenced in section 1 is a trademark owned or used by the LyondellBasell family of companies.

Numerical Data Presentation

The presentation of numerical data, such as that used for physical and chemical properties and toxicological values, is expressed using a comma (,) to separate digits into groups of three and a period (.) as the decimal marker. For example, 1,234.56 mg/kg = 1 234,56 mg/kg.

Language Translations

The information presented in this document has been translated from English by a vendor LyondellBasell believes to be reliable. LyondellBasell and its vendor have made a good-faith effort to verify the accuracy of the translation, but assume no liability or other responsibility for any errors that may have occurred. Please refer to our web site (www.lyondellbasell.com) for the original document written in English.

End of Material Safety Data Sheet

11.1.5. Ficha de seguridad PP maleico fusabond MD 511D

Material Safety Data Sheet



FUSABOND® P613 resin

Version 3.1

Revision Date 02/15/2013

Ref. 130000021062

This SDS adheres to the standards and regulatory requirements of the United States and may not meet the regulatory requirements in other countries.

SECTION 1. PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION

Product name : FUSABOND® P613 resin
MSDS Number : 130000021062

Manufacturer : DuPont
1007 Market Street
Wilmington, DE 19898

Product Information : 1-800-441-7515 (outside the U.S. 1-302-774-1000)
Medical Emergency : 1-800-441-3637 (outside the U.S. 1-302-774-1139)
Transport Emergency : CHEMTREC: 1-800-424-9300 (outside the U.S. 1-703-527-3887)

SECTION 2. HAZARDS IDENTIFICATION

Potential Health Effects
Eyes : Resin particles, like other inert materials, are mechanically irritating to eyes.

Ingestion : Is not considered a potential route of exposure.

Carcinogenicity
None of the components present in this material at concentrations equal to or greater than 0.1% are listed by IARC, NTP, or OSHA, as a carcinogen.

SECTION 3. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

Component	CAS-No.	Concentration
Maleic anhydride modified polyolefin		>99%



FUSABOND® P613 resin

Version 3.1

Revision Date 02/15/2013

Ref. 130000021062

SECTION 4. FIRST AID MEASURES

- Skin contact : In case of contact, immediately flush eyes or skin with plenty of water for at least 15 minutes while removing contaminated clothing and shoes. Wash contaminated clothing before reuse. The material is not likely to be hazardous by skin contact, but cleansing the skin after use is advisable. Cool skin rapidly with cold water after contact with molten material. Do not attempt to remove material from the skin. Obtain medical treatment for thermal burn.
- Eye contact : In case of contact, immediately flush eyes with plenty of water for at least 15 minutes. Call a physician.
- Inhalation : If inhaled, remove to fresh air. If not breathing, give artificial respiration. If breathing is difficult, give oxygen. Call a physician.
- Ingestion : Not a probable route of exposure. However, in case of accidental ingestion, call a physician.

SECTION 5. FIREFIGHTING MEASURES

- Flammable Properties
Flash point : no data available
- Fire and Explosion Hazard : Material in pellet form may accumulate static charge when poured from one container to another. Failure or malfunction of temperature control systems on processing equipment, such as extruders, may create explosion hazards. Molten polyethylene tends to flow or drip and will propagate fire.
- Suitable extinguishing media : Water, Foam, Dry chemical, Carbon dioxide (CO2)
- Firefighting Instructions : Wear self-contained breathing apparatus (SCBA). The solid polymer can only be burned with difficulty. Evacuate personnel and keep upwind of fire. Grounding and elimination of the static charge is recommended.



FUSABOND® P613 resin

Version 3.1

Revision Date 02/15/2013

Ref. 130000021062

SECTION 6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

NOTE: Review FIRE FIGHTING MEASURES and HANDLING (PERSONNEL) sections before proceeding with clean-up. Use appropriate PERSONAL PROTECTIVE EQUIPMENT during clean-up.

Spill Cleanup : Shovel or sweep up.

Accidental Release Measures : Do not discharge to streams, ponds, lakes or sewers.

SECTION 7. HANDLING AND STORAGE

Handling (Personnel) : Before using, read the product bulletin.

Handling (Physical Aspects) : When opening containers, avoid breathing vapours that may be emanating.

Storage : Keep containers dry and tightly closed to avoid moisture absorption and contamination. Store in a cool, dry place.

SECTION 8. EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION

Engineering controls : See Bulletin "Proper Use of Local Exhaust Ventilation During Processing of Plastics". When hot processing this material, use local and/or general exhaust ventilation to maintain the concentration of vapors and fumes below exposure limits. Use static controls. Static charges can cause explosions in solvent and dust laden atmospheres.

Personal protective equipment
Respiratory protection : A respiratory protection program that meets country requirements must be followed whenever workplace conditions warrant respirator use. Consult the respirator manufacturer to determine the appropriate type of equipment for a given application. Observe respirator use limitations specified by the manufacturer.
Consult the OSHA respiratory protection information located at 29CFR 1910.134.

Material Safety Data Sheet



FUSABOND® P613 resin

Version 3.1

Revision Date 02/15/2013

Ref. 130000021062

- Hand protection : Additional protection: Protective gloves
- Eye protection : Wear safety glasses with side shields. Wear tightly fitting chemical splash goggles and face shield when possibility exists for eye and face contact due to spattering or splashing of molten material.
- Skin and body protection : Where there is potential for skin contact, have available and wear as appropriate, impervious gloves, apron, pants, jacket, hood and boots. If there is a potential for contact with hot/molten material wear heat resistant clothing and footwear.

Exposure Guidelines
Exposure Limit Values

Dust (inhalable and respirable fraction)				
PEL:	(OSHA)	5 mg/m3	8 hr. TWA	Respirable fraction.
PEL:	(OSHA)	15 mg/m3	8 hr. TWA	Total dust.
TLV	(ACGIH)	10 mg/m3	TWA	Inhalable particles.
TLV	(ACGIH)	3 mg/m3	TWA	Respirable particles.
Maleic anhydride				
PEL:	(OSHA)	0.25 ppm	1 mg/m3	8 hr. TWA
TLV	(ACGIH)	0.01 mg/m3	TWA	
AEL *	(DUPONT)	25 ppb	15 minute TWA	Vapor and aerosol.
Polypropylene				
PEL:	(OSHA)	15 mg/m3	8 hr. TWA	Total dust.
PEL:	(OSHA)	5 mg/m3	8 hr. TWA	Respirable fraction.
TLV	(ACGIH)	3 mg/m3	8 hr. TWA	Respirable particles.
TLV	(ACGIH)	10 mg/m3	8 hr. TWA	Inhalable particles.
AEL *	(DUPONT)	10 mg/m3	8 & 12 hr. TWA	Total dust.



FUSABOND® P613 resin

Version 3.1

Revision Date 02/15/2013

Ref. 130000021062

AEL * (DUPONT) 5 mg/m3 8 & 12 hr. TWA Respirable dust.

* AEL is DuPont's Acceptable Exposure Limit. Where governmentally imposed occupational exposure limits which are lower than the AEL are in effect, such limits shall take precedence.

SECTION 9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Form : pellets
 Color : off-white
 Odor : irritating

SECTION 10. STABILITY AND REACTIVITY

Stability : Stable at normal temperatures and storage conditions.

Conditions to avoid : Temperature > 280 °C (> 536 °F)
 Decomposes on heating.

Incompatibility : None reasonably foreseeable.

Hazardous decomposition products : Decomposition is a function of both processing temperature and time at that temperature.
 Decomposition can occur below the recommended processing temperature limit.
 At temperatures above the "conditions to avoid" temperature, thermal decomposition of the resin becomes rapid.
 Decomposition products may vary in nature depending upon actual conditions, eg. availability of oxygen, temperature and presence of other materials.
 Hazardous decomposition products: Carbon monoxide, Acrolein, Aldehydes, Alcohols, Organic acids

Hazardous reactions : Polymerization will not occur.

Material Safety Data Sheet



FUSABOND® P613 resin

Version 3.1

Revision Date 02/15/2013

Ref. 130000021062

SECTION 11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

FUSABOND® P613 resin
Further information : There is no data available for this product.

SECTION 12. ECOLOGICAL INFORMATION

Additional ecological information : No data is available on the product itself. Toxicity is expected to be low based on insolubility in water.

SECTION 13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

Waste Disposal : Preferred options for disposal are recycling, incineration with energy recovery, and landfill. The high fuel value of this product makes incineration very desirable for material that cannot be recycled. Treatment, storage, transportation, and disposal must be in accordance with applicable federal, state/provincial, and local regulations.

SECTION 14. TRANSPORT INFORMATION

Not classified as dangerous in the meaning of transport regulations.

SECTION 15. REGULATORY INFORMATION

TSCA Status : In compliance with TSCA Inventory requirements for commercial purposes.

SARA 313 Regulated Chemical(s) : SARA 313: This material does not contain any chemical components with known CAS numbers that exceed the threshold (De Minimis) reporting levels

Material Safety Data Sheet



FUSABOND® P613 resin

Version 3.1

Revision Date 02/15/2013

Ref. 130000021062

established by SARA Title III, Section 313.

CERCLA Reportable Quantity : 8,333,333.333333 lbs
Based on the percentage composition of this chemical in the product.:
Maleic anhydride

CERCLA Reportable Quantity : 333,333 lbs
Based on the percentage composition of this chemical in the product.:
2-Methylpropan-2-ol

California Prop. 65 : Chemicals known to the State of California to cause cancer, birth defects or any other harm: none known

PA Right to Know Regulated Chemical(s) : Substances on the Pennsylvania Hazardous Substances List present at a concentration of 1% or more (0.01% for Special Hazardous Substances):
None known.

NJ Right to Know Regulated Chemical(s) : Substances on the New Jersey Workplace Hazardous Substance List present at a concentration of 1% or more (0.1% for substances identified as carcinogens, mutagens or teratogens): None known.

SECTION 16. OTHER INFORMATION

Restrictions for use : Do not use DuPont materials in medical applications involving implantation in the human body or contact with internal body fluids or tissues unless the material has been provided from DuPont under a written contract that is consistent with DuPont policy regarding medical applications and expressly acknowledges the contemplated use. For further information, please contact your DuPont representative. You may also request a copy of the DuPont POLICY Regarding Medical Applications H-50103-3 and DuPont CAUTION Regarding Medical Applications H-50102-3.

FUSABOND® is a Registered Trademark of E.I. du Pont de Nemours and Company.

The information provided in this Safety Data Sheet is correct to the best of our knowledge, information and belief at the date of its publication. The information given is designed only as a guidance for safe handling, use, processing, storage, transportation, disposal and release and is not to be considered a warranty or quality specification. The information relates only to the specific material designated and may not be valid for such material used in combination with any other materials or in any process, unless specified in the text.

Material Safety Data Sheet



FUSABOND® P613 resin

Version 3.1

Revision Date 02/15/2013

Ref. 130000021062

Significant change from previous version is denoted with a double bar.

11.1.6. Ficha de seguridad PP CNT 2001

PLASTICYL™

CNT thermoplastic concentrates

SECTION 1: Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking

1.1 Product identifier:

Product identifier used on the label: PLASTICYL™ PP2001
Other means of identification: Carbon/Polypropylene polymer mixture

REACH Registration Number (RRN): Not applicable.

Belgium Nanoregister Number: Please consult Nanocyl S.A.

1.2 Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

General use: Raw material for plastics industry; Extrusion; Injection
For Industrial and Professional use only.

1.3 Details of the supplier of the safety data sheet

Manufacturer: Nanocyl S.A.
Rue de l'Essor, 4 - B-5060 Sambreville - Belgium
Phone: + 32 71 750 380 (office hours) - Fax: + 32 71 750 390
E-mail: info@nanocyl.com

1.4 Emergency telephone number

Phone: + 32 71 750 380 (office hours, English and French)

SECTION 2. Hazards identification

2.1 Classification of the substance or mixture

2.1.1 Classification according to Regulation (EC) No 1272/2008 (CLP)

This mixture does not meet the criteria for classification according to regulation (EC) 1272/2008 [CLP].

2.1.2 Additional information:

No data available.

2.2 Label elements

- * Pictograms: not applicable
- * Signal words: not applicable
- * Hazard statements: not applicable
- * Precautionary statements: not applicable

2.3 Other hazards

Explosion hazard: dust generated during processing/handling may form explosive mixture with air.
 If dust is generated, it could scratch the eyes and cause minor irritation to the respiratory tract.
 When heated, the vapors/fumes given off may cause respiratory tract irritation.

SECTION 3: Composition/information on ingredients

3.2 Mixtures

Substances	EC Number / List number	CAS Number	Reach Registration Number	% (wt.)	Classification
Polypropylene	Not applicable	9003-07-0	-	80 - 85	-
Short tangled Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) obtained by catalytic chemical vapour deposition- Synthetic graphite in tubular shape*	- / 936-414-1		01-2119879048-26	15 - 20	-

SECTION 4. First aid measures

4.1 Description of first aid measures

- general notes - following inhalation - following skin contact - following eye contact - following ingestion - self-protection of the first aider

After skin contact: In case of contact with molten product, immediately flood the affected area with cold water. Do not pull solidified product away from the skin. Transport to nearest medical facility for additional treatment.

After eye contact: Hold the eyes open and rinse with water for a sufficiently long period of time (at least 10 minutes). Obtain medical attention if pain, blurred vision, swelling, burning or redness persist.

After inhalation: If vapours are inhaled, move the person into fresh air, keep warm and allow to rest. If breathing is difficult, oxygen may be administered and medical attention should be obtained.

Ingestion: Get medical if necessary. No specific measures have to be taken if the product is swallowed. Do not induce vomiting. If vomiting occurs spontaneously, keep head below hips to prevent aspiration.

4.2 Most important symptoms and effects, both acute and delayed: See Section 2.

4.3 Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

Treat symptomatically.

SECTION 5. Firefighting measures

5.1 Extinguishing media

Suitable media: Water fog, Foam, Carbon Dioxide, Dry Chemical.

Unsuitable media: High volume water jet

5.2 Special hazards arising from the substance or mixture

Specific hazards: Dust can form explosive mixture with air.

Hazardous combustion products: May form toxic fumes, carbon monoxide, carbon dioxide, metal oxides, hydrocarbon and aldehydes.

5.3 Advice for firefighters

Protective equipment's: Wear self-contained breathing apparatus. Wear suitable protective clothing.

Further information: Water used to extinguish fire should not enter drainage systems, soil or stretches of water. Ensure that there are sufficient retaining facilities for media used to extinguish fire.

SECTION 6. Accidental release measures

6.1 Personal precautions, protective equipment and emergency procedures

Equip cleanup crew with proper protection (see chapter 8).

Avoid contact with skin, eyes and clothing with molten product. Do not inhale vapours and dust.

Avoid dust formation.

6.2 Environmental precautions:

Collect for disposal. Avoid discharge to natural waters, sewers and biological waste water treatment plants.

6.3 Methods and material for containment and cleaning up:

Collect spilled polymer, pellets; it could cause falls (danger of slipping).

If molten, allow material to cool and place into an appropriate marked container for disposal.

Avoid dust formation.

6.4 Reference to other sections: See Sections 8 and 13.

SECTION 7. Handling and storage

7.1 Precautions for safe handling

No specific requirements necessary, if handled at room temperature.

Avoid spilling the product, as it might cause falls.

When bringing the material to processing temperatures gases might develop. Provide appropriate ventilation for such processing conditions.

Take precautionary measures against explosion risks, as all type of polymers may develop dust during transporting or grinding of pellets. Avoid dust formation. Dust can be ignited by static discharge. Open flames prohibited. Do not smoke.

7.2 Conditions for safe storage, including any incompatibilities

Keep only in the original closed container in a dedicated place. Keep containers in a cool, dry place with adequate ventilation. Keep away from open flames and high temperature. Avoid dust formation.

| Storage class: 11

7.3 Specific end use(s): Not applicable.

SECTION 8. Exposure controls / Personal protection

8.1 Control parameters

Apply technical measures to comply with the Occupational Exposure Limits. The Occupational Exposures Limits values are country or region specific. Please check which values are applicable at your workplace.

Particulates, not otherwise regulated	Limit value - 8 hours		Limit value - Short term		Notes
	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	
Belgium		10			
Belgium		3			Respirable fraction
Canada - Québec		10			
New Zealand		10			Inhalable aerosol
New Zealand		3			Respirable aerosol
Singapore		10			
South Korea		10			Respirable fraction
USA - OSHA		15			total dust
USA - OSHA		5			respirable dust

Provide local ventilation appropriate to the product decomposition risk.

Formaldehyde CAS 50-00-0	Limit value - 8 hours		Limit value - Short term		Notes
	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	
Australia	1	1,2	2	2,5	
Austria	0,5	0,6	0,5	0,6	
Belgium			0,3	0,38	
Canada - Ontario			1 - 1,5 (1)		(1) Ceiling limit value
Canada - Québec			2 (1)	3 (1)	(1) Ceiling limit value
Denmark	0,3	0,4	0,3	0,4	
Finland	0,3	0,37	1 (1)	1,2 (1)	(1) Ceiling limit value
France	0,5		1		
Germany (AGS)	0,3	0,37	0,6 (1)	0,74 (1)	(1) 15 minutes average value
Germany (DFG)	0,3	0,37	0,6 (1)(2)	0,74 (1)(2)	(1) STV 15 minutes average value (2) A momentary value of 1 ml/m ³ (1,2 mg/m ³) should not be exceeded.
Hungary		0,6		0,6	
Ireland	2	2,5	2 (1)	2,5 (1)	(1) 15 minutes reference period
Israel	0,2	0,24	0,3 (1)	0,37 (1)	(1) Ceiling limit value
Japan	0,1				
Japan - JSOH	0,1	0,12			(1) Occupational exposure limit ceiling: Reference value to the maximal exposure concentration of the substance during a working day
Latvia	0,2 (1)	0,24 (1)			
New Zealand	0,33 (1)		1 (3)		(1) 8 hour shift (2) 12 hour shift (3) Ceiling limit value
	0,5 (2)				
People's Republic of China				0,5 (1)	(1) Ceiling limit value
Poland		0,5		1	
Singapore			0,3	0,37	
South Korea	0,5	0,75	1	1,5	
Spain			0,3	0,37	
Sweden	0,3	0,37	0,6 (1)	0,74 (1)	(1) 15 minutes average value
Switzerland	0,3	0,37	0,6	0,74	
The Netherlands		0,15		0,5	
USA - NIOSH	0,016		0,1 (1)		(1) Ceiling limit value (15 min)
USA - OSHA	0,75		2		
United Kingdom	2	2,5	2	2,5	

Acrolein / Acrylaldehyde CAS 107-02-8	Limit value - 8 hours		Limit value - Short term		Notes
	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	
European Union	0,02	0,05	0,05 (1)	0,12 (1)	(1) 15 minutes average value
Australia	0,1	0,23	0,3	0,69	
Austria	0,1	0,25	0,1	0,25	
Belgium			0,1	0,23	
Canada - Ontario			0,1		Ceiling limit value
Canada - Québec	0,1	0,23	0,3	0,69	
Denmark	0,05	0,12	0,1	0,24	
Finland			0,1	0,23	Ceiling limit value
France			0,1	0,25	
Germany (AGS)	0,09	0,2	0,18 (1)	0,4 (1)	(1) 15 minutes average value
Hungary		0,23		0,23	
Ireland	0,1	0,25	0,3 (1)	0,8 (1)	(1) 15 minutes average value
Japan - JSOH	0,1	0,23			
Latvia		0,2			
New Zealand	0,1	0,23			
People's Republic of China				0,3	Ceiling limit value
Poland		0,05		0,1	
Singapore	0,1	0,23	0,3	0,69	
South Korea	0,1	0,25	0,3	0,8	
Spain			0,1	0,23	skin
Sweden	0,1	0,2	0,3 (1)	0,7 (1)	(1) 15 minutes average value
Switzerland	0,1	0,25	0,1	0,25	
USA - NIOSH	0,1	0,25	0,3 (1)	0,8 (1)	(1) 15 minutes average value
USA - OSHA	0,1	0,25			
United Kingdom	0,1	0,23	0,3	0,7	

Acetic acid CAS 64-19-7	Limit value - 8 hours		Limit value - Short term		Notes
	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	
European Union	10	25	20 (1)	50 (1)	(1) 15 minutes average value
Australia	10	25	15	37	
Austria	10	25	20	50	Indicative Occupational Exposure Limit Values, proposal [5]
Belgium	10	25	15	38	
Canada - Ontario	10		15		
Canada - Québec	10	25	15	37	
Denmark	10	25	20	50	
Finland	5	13	10 (1)	25 (1)	(1) 15 minutes average value
France			10	25	
Germany (AGS)	10	25	20 (1)	50 (1)	(1) 15 Minutes average value
Germany (DFG)	10	25	20	50	STV 15 minutes average value
Hungary		25		25	
Ireland	10	25	15 (1)	37 (1)	(1) 15 minutes reference period
Italy	10	25			
Japan - JSOH	10	25			
Latvia	10	25			
New Zealand	10	25	15	37	
People's Republic of China		10		20 (1)	(1) 15 minutes average value
Poland		15		30	
Singapore	10	25	15	37	
South Korea	10	25	15	37	
Spain	10	25	15	37	
Sweden	5	13	10 (1)	25 (1)	(1) 15 minutes average value
Switzerland	10	25	20	50	
Turkey	10	25			
USA - NIOSH	10	25	15 (1)	37 (1)	(1) 15 minutes average value
USA - OSHA	10	25			
United Kingdom	[10]	[25]	[15]	[37]	The UK Advisory Committee on Toxic Substances has expressed concern that, for the OELs shown in parentheses, health may not be adequately protected because of doubts that the limit was not soundly-based. These OELs were included in the published UK 2002 list and its 2003 supplement, but were omitted from editions published from 2005 onwards.

Formic acid CAS 64-18-6	Limit value - 8 hours		Limit value - Short term		Notes
	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	
Australia	5	9,4	10	19	
Austria	5	9	5	9	
Belgium	5	9,5	10	19	
Canada - Ontario	5		10		
Canada - Québec	5	9,4	10	19	
Denmark	5	9	10	18	
European Union	5	9			Indicative Occupational Exposure Limit Values [2,3] and Limit Values for Occupational Exposure [4] ~ (for references see bibliography)
Finland	3	5	10 (1)	19 (1)	(1) 15 minutes average value
France	5	9			Indicative statutory limit values
Germany (AGS)	5	9,5	10 (1)	19 (1)	(1) 15 minutes average value
Germany (DFG)	5	9,5	10	19	STV 15 minutes average value
Hungary		9			
Ireland	5	9			
Italy	5	9			
Japan - JSOH	5	9,4			
Latvia	5	9			
New Zealand	5	9,4	10	19	
People's Republic of China		10		20 (1)	(1) 15 minutes average value
Poland		5		15	
Singapore	5	9,4	10	19	
South Korea	5	9			
Spain	5	9	10	18	
Sweden	3	5	5 (1)	9 (1)	(1) 15 minutes average value
Switzerland	5	9,5	10	19	
The Netherlands				5	
Turkey	5	9			
USA - NIOSH	5	9			
USA - OSHA	5	9			
United Kingdom	5	9,6			

No official Occupational Exposure Limit has yet been established for carbon nanotubes. Obtain special instructions before use.

Derived No Effect Level (DNEL) for MWCNT – Inhalation - long term exposure of workers: 0.05 mg/m³

8.2 Exposure controls

In case of contact, ensure prompt removal from eyes, skin and clothing. Wash hands and other exposed areas with mild soap and water before eat, drink or smoke and leaving work. Facilities storing or utilizing this material should be equipped with an eyewash facility. Change contaminated clothing immediately.

8.2.1 Appropriate engineering controls:

Provide local ventilation appropriate to the product decomposition risk.

8.2.2 Personal protection equipment:

8.2.2.1 Eye and face protection:

Chemical goggles or safety glasses.

8.2.2.2 Skin protection:

Hand protection: Wear heat resistant gloves when handling molten material.

Body protection: No special skin protection requirements during normal handling and use.

8.2.2.3 Respiratory protection:

Wear appropriate respirator when ventilation is inadequate and the product is heated.

8.2.2.4 Thermal hazards:

Wear heat resistant gloves when handling molten material.

8.2.3 Environmental exposure controls:

Collect for disposal. Avoid discharge to natural waters, sewers and biological waste water treatment plants.

SECTION 9. Physical and chemical properties

9.1 Information on basic physical and chemical properties

Appearance:	solid; black pellets, granules or powder
Odour/Odour threshold:	odorless
pH:	Not applicable.*
Solubility in water:	insoluble
Melting point/freezing point:	130-170°C
Initial boiling point and boiling range:	Not applicable.
Flash point:	Not applicable.*
Decomposition temperature:	> 230°C
Smouldering temperature:	No data available.
Auto-ignition temperature:	> 320°C
Evaporation rate	Not applicable.*
Viscosity:	Not applicable.*
Vapour pressure:	Not applicable.*
Vapour density:	Not applicable.*
Relative density:	0.980
Flammability (solid, gas):	Not fulfilling GHS/CLP criteria.

as the base polymer if there is no dust formation and the operators follow the manipulation instructions of Section 7 and 8.

Acute toxicity:

Test material	Route of exposure	LD50
MWCNT	Oral	> 5000 mg/kg
MWCNT	Dermal	> 2000 mg/kg

Skin corrosion/irritation - Serious eye damage/irritation:

Test material	Organ	Result
MWCNT	skin	Not irritant
MWCNT	eye	Not irritant

Respiratory or skin sensitization: No data available.

Germ cell mutagenicity:

Test material	Method	Result
MWCNT	<i>In vitro</i> , Ames test	Negative

Carcinogenicity:

Test material	Exposure	Species	Result
MWCNT	2-years, intraperitoneal	rat	No carcinogenic response

Reproductive toxicity: No data available.

Summary of evaluation of the CMR properties: Practical experiences do not give any evidence for CMR activity of categories 1 or 2.

STOT-single exposure: No data available.

Test material	Method	Result
MWCNT	Possible hazard	May be harmful if inhaled.

STOT-repeated exposure:

Test material	Exposure	Species, Target organ	Result
MWCNT	28 days, oral	rat	NOAEL: 0.5 mg/kg
MWCNT	5 days, inhalation	rat, lung (pulmonary inflammation)	LOAEC: 2 mg/m ³
MWCNT	90 days, inhalation	rat, lung (multifocal granulomatous inflammation)	LOAEC: 0.1 mg/m ³

Aspiration hazard: No data available.

12. Ecological information

12.1 Toxicity

No data available on the product itself.

Acute toxicity

Test material	Study type	Result
MWCNT	Fish, 14 days	LC50: > 100 mg/l
MWCNT	Daphnia, 48 hours	EC50: > 100 mg/l
MWCNT	Algae, 72 hours	EC50: 134 mg/l

Chronic toxicity

Test material	Study type	Result
MWCNT	Fish, semi static	EC10: 100 mg/l
MWCNT	Daphnia, semi static	NOEC: > 25 mg/l

12.2 Persistence and degradability: Not readily biodegradable (according to OECD criteria).

12.3 Bioaccumulative potential

Partition coefficient n-octanol /water (log Kow): Not applicable.

Bioconcentration factor (BCF): No data available.

12.4 Mobility in soil: No data available.

12.5 Results of PBT and vPvB assessment:

This substance does not meet the PBT/vPvB criteria of REACH, annex XIII.

12.6 Other adverse effects: The substance has no ozone depleting potential.

SECTION 13. Disposal considerations

13.1 Waste treatment methods

13.1.1 Product / Packaging disposal:

Product: If the material becomes a waste, consider it as special waste. It can be destroyed by incineration in accordance with local, state and federal regulations. For all countries, the disposal methods must be in compliance with national and provincial laws and any municipal or local by-laws.
European Waste Catalogue (EWC) code: 07 02 13 « waste plastic »

Container: Empty containers can be landfilled after have been emptied as thoroughly as possible, when in compliance with the Environmental Protection Regulation and with local, state and federal regulations.

13.1.2 Waste treatment-relevant information: Avoid losses to the environment

13.1.3 Sewage disposal-relevant information: Do not allow to enter ground soil, sewage, drains.

13.1.4 Other disposal recommendations: No data available.

SECTION 14. Transport information

No dangerous good in sense of these transport regulations:

Land transport (ADR/RID); Inland waterway transport (ADN); Sea transport (IMDG); Air transport (ICAO-TI / IATA-DGR); USA Department of Transport (DOT); Canada Transportation of Dangerous Goods (TDG).

14.1. UN number : None.

14.2. UN proper shipping name: Not applicable.

14.3. Transport hazard class(es) : Not applicable.

14.4. Packing group: Not applicable.

14.5. Environmental hazards: No.

14.6. Special precautions for user: Not applicable.

14.7. Transport in bulk according to Annex II of MARPOL and the IBC Code": Not applicable.

14/17

SECTION 15. Regulation information

15.1 Safety, health and environmental regulations/legislation specific for the substance or mixture

European Union

REACH

The substance "short tangled multi-walled carbon nanotubes obtained by catalytic chemical vapour deposition" (MWCNT) has been registered under REACH (RRN: 01-2119879048-26-0001). The substance as registered had no corresponding CAS number. The European Agency ECHA has however assigned the provisional EC List Number 936-414-1.

The substance(s) in this product has (have) been Registered or are exempted from registration according to Regulation (EC) REACH 1907/2006.

Other regulations (EU)

Directive 2012/18/EU of the European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on the control of major-accident hazards involving dangerous substances (SEVESO III): Not listed on Annex I.

Regulation (EC) No 1005/2009 of the European Parliament and of the Council of 16 September 2009 on substances that deplete the ozone layer (Ozone Depleting Substances): Not applicable.

Rotterdam Convention on the Prior Informed Consent Procedure for Certain Hazardous Chemicals and Pesticides in International Trade (PIC), as revised in 2015: Not applicable.

Germany

Wassergefährdungsklasse (water hazard class): nwg.

United States of America

Toxic Substance Control Act

All substances in this product are listed/exempted in the TSCA inventory.

This product contains one or more substance(s) which is/are subject to a TSCA Section 5(e) consent order that imposes certain restrictions on handling, storage, distribution, use and disposal. Contact Nanocyl S.A. for details.

Clean Water Act (40CFR122.26):

Plastic pellets are defined by the US EPA under the Clean Water Act (40CFR122.26) as a "significant material" which requires any industrial plant that may expose pellets to storm water to secure a storm water permit. Violations of the rule carry the same penalties as other Clean Water Act violations. Pellets found in storm water runoff are subject to EPA regulations with the potential for substantial fines and penalties.

Canada

In Canada, since a component of this product is not listed on the Canadian Domestic Substance List (DSL) or non-Domestic Substances List (NDSL), schedule 5 of the New Substances Notification Regulations (Chemicals and Polymers) of the Canadian Environmental Protection Act, 1999, have been granted.

Inventories

All components of this product are compliant with the following chemical inventories:

European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances (EINECS), Canadian Domestic Substance List (DSL) or non-Domestic Substances List (NDSL), Japanese Existing and New Chemical Substance (ENCS), Korean Existing Chemical Substance (ECL), Australian Inventory of Chemicals Substance (AICS), Philippines Inventory of Chemicals and Chemical Substances (PICCS), Swiss Giftliste 1 Inventory of Notified New Substances, Chinese Chemical Inventory of Existing Chemical Substance (IECS) and Taiwan Existing Chemical Substance Nomination (ECN).

15.2 Chemical Safety Assessment:

No Chemical Safety Assessment has been carried out for this mixture by the supplier.

16. Other information

The contents and format of this SDS are in accordance with Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH) and its amendments.

Abbreviations and acronyms:

EC	European Commission
CLP	Classification Labelling and Packaging
GHS	Globally Harmonized System
SDS	Safety Data Sheet

Vertical lines in the left hand margin indicate an amendment from the previous version.

Safety Data Sheet revision history:

Previous version:	6 April 2016	(V05)
Current version:	30 October 2018	(V06)

Disclaimer:

Nanocyl S.A. provides the information contained herein in good faith and makes no representation as to its comprehensiveness or accuracy. This SDS has been compiled and is solely intended for this product. This document is intended only as a guide to the appropriate precautionary handling of the material by a properly trained person using this product. Individuals receiving the information must exercise their independent judgment in determining its appropriateness for a particular purpose. As the conditions or methods of use are beyond our control, we do not assume any responsibility and expressly disclaim any liability for any use of this material.

11.2. Medio ambiente

La industria del plástico al reto del desarrollo sostenible se está abriendo a líneas de producción de plásticos de base biológica y bionanocompuestos que se utilizan en diversas aplicaciones, como envases, bienes duraderos, electrónica y usos biomédicos. Este desarrollo de materiales de base biológica está impulsado por la renovabilidad, la baja huella de carbono y, en ciertos casos, por que dan soluciones al problema de la biodegradabilidad (compostabilidad), lo que los ayudó a pasar a ciertos nichos de mercado y algunas aplicaciones de alto volumen. [80].

Estos biopolímeros, en el momento actual, no tienen las mismas prestaciones que los polímeros industriales tradicionales, por ello se están utilizando en mezclas que reducen el impacto ambiental del material, así como se está probando también el nivel de biodegradación de estos. [81] [82]

La expansión de la nanotecnología en los últimos años ha influido en la competitividad científica, técnica y económica, en la competitividad de los polímeros basados en recursos renovables en el desarrollo de una gama de productos de ingeniería/consumo de alto rendimiento. Recientemente, científicos/ingenieros del mundo académico e industrial están investigando el uso de nanoestructuras (nanoestructuras de celulosa, nanotubos de carbono y nanoarcillas) como refuerzos para producir una nueva clase de bionanocompuestos. [80].

11.3. Gestión de residuos

Eliminación de residuos

Para la eliminación de residuos el laboratorio dispone de bidones específicos y rotulados para la eliminación de los distintos tipos de residuos que se generan en el desarrollo del procedimiento La recogida de estos bidones la realiza periódicamente un gestor de residuos autorizado.

11.4. Contrato de desarrollo de nuevo material

Se adjunta el modelo de contrato para realizar el contrato a través de la Fundación Universidade da Coruña.

**CONTRATO ART83 PARA ACTIVIDADES DE ASESORAMIENTO Y ASISTENCIA
TÉCNICA ENTRE LA FUNDACIÓN UNIVERSIDADE DA CORUÑA Y EL
LABORATORIO DE PLÁSTICOS (LabPlast) DEL CENTRO DE INVESTIGACIONES
TECNOLÓGICAS (CIT)
INV08119**

En A Coruña, a marzo de 2020

COMPARECEN

De una parte, [REDACTED], con N.I.F. [REDACTED] como Director-Gerente de la FUNDACION UNIVERSIDAD DE LA CORUÑA (en adelante FUAC), con domicilio en esta ciudad, C/Paseo de Ronda Nº 47, 2º piso, Campus Riazor, 15011 A Coruña y CIF número [REDACTED], en representación de dicho organismo, que fue constituida ante el notario [REDACTED] Ces el 24 de marzo de 1997 e inscrita en el REGISTRO AUXILIAR DE FUNDACIONES con nº 183, con facultades suficientes para la formalización del presente acto en virtud del poder notarial firmado el 6 de junio del 2014.

De otra parte, [REDACTED] con NIF número [REDACTED], Profesora de la Universidad de La Coruña, adscrito al Grupo de Polímeros de la UDC y responsable del Laboratorio de Plásticos del CIT en su propio nombre y en representación de los demás docentes intervinientes en el presente proyecto, como responsable del mismo, conforme acredita mediante el documento *solicitud de autorización* que se tramita previamente a este contrato. En adelante, y a efectos del presente contrato, será denominado "EL EQUIPO INVESTIGADOR".

EXPONEN

PRIMERO: Que LA UNIVERSIDAD de A Coruña es una entidad de servicio público que tiene como fines prioritarios el fomento de la investigación e la innovación.

SEGUNDO: Que la UDC posee experiencia probada en la realización de análisis de caracterización de materiales poliméricos y productos acabados fabricados con polímeros realizados en el Laboratorio de Plásticos del Centro de Investigaciones Tecnológicas (CIT) de dicha Universidad, estando por esto diversas EMPRESAS y PARTICULARES interesados en contratar sus serviciosal amparo del **art. 83 de la Ley Orgánica de Universidades 6/2001 modificada por Ley Orgánica 4/2007 de 12 de Abril y de los Estatutos de la UDC.**

TERCERO.- Que la FUAC es una Fundación de carácter benéfico-docente, constituida para la promoción, desarrollo y financiación de las actividades propias de la Universidade da Coruña y sus relaciones con la Sociedad. Es, por tanto, una organización no lucrativa medio propio de la Universidad de A Coruña, incluida en la denominación de fundación universidad - empresa tal y como demuestra la composición del Patronato, el objeto social, y los fines fundacionales establecidos en los Estatutos.

Que tiene encomendada por parte de la UNIVERSIDADE DA CORUÑA a través de Resolución Rectoral del 01.09.2017 la gestión económica y administrativa de proyectos de investigación amparados en el Art83 de la LOU y de las Cátedras institucionales de la UDC que incluye entre otros la gestión, de los servicios de asesoramiento, información y apoyo a la investigación, tramitando, los informes, estudios e investigaciones que se realicen por profesores y departamentos de la citada Universidad con entidades públicas o privadas.

Todos los representantes, se reconocen capacidad jurídica suficiente, y declaran su interés y capacidad para suscribir un CONTRATO al amparo de lo dispuesto en el artículo 83 de la Ley 6/2001 Orgánica de Universidades, disposiciones de desarrollo de la misma, Estatutos y Reglamento de Contratación de la UNIVERSIDADE DA CORUÑA, con respecto al estudio mencionado, lo que llevan a efecto conforme a las siguientes

CLÁUSULAS

PRIMERA.- OBJETO DEL CONTRATO.

Este contrato tiene como objetivo la prestación por parte de la UDC a través del equipo de investigación o departamento señalado en este contrato, de asistencia técnica en el desarrollo del proyecto DESARROLLO DE POLÍMEROS CONDUCTORES PARA CIRCUITOS FABRICADOS MEDIANTE IMPRESIÓN 3D

SEGUNDA.- CONDICIONES DE ACEPTACIÓN DEL TRABAJO.

La UDC a través del grupo de investigación o investigadores acepta realizar el asesoramiento solicitado, de acuerdo con las condiciones estipuladas en el presente contrato. Su desarrollo deberá ajustarse a lo dispuesto en el Reglamento para la Contratación de trabajos de carácter científico, técnico o artístico, o para el desarrollo de cursos de especialización, aprobado por el Consello Social en julio de 2012, Artículo 6 **modificado por el Consello Social del 23 de julio de 2013 (DOG del 01 de octubre de 2013, en adelante Reglamento.**

TERCERA.- OBLIGACIONES DE LA FUNDACIÓN.

LA FUNDACIÓN llevará a cabo la gestión de los fondos del contrato conforme a lo estipulado a tales efectos con la UNIVERSIDAD DE LA CORUÑA y a lo establecido en los Estatutos y Reglamento de Contratación de dicho organismo.

En consecuencia, LA FUNDACIÓN asume las siguientes obligaciones:

- a) Prestar el servicio de caja del proyecto, esto es, la facturación y el cobro de las cantidades a abonar por EL SOLICITANTE y la realización de los pagos necesarios para la investigación, con la conformidad del EQUIPO INVESTIGADOR y de acuerdo con el presupuesto elaborado por el mismo, siempre y cuando existan fondos para realizarlos. Los cobros y pagos incluirán los impuestos que legalmente procedan.
- b) Llevar la contabilidad del proyecto, reflejando la situación económica de la investigación objeto del mismo, de la que se informará periódicamente al EQUIPO INVESTIGADOR.
- c) Proporcionar al EQUIPO INVESTIGADOR los medios de carácter administrativo necesarios para realizar la investigación contratada y prestar el soporte necesario para el cumplimiento del contrato de acuerdo con sus medios.
- d) Efectuar los pagos a los becarios de la UNIVERSIDAD DE LA CORUÑA, que, no obstante lo anterior, continuarán adscritos a dicha entidad.
- e) Contratar, cuando así lo requiera el desarrollo del proyecto y se haya previsto en el presupuesto, personal laboral o trabajadores autónomos dependientes para que lleve a cabo funciones relacionadas con dicho proyecto, cuya selección se llevará a cabo de acuerdo con el responsable del EQUIPO INVESTIGADOR, asumiendo directamente la FUNDACIÓN las obligaciones derivadas del contrato, con las repercusiones, en su caso, previstas en las cláusulas Quinta y Sexta. En caso de que se requiera esta contratación, el responsable lo comunicará a la Fundación para ponerse de acuerdo para la selección del trabajador, que deberá finalizar con una antelación mínima de 7 días a la fecha de incorporación al puesto de trabajo, durante los cuales se realizarán las gestiones necesarias para el alta en la Seguridad Social y la firma del contrato en las condiciones pactadas, siempre conformes a la legislación, tras lo cual el trabajador comenzará a prestar sus servicios, que finalizarán una vez transcurrido el plazo estipulado, cesando el trabajador de inmediato en su puesto

CUARTA.- ACTIVIDADES A DESARROLLAR POR EL EQUIPO DE INVESTIGACIÓN.

El equipo investigador realizará todas aquellas tareas requeridas por el SOLICITANTE de acuerdo a un plan de trabajo previo y bajo pedido y siempre de acuerdo a un presupuesto aceptado de antemano.

- El investigador responsable remitirá a la empresa informes periódicos de la realización del proyecto. Finalizado éste, emitirá un informe final estableciendo las conclusiones a que se llegue en el mismo. Dejando constancia de la recepción por parte de la empresa de dicho informe.

QUINTA.- DURACIÓN.

El plazo durante el que se desarrollarán las actividades será de XXXX meses, contados a partir de la fecha de firma del presente contrato, prorrogable de mutuo acuerdo por las partes interesadas y sin poder superar el tiempo inicialmente previsto para la ejecución ordinaria

SEXTA.- RESPONSABLES DEL TRABAJO Y DEL SEGUIMIENTO.

El responsable del desarrollo del trabajo por parte de la UDC, será la profesora María José Abad López del Grupo de Polímeros de la UDC, Directora Técnica y responsable del Laboratorio de Plásticos del Centro de Investigaciones Tecnológicas (CIT).

El investigador responsable remitirá a la empresa informes periódicos de la realización del proyecto. Finalizado éste, emitirá un informe final estableciendo las conclusiones a que se llegue en el mismo.

Asimismo la investigadora responsable se obliga a comunicar puntualmente a la Fundación UDC de la entrega de informes parciales o finales a la Empresa, mediante documento acreditativo que justifique el envío a la empresa.

SEPTIMA.- CONFIDENCIALIDAD DE LA INFORMACIÓN.

El personal de la UDC y de la FUAC participante en el trabajo observará confidencialidad sobre toda aquella información de la EMPRESA que tenga que utilizar en el desarrollo de la actividad objeto de este contrato, salvo que la EMPRESA decida lo contrario y deje constancia de esto.

Del mismo modo, los informes emitidos por la UDC relativos a este asesoramiento tendrán carácter confidencial, por lo que no podrán ser conocidos por ninguna otra empresa, persona o institución sin autorización previa, a no ser que corresponda al ámbito de este contrato.

Las partes se comprometen a que todo el personal participante en el Proyecto conozca y observe el compromiso de confidencialidad regulado por esta cláusula.

La entidad autoriza a la UDC y a la FUAC a dar información pública de la firma de este contrato en la que se puede incluir: título, contenido, importe y plazo de realización.

Tanto en publicaciones o difusiones por cualquiera de las partes se hará siempre referencia especial al presente contrato.

OCTAVA.- IMPORTE Y CONDICIÓN DE PAGO.

Como contraprestación a estos servicios, el SOLICITANTE deberá abonar la cantidad acorde a kilos de material encargado y presupuesto anexo, en un plazo máximo de tres meses contados a partir de la entrega del producto.

Estas cantidades se incrementarán con IVA correspondiente, y se harán efectivas en la c/c XXXXXXXXXX A NOMBRE DE FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE A CORUÑA o cheque nominativo; contra factura dirigida al responsable de la entidad SOLICITANTE.

NOVENA.- PRÓRROGA, MODIFICACIÓN Y RESCISIÓN DEL CONTRATO.

El presente contrato podrá resolverse por las siguientes causas:

1.- Por mutuo acuerdo de las partes.

Las partes podrán denunciar o modificar el presente documento en cualquier momento por mutuo acuerdo.

2.- Por causa fortuita o fuerza mayor.

Si por este motivo alguna de las partes se viera obligada a resolver este contrato deberá comunicarlo de forma fehaciente a la otra parte.

3.- Por incumplimiento de las obligaciones.

Cuando una de las partes considere que la otra parte está incumpliendo los compromisos adquiridos en el presente contrato se lo notificará de manera fehaciente e indicará las causas que originan dicho incumplimiento. La otra parte podrá subsanar dicha situación en un plazo de 30 días naturales, a contar desde la fecha de envío de la notificación.

Si por causas imputables a la UDC no se llevara hasta el fin el trabajo encomendado, el Contrato quedaría automáticamente rescindido y la EMPRESA tendrá derecho a que le sea devuelta la última cantidad pagada a cuenta, en un plazo que no será superior a un mes.

Asimismo, si la EMPRESA pretendiera unilateralmente dar por finalizado el trabajo antes de su término, deberá pagar a la UDC el importe total del trabajo realmente ejecutado hasta el momento, más todos los gastos que la UDC haya hecho o tenga comprometidos hasta ese momento para el desarrollo del trabajo, en un plazo no superior a un mes.

DÉCIMA.- JURISDICCIÓN.

La EMPRESA y la UDC se compromete a resolver de forma amistosa cualquier desacuerdo que pueda surgir en el desarrollo del presente acuerdo.

En caso de conflicto las dos partes acuerdan el sometimiento a los Tribunales de A Coruña.

Y en prueba de conformidad de cuanto antecede, firman por cuadruplicado el presente documento en el lugar y fecha arriba indicados.

PROTECCIÓN DE DATOS

En cumplimiento de la legislación vigente en materia de Protección de Datos Personales, la **FUNDACIÓN UNIVERSIDADE DA CORUÑA** le **INFORMA**:

1.- Los datos de carácter personal proporcionados por usted/ustedes, ya sea/n a título personal o como representante/s de la/s entidad/es correspondiente/s, a objeto del presente contrato/convenio; podrán ser utilizados en la tramitación, gestión y/o desarrollo de cualquier actividad de innovación, investigación, formación, empleo y/o patrocinio promovida o que cuente con la colaboración de esta Fundación y formarán parte de uno o varios tratamientos de los cuáles esta entidad es responsable, conservándose mientras se mantenga la citada relación o durante los años necesarios para cumplir con las distintas obligaciones legales que en cualquier momento y en cualquier medida le sean de aplicación.

2.- Para el ejercicio de sus derechos de acceso, rectificación, oposición, limitación de tratamiento y/o supresión deberá dirigirse por cualquier medio que permita acreditar el envío y recepción de la solicitud. (Dirección: Calle del Paseo de Ronda Nº47, Código Postal 15011, A Coruña). Así mismo, también podrá ejercitar su derecho de reclamación y/o tutela ante la Agencia Española de Protección de Datos, siguiendo para ello lo indicado en cada momento por la citada entidad.

Los firmantes

RECONOCEN haber leído la información sobre el tratamiento que la FUNDACION UNIVERSIDAD DE A CORUÑA podrá hacer de sus datos personales.

AUTORIZAN de forma expresa el tratamiento de sus datos para los fines descritos, así como el envío de publicidad y/o información por cualquier medio, incluidos telemáticos, sobre las actividades mencionadas.

Y se **COMPROMETEN** a comunicar a la mencionada entidad, por el mismo medio y en los términos que se establecen para el ejercicio de derechos, cualquier modificación que se produzca en los datos aportados.

Marque esta casilla con una cruz si no desea recibir publicidad y/o información sobre las actividades de la Fundación.

Por la Fundación Universidad de A Coruña

D. 
DIRECTOR GERENTE

Por el Laboratorio de Plásticos del Centro de Investigaciones Tecnológicas

D. 
DIRECTORA TÉCNICA DEL LABORATORIO DE PLÁSTICOS

TÍTULO: DESARROLLO DE POLÍMEROS CONDUCTORES PARA CIRCUITOS FABRICADOS MEDIANTE IMPRESIÓN 3D

PRESUPUESTO

PETICIONARIO: ESCUELA UNIVERSITARIA POLITÉCNICA

AVDA. 19 DE FEBREIRO, S/N

15405 - FERROL

FECHA: SEPTIEMBRE DE 2020

AUTOR: EL ALUMNO

Fdo.: MARCOS VÁZQUEZ NÚÑEZ

Índice del documento PRESUPUESTO

12 PRECIOS UNITARIOS DE MATERIALES, MANO DE OBRA Y ELEMENTOS AUXILIARES	227
12.1 Precios de los materiales	227
12.2 Precio de Procesos	227
13 PRESUPUESTO	227
13.1 Presupuesto de PPM_8CNT	228

12 PRECIOS UNITARIOS DE MATERIALES, MANO DE OBRA Y ELEMENTOS AUXILIARES

12.1. Precios de los materiales

Material	Precio
PPm	1,07 €/Kg
PPmal	2,04 €/Kg
PP_20CNT	27,6 €/Kg

Tabla 12.1 – Precios de los materiales

12.2. Precio de Procesos

Proceso	Precio
Extrusión	100 €/h
Extrusión de filamento	90 €/h
Moldeo por compresión	35 €/h
Impresión FDM	100 €/h
DSC	95 €/muestra
TGA	110 €/muestra
Conductividad eléctrica	35 €/muestra

Tabla 12.2 – Precios de los procesos

13 PRESUPUESTO

El presupuesto se calcula por kg de material en forma de filamento apto para impresión FDM. Se realizarán los cálculos para la formulación PPm_8CNT que es la que mejores datos de conductividad obtuvo.

En el presupuesto se incluye el coste de las materias primas (coste de 1kg de compuesto más el material necesario para el control de calidad (40g)) y el coste de los ensayos de control de calidad.

13.1. Presupuesto de PPM_8CNT

Para una muestra de PPM_8CNT se emplea un 76 % de PPM, un 8 % de CNT y un 16 % de PPMal. Si se quiere procesar 1 kilogramo del material compuesto (teniendo en cuenta los 40g del control de calidad a mayores) usando una máquina de extrusión de laboratorio de mayor capacidad se obtiene un precio establecido de **12,31 €** según se puede visualizar en la tabla 13.1.

Material	Peso	Precio
PPm	0,4576 Kg	0,49 €
PPmal	0,1664 Kg	0,34 €
PP_20CNT	0,4160 Kg	11,48 €
Precio Total		12,31 €

Tabla 13.1 – Precio de 1kg de compuesto incluyendo el control de calidad

En función del tiempo establecido, el coste de los procesos de transformación del material será **588 €** (tabla 13.2).

Proceso	Tiempo	Precio
Extrusión	2,1 h	210 €
Extrusión de filamento	4,2 h	378 €
Precio Total		588 €

Tabla 13.2 – Precio de los procesos de transformación del material incluyendo control de calidad

Para el control de calidad, se necesita imprimir una placa del material compuesto PPM_8CNT para evaluar la conductividad eléctrica. Teniendo en cuenta los parámetros de impresión optimizados, se obtiene un precio establecido de **6,66 €** según se puede visualizar en la tabla 13.3.

Material	Tiempo	Precio
PPm_8CNT	0,0666 h (4 min)	6,66 €
Precio Total		6,66 €

Tabla 13.3 – Precio de impresión FDM de control de calidad

Precio de Fabricación de 1Kg de PPM_8CNT:

$$P_{MATERIALES} + P_{PROCESADO} + P_{IMPRESION} = 12,31€ + 588€ + 6,66€ = 606,97€$$

Para la realización correcta del control de calidad se necesita como mínimo realizar un estudio DSC, un estudio TGA y un estudio de conductividad eléctrica (tabla 13.4). El coste de los estudios necesarios para el control de calidad es de **240 €**.

Control de Calidad	Muestras	Precio
DSC	1	95 €
TGA	1	110 €
Conductividad eléctrica	1	35 €
Precio Total		240 €

Tabla 13.4 – Precio ensayos de control de calidad

Presupuesto final de 1Kg de PPM_8CNT procesado a escala de laboratorio (incluyendo control de calidad):

$$P_{FABRICACION} + P_{CALIDAD} = 606,97€ + 240€ = \mathbf{846,97€}$$