

2021 INFORME



Proyectos

“RECUFAD”

**FUNCIONALIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE ESTRUCTURAS
POLIMÉRICAS, OBTENIDAS MEDIANTE TECNOLOGÍAS DE
FABRICACIÓN ADITIVA**

Número de proyecto: 22100007

Expediente: IMAMCC/2021/1

Duración: Del 01/01/2021 al 31/12/2021

Coordinado en AIDIMME por: POCIVI MARTINEZ, SALVADOR

Línea de I+D: SUPERFICIES MODIFICADAS



**GENERALITAT
VALENCIANA**

iVACE
INSTITUTO VALENCIANO DE
COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

ÍNDICE

1	<i>Introducción, objetivos del proyecto.</i>	3
2	<i>Revisión del estado del arte</i>	4
3	<i>Propuesta experimental.</i>	26
4	<i>Actividades realizadas.</i>	27
4.1	Caracterización de PA12	27
4.2	PA12 funcionalizada con SiO ₂ MP preparada <i>in situ</i> a diferentes pHs	31
4.3	PA12 funcionalizada con PDA preparada <i>in situ</i> a diferentes tiempos.....	35
5	<i>Acciones de difusión y transferencia.</i>	41
6	<i>Resumen y conclusiones.</i>	42

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

1 Introducción, objetivos del proyecto.

La aditivación de polvos poliméricos utilizados en fabricación aditiva (SLS) sigue, normalmente, diferentes estrategias, resumidas en la Figura 1:

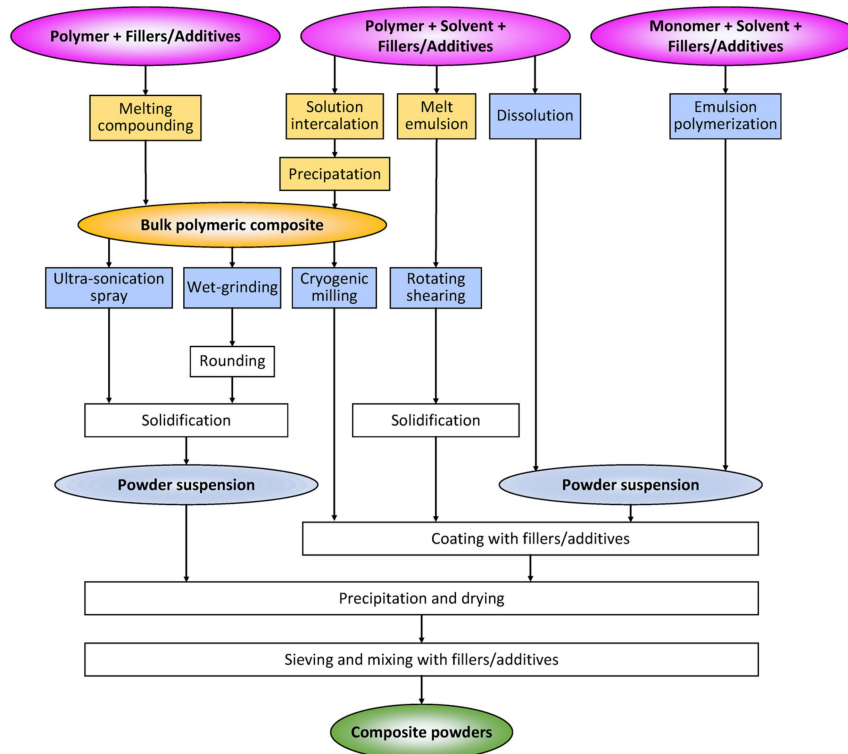


Figura 1. Resumen de varios procesos de fabricación para el desarrollo de polvos poliméricos aditivados.¹

Durante la ejecución del proyecto RECUFAD se trató de dotar de funcionalidades específicas a los polímeros utilizados en la fabricación aditiva mediante tecnología SLS (Selective Laser Sintering). Inicialmente, se plantean dos alternativas de funcionalización:

- Aditivación del polvo polimérico utilizado como materia prima
- Activación superficial de la pieza fabricada y posterior funcionalización

Las funcionalidades objetivo serán aquellas que encajen con la química del material polimérico utilizado como alimento, así como las características operacionales del sistema de fabricación aditiva, especialmente la temperatura de curado. A priori se buscarán funcionalidades tales como bactericida, antirayado, fotocatalíticas, oxidantes, hidrofóbicas, anti-fouling...

Los aditivos podrán ser de distinta naturales: metálicos, cerámicos, *carbon-based* u orgánicos.

¹S. Yuan *et al.* “Polymeric Composites for Powder-Based Additive Manufacturing: Materials and Applications” Prog. Polym. Sci. 91 (2019) 141–168.

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

2 Revisión del estado del arte

Se ha realizado una revisión del estado del arte para evaluar la posibilidad de tratamiento de polvo de poliamida (PAP) utilizando diferentes estrategias novedosas. A continuación, se muestran las alternativas más interesantes:

- Sol-gel de sílica

La preparación de materiales de sílica mediante la técnica sol-gel ofrece la posibilidad de tratar diferentes materiales a temperatura ambiente, con el fin de proveerlos de diferentes funcionalidades. La más común es el aumento de la resistencia mecánica. Sin embargo, no es la única funcionalidad que se puede obtener mediante esta técnica. A continuación, se describen diferentes en los que se ha combinado el PAP con diferentes aditivos sol-gel.

○ Preparación de PAP recubierta con sílica mesoporosa²

Procedimiento experimental: Se añadió 1g de PAP en una mezcla que contenía agua (60 mL), TEOS (11.2 mmol) y CTAB (1.4 mmol) en rangos de pH de 7-11, controlado con NH₄OH. La mezcla de reacción se agitó 24 h a T_{amb}. El polvo se separó por centrifugación y se lavo 3 veces con etanol para eliminar el exceso de reactivos sin reaccionar. Finalmente se secó a vacío.

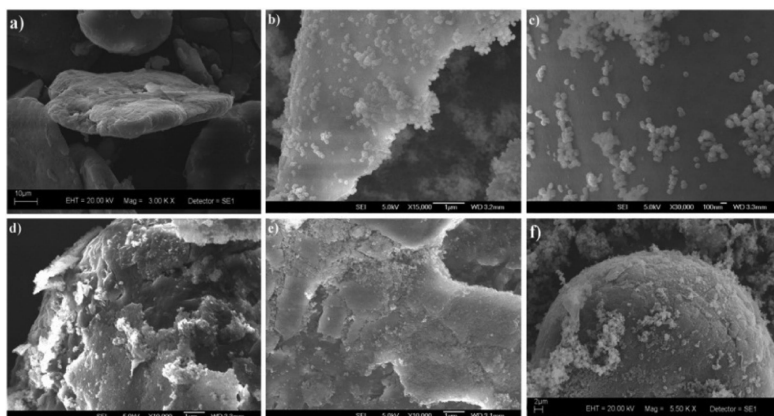


Figura 2. Comparación de las imágenes de SEM de los nanocomposites SiO₂/PA12 obtenidos a diferentes pHs: a) sin SiO₂, b) pH=7, c) pH=8, d) pH=9, e) pH=10 y f) pH=11.²

Los mejores resultados, en cuanto a cubrición de las partículas de polvo, se observaron cuando se utilizaban valores de pH elevados (10 u 11), tal y como se puede ver en la Figura 2.

²J.N.M. Batista *et al.* “pH Affects Sol–Gel Formation of Core–Shell Mesoporous Silica Coatings on Polyamide” *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 779–784.

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

- Preparación de PAP microporoso reforzado con sílica³

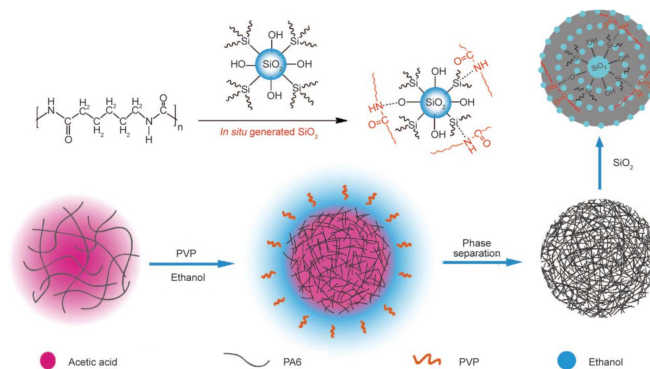


Figura 3. Esquema de la preparación de las microesferas de PA6/SiO₂.³

Procedimiento experimental: Primero se reparó el PAP microporoso. Para ello, se disuelven pellets de PA6 y polvo de PVP (12.5 y 8.0 % en peso, respectivamente) en ácido acético (HAc) caliente hasta obtener una disolución transparente y homogénea. Posteriormente, se añade el doble de etanol (EtOH) que el que se ha añadido de HAc utilizando agitación vigorosa, hasta observar que han precipitado partículas de PA6 y están dispersas. Finalmente, se filtra el polvo, se lava con etanol hasta eliminar el HAc y el PVP y se seca en horno 90° C. El segundo paso fue la preparación del composite SiO₂/PA6. Para ello, las microesferas de PA6 preparadas anteriormente se dispersan en una mezcla que contiene EtOH y NH₄OH bajo agitación. Entonces se añade TEOS, y la mezcla se calienta a 40° C durante 20 h con agitación vigorosa para que la reacción de hidrólisis-condensación de TEOS finalice. El polvo resultante se filtró, se lavó con etanol y se seca en horno 90° C.

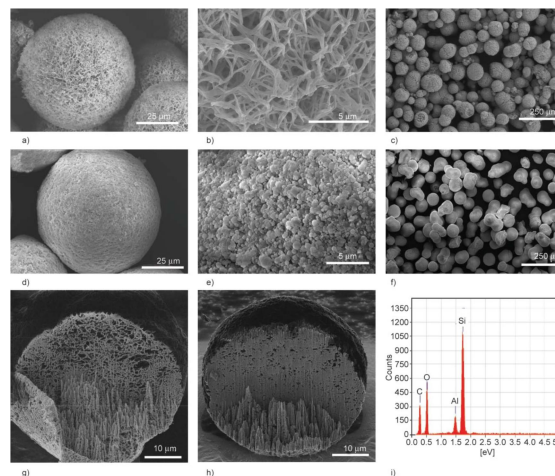


Figura 4. Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de a-c) las microesferas porosas de PA6, d-f) el composite SiO₂/PA6, g) sección transversal de PA6, h) sección transversal del composite SiO₂/PA6; i) espectro de EDS del composite SiO₂/PA6.³

Las microesferas de PA6 porosas podrían alojar diferentes componentes, generando nuevos composites para aportar diversas funcionalidades a las piezas fabricadas mediante SLS.

³G.X. Wang *et al.* “Preparation and Characterization of Novel PA6/SiO₂ Composite Microsphere Applied for Selective Laser Sintering” eXPRESS Polym. Lett. 12 (2018) 13–23.

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

○ **Recubrimiento de PA12 mediante tecnología sol-gel⁴**

En este trabajo recubrieron, usando tecnología sol-gel, probetas de PA que se prepararon, previamente, mediante SLS. La estrategia que utilizan es la activación de la superficie de la probeta con HAc para su posterior tratamiento con el sol-gel. Esta estrategia también podría utilizarse con el polvo.

Las cadenas de la poliamida contienen grupos $-CO$ y $-NH$. Los átomos de N de una cadena forman enlaces de hidrógeno con los átomos de O de la otra, favoreciendo el alineado de las cadenas de PA. El tratamiento con ácido protona los grupos $-NH$ de las cadenas de PA (Figura 5), incrementando la carga parcial positiva y fortaleciendo la interacción del sustrato con el recubrimiento.

Se recubrieron las probetas con sol-gel de TEOS aditivado con isopropóxido de vanadio (iP-V). Esta estrategia también se podría utilizar con isopropóxido de titanio y/o aluminio.⁵

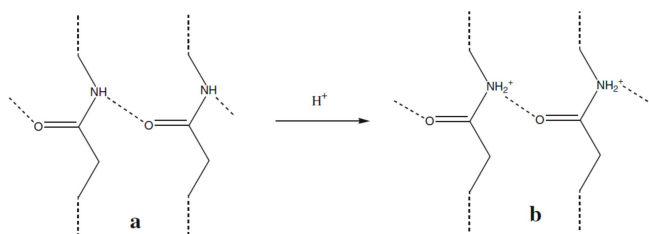


Figura 5. Representación esquemática de la protonación de los grupos -NH de la PA al ser tratada con ácido.⁴

Procedimiento experimental: Para obtener el recubrimiento que contiene iP-V, se añadieron 5 mL de TEOS a 5 mL de EtOH anhidro bajo agitación vigorosa. Tras 3 min de agitación, se añadieron a la mezcla 1.2 mL de una disolución de iP-V 0.1 M. La agitación se mantuvo durante 30 min más. Tras esto, la mezcla se diluyó con EtOH anhidro hasta alcanzar un volumen total de 50 mL.

Para activar la superficie de la PA se prepararon disoluciones de HAc en diferentes concentraciones (1, 5 y 17 M) a partir de HAc concentrado. Los sustratos se sumergieron mediante el método de inmersión a una velocidad de 150 mm/min e inmersión durante 1 h. Luego, los sustratos se lavaron y se secaron a 50° C durante 1 h.

Para recubrir los sustratos activados con la formulación sol-gel, se sumergieron en la solución a 150 mm/min y durante 20 min. Se depositaron 1, 5 o 10 capas y se secaron en horno a 50° C durante 24 h. Las probetas que recibieron el tratamiento exhibieron una mayor estabilidad térmica, más a mayor número de deposiciones, que las probetas sin recubrir, ya que aumentaban su temperatura de descomposición (Figura 6). Mediante este tratamiento también podría mejorar la estabilidad térmica del polvo.

⁴B.M. de Campos *et al.* “Coating of Polyamide 12 by Sol–Gel Methodology” J. Therm. Anal. Calorim. 115 (2014) 1029–1035.

⁵B.M. de Campos *et al.* “Protective Coating materials on Nylon Substrate by Sol-Gel” Virt. Phys. Prototyping 6 (2011) 33-39.

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

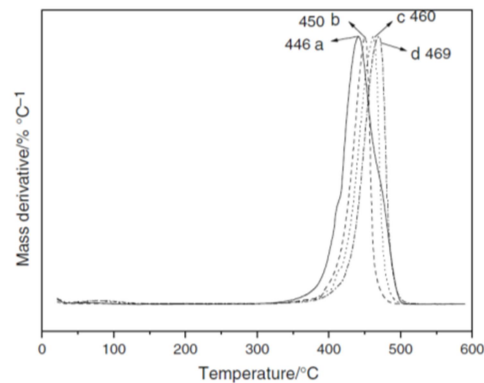


Figura 6. Curvas de DTG de probetas de PA12 a) sin tratar y tratadas con b) 1, c) 5 y d) 10 depósitos de la formulación sol-gel.⁴

- Sol-gel de hidroxiapatita (HA)

La técnica SLS ofrece posibilidades de fabricación de piezas de formas, tamaño y porosidad muy diversas. Por esto, es una técnica que se tiene muy en cuenta cuando se habla de prótesis óseas. Para ello, es necesario generar piezas que sean biocompatibles. Es por eso que el PAP se aditiva con hidroxiapatita (HA), mineral que se encuentra en los huesos y que puede favorecer el crecimiento celular de osteoblastos, las células que se encuentran en los huesos. A continuación, se describen diferentes en los que se ha combinado el PAP con HA preparada mediante diferentes técnicas.

○ PA12 recubierta con nanohidroxiapatita (nHA)⁶

En este trabajo se evaluó la posibilidad de recubrir las partículas de polvo de PA12 con una dispersión de partículas en forma de vara (400 nm de largo y 30 nm de ancho) de nHA comercial.

Procedimiento experimental: El PA12 se suspendió en un recipiente con agua y agitación mecánica. Posteriormente, se le añadió una suspensión de nHA, sonicada previamente durante 15 min, en diferentes concentraciones para obtener la carga de nHA deseada (0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 4.0 y 10.0 %wt). Esta mezcla se dejó en agitación a 80-90° C durante 30 min. El polvo obtenido se filtró y se secó en horno a 80° C durante toda la noche. Previamente se demostró que los PA12 con 4 y 10% en peso de nHA se pueden preparar, sin embargo, no se pueden procesar en SLS. En la Figura 7 se muestran los polvos obtenidos con diferentes porcentajes de nHA.

⁶D. Hui *et al.* “Laser Sintering of Nano-Hydroxyapatite Coated Polyamide 12 Powders” *Add. Manufact.* 22 (2018) 560–570.

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

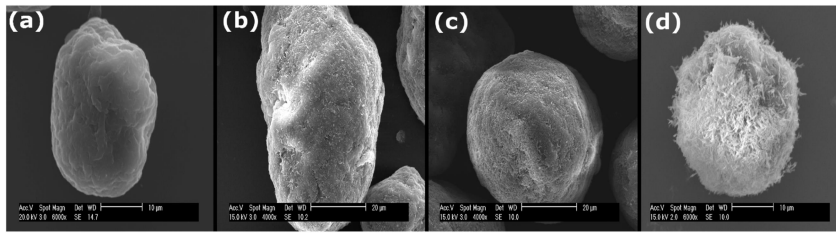


Figura 7. Micrografías SEM de a) PA12 sin nHA, b) PA12-1% nHA, c) PA12-4% nHA y d) PA12-10% nHA.⁶

Los materiales PA12-nHA son más sensibles a la temperatura de la cámara y a la densidad de energía, por lo que las condiciones de fabricación (potencia del láser, velocidad o espaciado de escaneo) deberán ser diferentes para los diferentes porcentajes de nHA que con tiene el PA12. Para estos materiales, incrementar la potencia del láser o disminuir la velocidad de escaneo producen un efecto similar durante la fabricación. Por lo tanto, para disminuir el número de variables, se fijaron la velocidad (2500 mm/s) y el espaciado (0.25 mm) de escaneo, y el espesor de la capa (100 µm). Los parámetros que variaron fueron la temperatura de la cámara (160-177° C) y la potencia del láser (2-25 W). Se intentó la fabricación de probetas cuboidales (15x15x1 mm³). También se prepararon probetas para el ensayo de tracción y discos (10mm×1mm) que se pueden ver en la Figura 8.

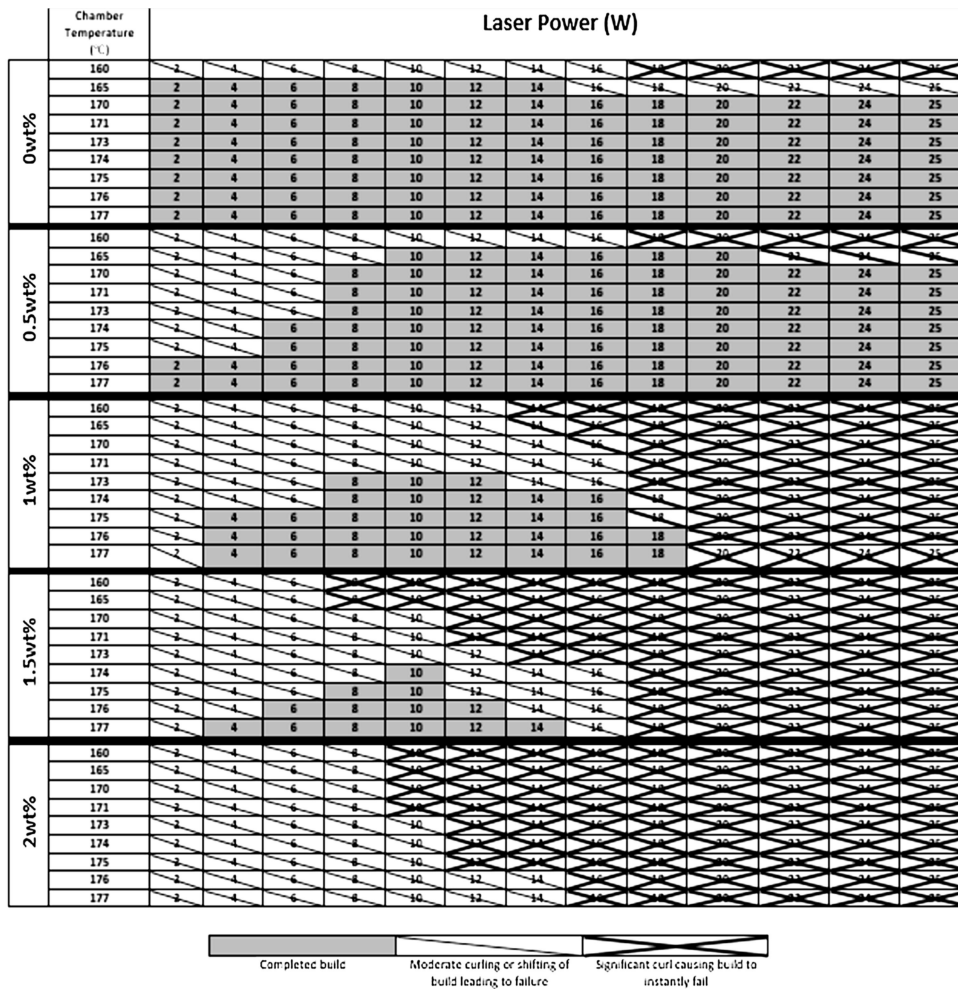


Figura 8. Imágenes de a) test de tracción y b) discos para cultivo celular preparados con PA12-nHa con diferentes proporciones de nHA.⁶

Las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 1. Se puede observar que disminuía la ventana de procesamiento al aumentar el porcentaje de nHA, hasta que no fue factible completar piezas con un porcentaje de nHA del 2%wt.

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

Tabla 1. Mapa de procesamiento de PA12 y PA12-xnHA (x=0.5, 1, 1.5, 2 %wt).⁶



En el test de tracción se pudo observar que una carga de nHA del 0.5 y 1 %wt produjo un refuerzo en los materiales preparados, en comparación con el PA12 sin nHA. Estas cargas son óptimas, en cuanto a las propiedades mecánicas se refiere. Sin embargo, el alargamiento a la rotura de los nanocomposites disminuyó, en línea con muchas observaciones hechas en la literatura de otros nanocomposites preparados mediante SLS. Esto se producía, probablemente, por la aglomeración de nHA que se produce durante el fundido del polvo.

○ **Probetas de PA2200 mezclado con HA en sólido⁷**

Procedimiento experimental: En un mezclador en Y, se introdujeron el polvo de PA y la HA comercial en proporciones del 0, 5, 10 y 20 % en peso con respecto a la cantidad de PA. Los polvos se

⁷F. Dabbas et al. (2017) “Selective Laser Sintering of Polyamide/Hydroxyapatite Scaffolds” In: M. Meyers et al. (eds) *Proceedings of the 3rd Pan American Materials Congress. The Minerals, Metals & Materials Series* (95-103). Springer, Cham.

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

mezclaron durante 2 h. En la Figura 9 se puede observar el aspecto de los polvos preparados analizados con SEM.

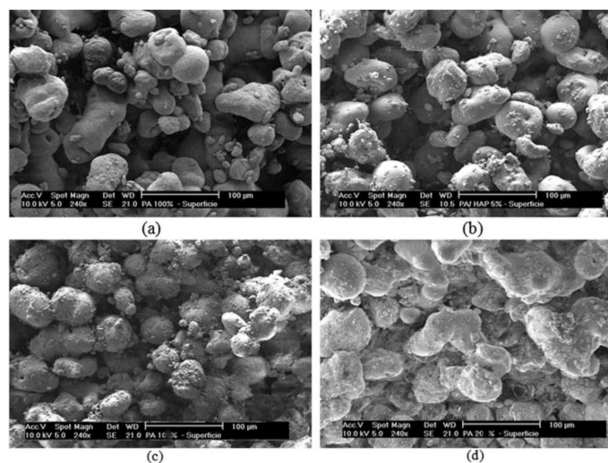


Figura 9. Micrografías SEM de los composites PA/HA preparados utilizando diferentes proporciones: a) 100/0, b) 95/5, c) 90/10 y d) 80/20.⁷

Se prepararon, utilizando SLS, probetas (35x5x1.4 mm³) con los diferentes polvos obtenidos tras el mezclado. La longitud de onda (10.6 µm), el diámetro del haz (250 µm), velocidad de escaneo (57 mm/s), el espesor de capa (150 µm), la temperatura de la cama del polvo (140° C) y temperatura de la cámara (110° C) se mantuvieron constantes. En la Tabla 2 se pueden apreciar los parámetros que variaron (potencia del láser y densidad de energía) y las propiedades de las piezas preparadas con los diferentes tipos de polvos.

Tabla 2. Composición, parámetros de fabricación y propiedades de las probetas preparadas con SLS, utilizando los diferentes materiales.⁷

PA/HA (wt/wt)	100/0	95/5	90/10	80/20
Laser power (W)	4		5	
Energy density (W mm ⁻²)	0.281		0.351	
Theoretical density (g cm ⁻³)	1.020	1.031	1.044	1.075
Apparent density (g cm ⁻³)	0.538	0.505	0.572	0.632
Porosity (%)	47	51	45	41

Los materiales preparados evidenciaron que el contenido de HA y la energía del láser juegan un papel esencial en la densidad final y las propiedades mecánicas de las piezas preparadas. Dichas piezas muestran una porosidad de entre el 41 y 51 %, una tensión de rotura en un rango de 5.2-55.7 MPa y un módulo elástico de entre 0.12 y 0.38 GPa. Estas propiedades son muy similares a las observadas en trabajos experimentales para el hueso cortical humano.

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

 ○ **Probetas de PA combinadas con TEOS y fosfato de calcio⁸**

En este trabajo se pretende recubrir probetas de PA fabricadas mediante SLS con fosfato de sodio utilizando la técnica sol-gel.

Procedimiento experimental: El sol se preparó añadiendo 4 mL de TEOS, 1 mL de una disolución etanólica de nitrato de calcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 8 M) y 0.13 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4) a 32 mL de EtOH, bajo agitación magnética. Tras 30 min, se añadieron, a la mezcla, 2.4 mL de una disolución etanólica de amoníaco (NH_4OH). Las relaciones molares Ca/P y Ca/Si fueron 1:0.1 y 1:2, respectivamente. Por comparación, también se preparó un sol sin fosfato. Tras 2 h de agitación, el sol se depositó en las probetas de PA mediante inmersión (20 min). Posteriormente, se secaron a 50° C durante 1 día. En la Figura 10 se puede observar el aspecto del composite analizado con SEM.

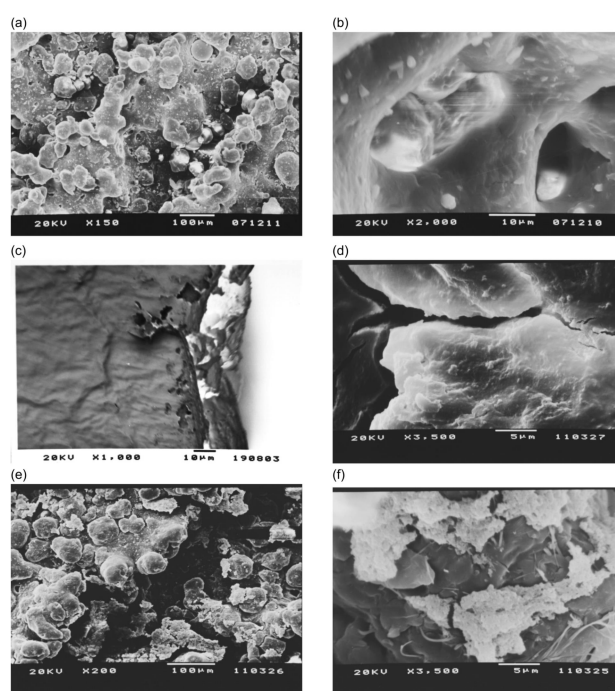


Figura 10. Superficie del sustrato a) antes y b) después de recubrir; c) espesor y d) superficie del recubrimiento con fosfato; e) y f) superficie del recubrimiento sin fosfato.⁸

Se ha recubierto PA utilizando el proceso sol-gel a baja temperatura. La estructura de PA no se ve afectada por la metodología utilizada para recubrir las probetas. La resistencia térmica del polímero aumenta debido a la buena adherencia del recubrimiento sobre PA.

La adherencia del recubrimiento se puede atribuir a la interacción química que tiene lugar entre el recubrimiento y el sustrato. De hecho, el recubrimiento permanece unido al sustrato incluso después del contacto con SBF durante 30 días. Aunque el recubrimiento es muy delgado, es capaz de reaccionar con SBF, promoviendo la formación de fosfato cristalino, por lo que es un candidato potencial para su aplicación como biomaterial para reemplazo óseo.

⁸L.C. Bandeira *et al.* “Effect of Calcium Phosphate Coating on Polyamide Substrate for Biomaterial Applications” J. Braz. Chem. Soc. 23 (2012) 810-817.

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

○ **Preparación de composites PA/HA por co-precipitación⁹**

En este trabajo se preparó un composite de PA/HA utilizando el método de co-precipitación en etanol, para intentar obtener partículas en forma de agujas unidas al polímero. La formación de puentes de hidrógeno entre la PA y la HA es clave en la formación de este composite (Figura 11).

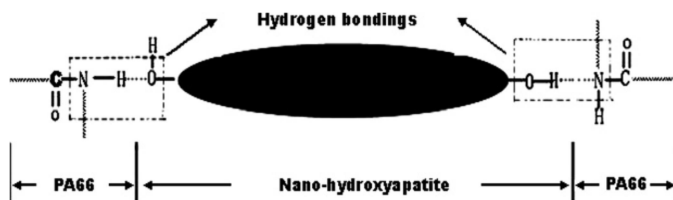
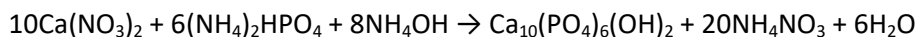


Figura 11. Esquema de los puentes de hidrógeno que se pueden formar entre la PA66 y la HA.⁹

Procedimiento experimental: Primero se preparó la HA por el método hidrotérmal (en autoclave a 140° C y 0.3 MPa, 2-4 h, 1 % en peso) mediante la siguiente reacción:



Tras la preparación, se obtuvo una suspensión de cristales de nHA. Esta suspensión se mezcló con N, N-dimetil acetamida (DMAC) en un matraz de fondo redondo de 3 cuellos. Mientras la mezcla se agitaba, la temperatura se incrementó gradualmente hasta 100-120° C, hasta la evaporación completa del agua.

Posteriormente, se introdujeron 5 g de PA66 pura en un matraz de fondo redondo de 3 cuellos con 100 mL de EtOH a 100° C, hasta la completa disolución de la PA66. Entonces, se añadieron 2.9 g de una dispersión nHA (75 %wt), y se mantuvo la agitación durante 2 h más a 70° C. Cuando terminó la reacción, la mezcla de co-precipitación se dejó Tamb durante 24 horas, luego se lavó completamente con agua desionizada y etanol, respectivamente. El composite de PA/nHA (30 %wt) se secó en un horno de vacío a 80° C durante 48 h. Cambiando la relación en peso de la suspensión de nHA, se podrían fabricar los composites con diferentes contenidos de n-HA.

⁹X. Zhang *et al.* “Morphology, Hydrogen-Bonding and Crystallinity of Nano-Hydroxyapatite/Polyamide 66 Biocomposites” Composites A 38 (2007) 843–848.

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

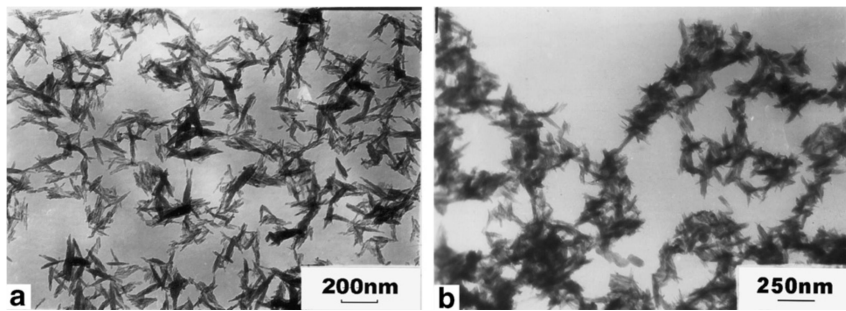


Figura 12. Micrografías TEM de a) nHA y b) PA/nHA.⁹

Tras preparar los composites se analizaron por difracción de rayos X. Se pudo observar que la PA presenta, preferentemente, la fase α , ya que es más estable. Los dos picos de la PA que se pueden ver en la Figura 13a) son distintivos de esa fase. El designado como α_1 aparece debido a la distancia de las cadenas con enlaces de hidrógeno, y α_2 aparece como consecuencia de la distancia entre las láminas con enlaces de hidrógeno.

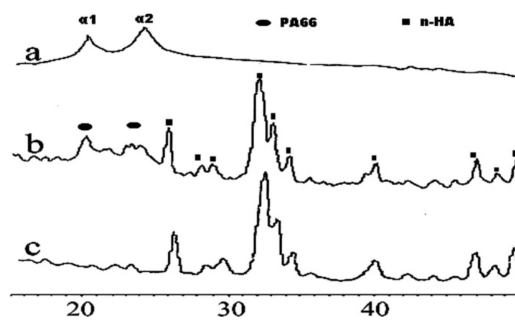


Figura 13. Patrones de XRD de a) PA, b) PA/nHA y c) nHA.⁹

En la Figura 14 se puede ver una representación de las partículas de composite PA/nHA, en la que se diferencian las diferentes zonas de la partícula.

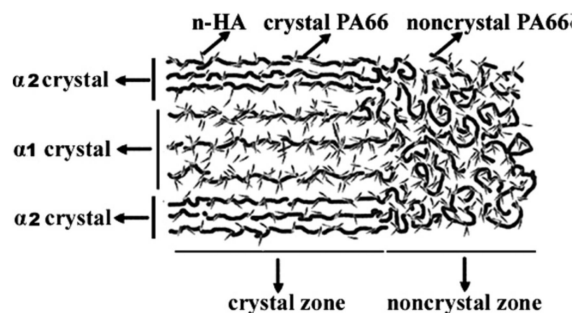


Figura 14. Esquema de los patrones cristalinos del composite PA/nHA.⁹

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

La fase cristalina de la PA que interacciona, principalmente, con la nHA es la α_1 , ya que el espaciado es mayor y los cristales de nHA pueden introducirse mejor. Este nanocomposite puede ser un buen candidato para la preparación, mediante SLS, de prótesis óseas biocompatibles.

- Funcionalización de PAP con nanomateriales

La necesidad de obtención de materiales con nuevas funcionalidades para ser utilizados en fabricación aditiva mediante la técnica de SLS, hace que la combinación del PAP con nanomateriales sea una opción muy interesante. A continuación, se describen diferentes en los que se ha combinado el PAP con diferentes tipos de nanomateriales que confieren propiedades diversas.

○ **Aditivación de PAP con nanopartículas magnéticas (FeO_x)¹⁰**

En este trabajo se ha funcionalizado, de manera coloidal, PA12 con nanopartículas de FeO_x preparadas mediante fragmentación láser (Figura 15).

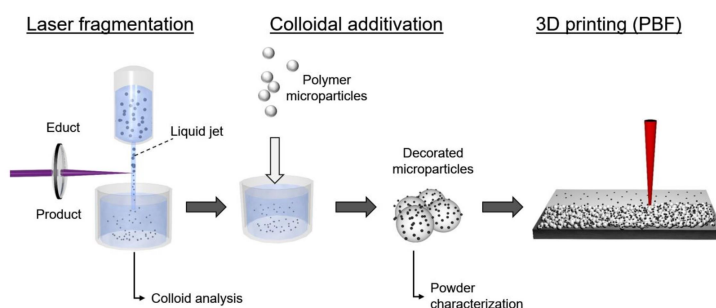


Figura 15. Esquema del procedimiento de fragmentación láser, preparación del composite y utilización del composite con la técnica de PBF-LB.¹⁰

Procedimiento experimental: Para obtener los nanomateriales magnéticos, una dispersión de nanopartículas de $\gamma-Fe_2O_3$ comerciales (1 g/L) se trató con un láser de Nd:YAG, con longitudes de onda de 355 o 532 nm (0.35 y 0.96 mJ, respectivamente); la duración del pulso fue de 10 ns y una frecuencia de 80 kHz. Esto se hizo con el objetivo de reducir el tamaño de los nanomateriales y conseguir una distribución de tamaño más homogénea (Figura 16).

¹⁰T. Humpfeld *et al.* “3D Printing of Magnetic Parts by Laser Powder Bed Fusion of Iron Oxide Nanoparticle Functionalized Polyamide Powders” J. Mater. Chem. C 8 (2020) 12204-12217.

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

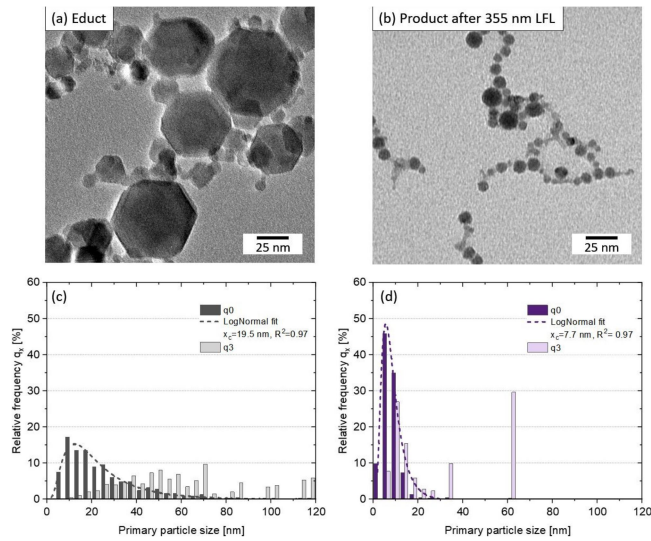


Figura 16. Micrografías TEM representativas de las nanopartículas de FeO_x a) antes y b) después de la irradiación con láser de 355 nm, y sus correspondientes distribuciones de tamaño mostradas en c) y d).¹⁰

Posteriormente, se añadió la PA12 a la dispersión de FeO_x y se agitó la mezcla durante 5 min. Finalmente, la suspensión se filtró y se secó en horno a 50° C. en la Figura 17 se puede apreciar el aspecto de los materiales obtenidos.

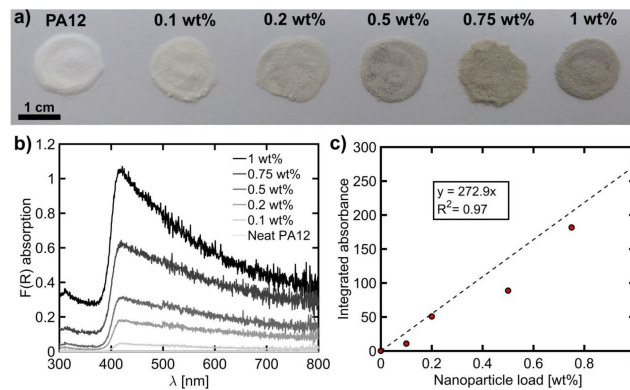


Figura 17. a) Imágenes, b) espectro de reflexión y d) absorción integrada de los polvos obtenidos con diferentes cargas de nanomateriales de FeO_x .¹⁰

Los composites se caracterizaron por SEM, magnetometría y se fabricaron piezas, mediante SLS, con el composite obtenido. Además, las propiedades térmicas de la PA12 no se vieron prácticamente afectadas. En la Figura 18 se puede ver los resultados obtenidos.

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

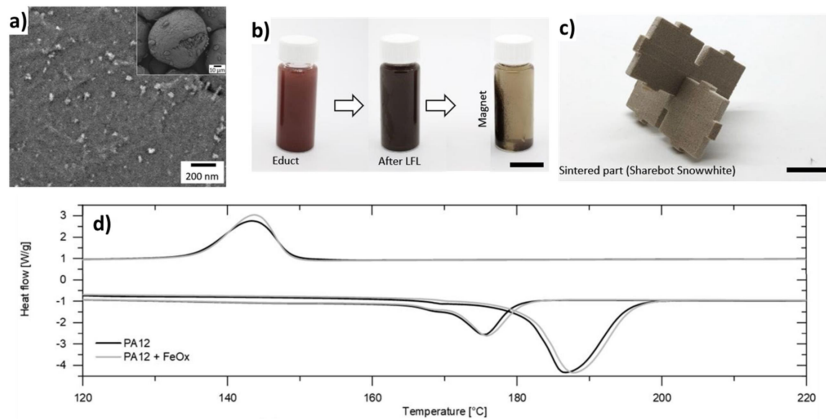


Figura 18. a) Micrografía SEM del composite, b) imagen mostrando las propiedades magnéticas de FeO_x tras irradiación con láser a 355 nm, c) pieza sinterizada mediante PBF-LB utilizando el composite como materia prima y d) curva de fundido y recristalización del composite.¹⁰

Se hicieron mediciones con Mössbauer y se pudo observar que no se alteraban ni el tamaño ni las propiedades magnéticas del material tras el sinterizado de la pieza obtenida mediante PBF-LB. Se han obtenido polvos magnéticos con potenciales aplicaciones muy interesantes, como fabricación aditiva 4D o producción de partes magneto-sensibles.

○ **Recubrimiento de PAP con nanopartículas generadas con láser**¹¹

Se han preparado nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos libres de surfactantes, para prevenir la aglomeración de los materiales. Posteriormente, se ha recubierto el PAP mediante el método coloidal (Figura 19).

Procedimiento experimental: Primero, se prepararon nanomateriales de plata utilizando la ablación láser. Para ello se utilizó un láser pulsado de 1064 nm (Nd-YAG, 8 ns, 110 W, 5kHz). La lámina de plata se introdujo en un recipiente con agua utilizando un flujo constante. Se produjeron nanopartículas en un flujo de 1.1 g/h.

¹¹T. Hupfeld *et al.* “A New Approach to Coat PA12 Powders with Laser-Generated Nanoparticles for Selective Laser Sintering” *Procedia CIRP* 74 (2018) 244–248

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

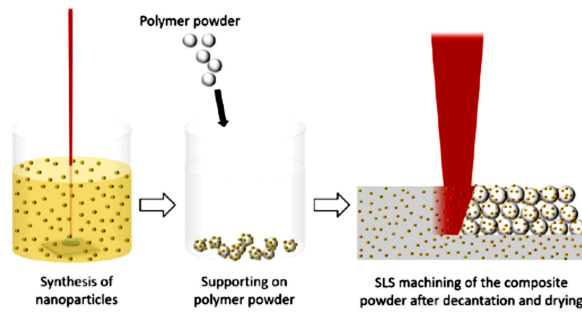


Figura 19. Representación esquemática del proceso de preparación de nanopartículas, recubrimiento de PA12 y producción de una pieza mediante SLS.¹¹

Posteriormente, se añadió el PA12 en una cantidad tal que el porcentaje en peso de la plata fuera del 0.1-1 %. La mezcla a pH 3 se agitó y se pudo observar que, casi inmediatamente, se recubría la PA12 con las nanopartículas metálicas. Tras filtrar los materiales suspendidos se obtuvo una solución incolora, indicando que, prácticamente, el 100 % de los nanomateriales de plata habían recubierto la PA12 (Figura 20).

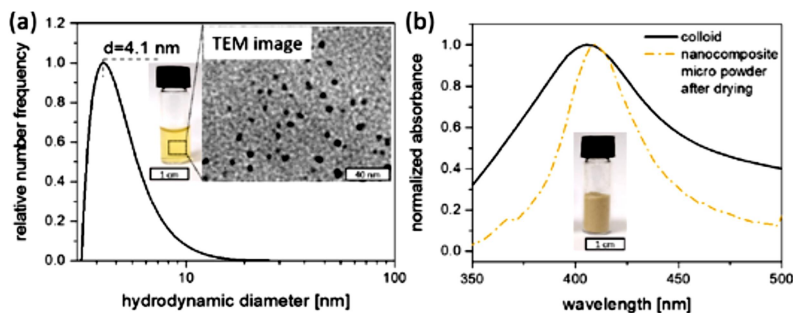


Figura 20. a) Distribución de tamaños, micrografía TEM e imagen de las nanopartículas de plata preparadas; b) espectro de absorción de las nanopartículas preparadas y del composite PA-Ag, e imagen del composite PA-Ag.¹¹

Para mostrar la transferibilidad del proceso con otro tipo de nanomateriales, se decidió recubrir la PA12 con nanopartículas de óxido férrico (Fe₂O₃). En la Figura 21 se puede ver el composite PA-Fe₂O₃ utilizando diferente porcentaje en peso de nanomateriales.

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

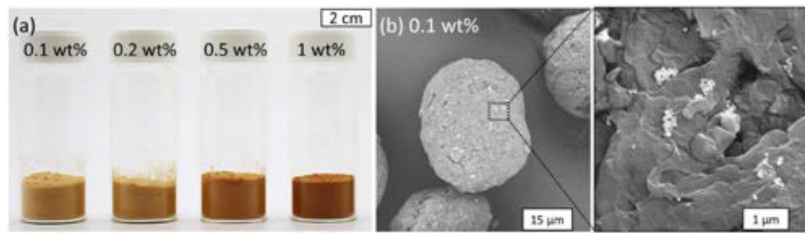


Figura 21. a) Polvos de PA12 recubiertos con nanopartículas de Fe_2O_3 usando diferentes porcentajes en peso; b) micrografía SEM del polvo con un porcentaje en peso de Fe_2O_3 del 0.1 %.¹¹

Cualquier modificación que sufra el polvo de PA12 va a influir en las propiedades del polvo a la hora del sinterizado. Está establecido que cargas < 0.1 % en peso influyen poco en el procesado de los polvos. Sin embargo, se han utilizado cargas mayores, buscando las condiciones de sinterizado necesarias.

En este caso, se sinterizó una pieza en SLS con polvo de PA que contenía nanopartículas de plata y de Y_2O_3 al 0.1 % en peso cada una con respecto a la PA. Antes de procesar el material se pasó por un tamiz de 100 μm . los parámetros utilizados para el sinterizado fueron los mismos que para la PA12 convencional (T construcción = 170 - 175 ° C, 25 W potencia láser, 200 mm/s velocidad de escaneo, distancia Hatch de 0.3 mm). En la pieza rectangular (20x20x1 mm³) se pudo constatar que seguía existiendo la banda de plasmón de la plata, lo que indicó una buena dispersión de los nanomateriales en la pieza. Esto se constató mediante TEM (Figura 22).

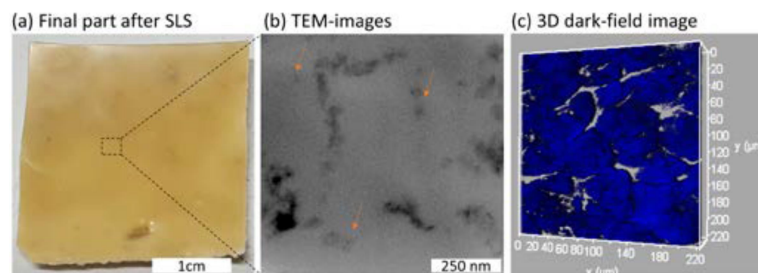


Figura 22. a) Imagen de la pieza sinterizada con SLS; b) micrografía TEM de la zona marcada en a); d) imagen confocal 3D de dispersión de campo oscuro donde se ve la distribución de los nanomateriales (azul) en la pieza final.¹¹

Se han obtenido nanomateriales con los que poder aditiviar los polvos de PA12 de una forma sencilla. Además se ha conseguido sinterizar una pieza mediante SLS utilizando las mismas condiciones que para la PA12 sin aditiviar, con una distribución uniforme de la plata.

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

○ **Aditivación de PA12 con fosfato de plata¹²**

En este trabajo se aditivó PA12 con cristales de fosfato de plata (Ag_2PO_4) comercial, para conferir carácter bactericida a las piezas.

Procedimiento experimental: Se añadieron la PA12 y los cristales de Ag_2PO_4 (1 % en peso con respecto a PA12) en un mezclador rotatorio y se dejaron mezclando durante 100 min.

Posteriormente, se prepararon probetas para evaluar su efecto bactericida utilizando una máquina de SLS con una potencia de láser de 21 W, espaciado de escaneado de 25 mm y velocidad de escaneado de 2500 mm/s. Al ser un procedimiento experimental no se utilizaron parámetros adicionales de escaneo de contorno.

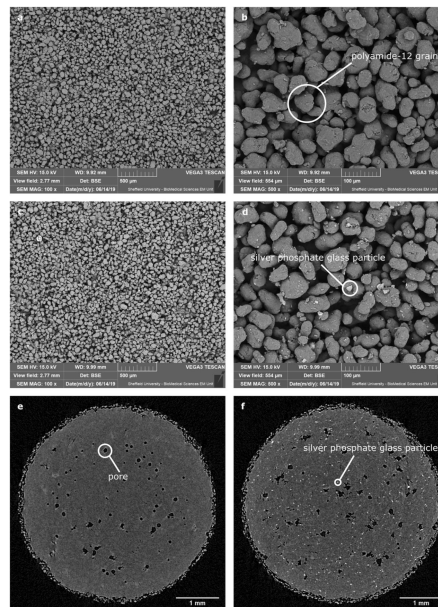


Figura 23. Micrografías SEM de a, b) PA12 y c, d) composite; sección de microtomografías de rayos X de piezas preparadas con e) PA12 y f) el composite, donde se pueden ver los poros y una distribución homogénea del Ag_2PO_4 .¹²

Se prepararon piezas que no son citotóxicas y repelen bacterias planctónicas, disminuyendo la formación de biofilm en su superficie, cuando está en contacto con superficies parcialmente húmedas. Además, las propiedades de sinterizado y mecánicas son muy similares a las de PA12 sin aditivo.

¹²R.D. Turner *et al.* “Use of Silver-Based Additives for the Development of Antibacterial Functionality in Laser Sintered Polyamide 12 Parts” *Sci. Rep.* 10 (2020) 892.

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

○ **Aditivación de PA12 con níquel mediante niquelado químico**¹³

En este trabajo se aditivó PA12 mediante un proceso de niquelado químico (Figura 24). Primero, se realizó la generación de huecos en la superficie de la PA12 y después se depositó níquel en dichos huecos. También se aditivó la PA12 con níquel recubierto de óxido de grafeno (GO).

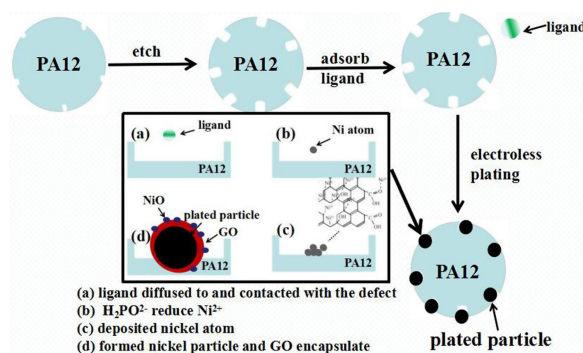


Figura 24. Esquema del proceso de niquelado químico utilizado en este trabajo.¹³

Procedimiento experimental: Primero, se produjeron huecos en la PA12 mediante la inmersión del polvo en una disolución de HAc a 90° C durante 30 min. Los polvos se filtraron, se lavaron con agua desionizada y se introdujeron en el baño de niquelado químico.

Entonces se preparó un baño de niquelado químico con sulfato de níquel ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$, 5 mg/L) y citrato de sodio ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$, 8 mg/L) mezclados a 333 K durante 1 h. Después se añadieron cloruro de amonio (NH_4Cl , 18 mg/L) e hipofosfito de sodio ($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$, 15 mg/L), y se mantuvo la mezcla en agitación durante 30 minutos más. En el caso en que se aditivó también con GO, se añadió una dispersión de 40 mg/L.

Se mantuvo la disolución de níquel químico a 60° C (pH=9) y se dejó en agitación durante 100 min. Finalmente, el polvo se filtró, se lavó con agua desionizada, se secó y se tamizó con un tamiz de malla de 250 μm (Figura 25).

¹³C. Gui *et al.* “Preparation of Nickel/PA12 Composite Particles by Defect-Induced Electroless Plating for Use in SLS Processing” *Sci. Rep.* 8 (2018) 13407.

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

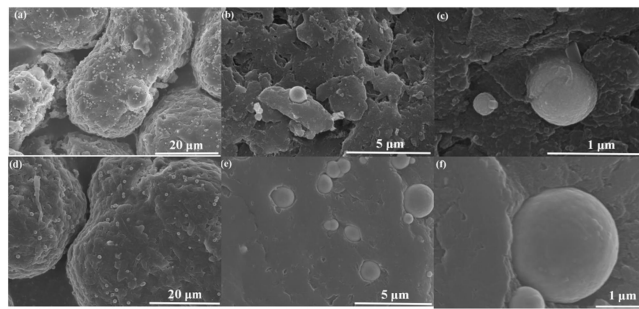


Figura 25. Micrografías SEM de los composites a-c) PA/Ni-GO y d-f) PA/Ni.¹³

Tras obtener los composites, se estudió el efecto que producía en sinterizado con SLS de las partículas. Para ello, se produjo el sinterizado de los composites con potencias de láser de 3, 6 y 10 W (láser de CO₂, λ=10.6 μm, velocidad de haz de 2000 mm/s, espaciado del escaneado de 0.1 mm, temperatura de la cama de 170° C).

En el caso de los composites con GO se observó que las nanopartículas de níquel se aglomeraban, algo no deseable. Sin embargo, para el composite PA/Ni se pudo observar buena distribución de nanopartículas en todo el material sinterizado (Figura 26).

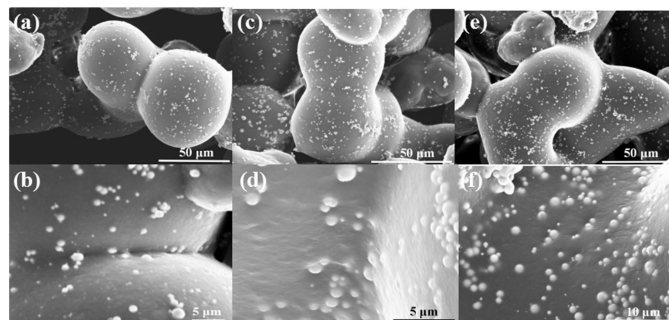


Figura 26. Micrografías SEM del composite PA/Ni sinterizado con una potencia de láser de a,b) 3 W; c,d) 6 W; e,f) 10 W.¹³

Los resultados del trabajo muestran que se pueden formar defectos en la PA12 y que se pueden utilizar para niquelar el polvo. El GO favoreció la impregnación con níquel y la formación de NiO, sin embargo producía aglomerados al sinterizar. Por otro lado, el composite PA/Ni mostró buen comportamiento tras el sinterizado y muy buenas propiedades mecánicas (50 MPa de tensión de rotura y 60 MPa de resistencia a la flexión).

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

 ○ **Filtros con nanopartículas de oro como catalizadores¹⁴**

En este trabajo se han preparado diferentes tipologías de filtros muy porosos con PA12. Posteriormente, se han sumergido en una disolución de ácido tetracloroáurico (HAuCl₄) comercial o recuperado de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (WEEE).

Procedimiento experimental: Se prepararon filtros porosos de PA12 (10x10x2 mm³) mediante SLS utilizando las condiciones normales para sinterizado de PA mediante SLS (temperatura ambiente 161° C, potencia láser de 14 W, velocidad del láser de 2400 mm/s⁻¹, espesor de capa de 0.1 mm).

Posteriormente, los filtros se sumergieron en una disolución sintética con una concentración de oro de 200 mg/L (10 % vol. de HCl), o en una muestra de oro recuperado mediante lixiviación ácida, proveniente de WEEE. Los filtros se sumergieron en sendas disoluciones durante 8 h para asegurar la saturación de los filtros con la sal de oro. Tras esto se lavaron con agua y se sometieron a disoluciones que contenían diferentes agentes reductores: 0.5 M NaBH₄, 0.5 M ácido ascórbico, disolución de H₂O₂ al 30%, luz UV (405 nm), o tratamiento térmico durante 15 min (NaBH₄ y ácido ascórbico), 60 min (H₂O₂ y luz UV), o 90 min (tratamiento térmico). En la Figura 27 se puede ver el aspecto de los filtros obtenidos tras cada uno de los tratamientos.

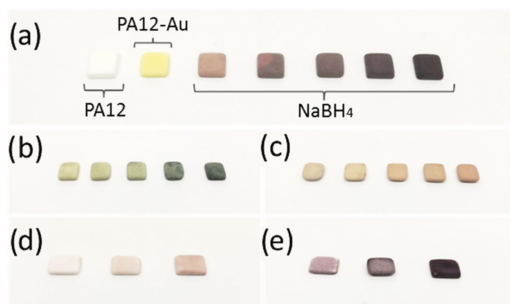


Figura 27. Imágenes de las piezas porosas preparadas mediante SLS: a) sin oro (PA12), tras la adsorción de sal de oro (PA12-Au), PA12-Au reducidos con NaBH₄ (0.5 M) durante 1, 3, 5, 10 y 15 min; b) PA12-Au reducidos con ácido ascórbico (0.5 M) durante 1, 3, 5, 10 y 15 min; c) PA12-Au reducidos con H₂O₂ al 30% durante 5, 10, 15, 30 y 60 min; d) PA12-Au reducidos luz UV (405 nm) durante 20, 40 y 60 min; e) PA12-Au reducidos térmicamente (110° C) durante 30, 60 y 90 min.¹⁴

Tras el tratamiento de reducción, se pudo observar que las nanopartículas formadas se distribuían uniformemente a través de la superficie de los filtros (Figura 28). Dependiendo del tratamiento variaba el tamaño de cristalita (Figura 29). Cuanto más intenso y estrecho era el pico, mayor es la cristalita y, por consiguiente, mayor es el tamaño de las nanopartículas.

¹⁴E. Lahtinen *et al.* “Gold Nanoparticles on 3D-Printed Filters: From Waste to Catalysts” ACS Omega 4 (2019) 16891–16898.

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

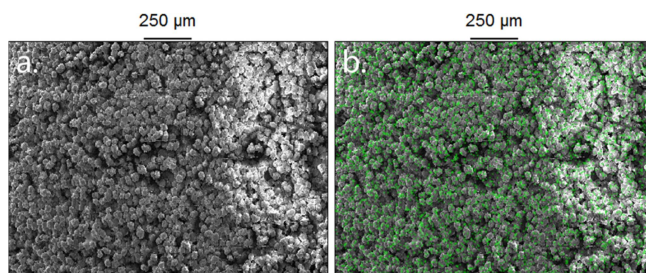


Figura 28. a) Micrografía SEM de PA-Au reducido con ácido ascórbico y b) superposición del espectro de distribución de Au (verde) obtenido mediante EDS.¹⁴

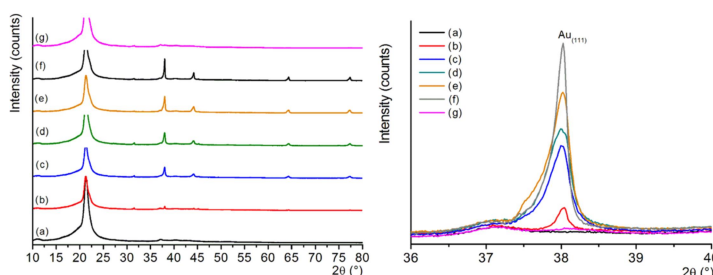


Figura 29. Izquierda: patrones de difracción de rayos X de a) filtro sin Au, PA12-Au reducidos con b) luz UV, (c) NaBH₄, (d) calentando, (e) ácido ascórbico, y (f) H₂O₂; g) oro proveniente de WEEE y reducido con NaBH₄; derecha: ampliación del rango 2θ mostrando el pico del plano Au₍₁₁₁₎ correspondiente a cada patrón.¹⁴

Tras la caracterización, los filtros se utilizaron como catalizadores en la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol en presencia de NaBH₄. Todos los filtros mostraron buena acción catalítica, llegando a completar la reducción a diferentes tiempos, dependiendo de cómo se hubiesen obtenido las nanopartículas.

- Funcionalización de PA con polidopamina (PDA)

La PDA es un material que puede conferir múltiples propiedades por sí misma.

En este trabajo se han funcionalizado fibras textiles de PA con PDA. Esto se ha conseguido gracias a la polimerización oxidativa de PDA.¹⁵

Procedimiento experimental: Los tejidos de nylon (PA) se sumergieron en una disolución que contenía dopamina, es una relación en peso disolución: tejido de 80:1. Se variaron condiciones como concentración de dopamina, pH, tiempo de inmersión y temperatura, y se encontró que las

¹⁵X.-H. Kuang “Surface functionalization of polyamide fiber via dopamine polymerization” Mater. Res. Express 4 (2017) 095302.

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

condiciones óptimas para recubrir el tejido con PDA fueron: 1 g/L de dopamina, pH 8.5, 45° C y 18 h de inmersión.

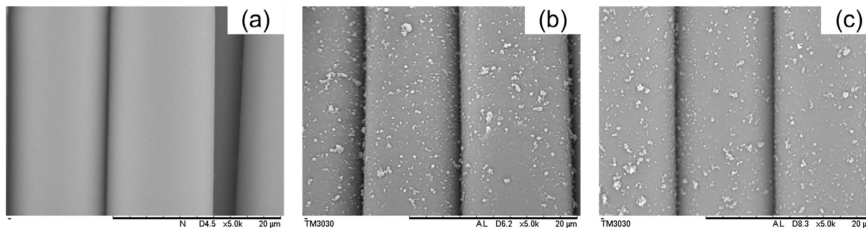


Figura 30. Micrografías SEM de tejido de a) PA, b) PA tratada con PDA y c) PA tratada con PDA después del test de lavado con jabón.¹⁵

Tras tratar el tejido con la PDA se pudieron observar partículas de PDA a lo largo de todas las fibras del tejido (Figura 30). Además, la PDA no se eliminaba del tejido tras el test de lavado con jabón. Por otra parte, el tratamiento con PDA hizo que los tejidos oscureciesen, disminuyendo drásticamente la transmisión de luz UVA y UVB a través del tejido (Figura 31).

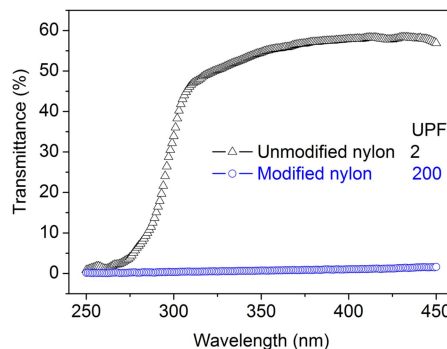


Figura 31. Espectro de transmitancia y factor de protección a la luz UV (UPF) del tejido sin y con PDA.¹⁵

La hidrofiliidad del tejido también aumentó drásticamente tras el tratamiento con PDA, como se puede observar en la fig. Además, favoreció la disminución de carga estática en el tejido.

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva



Figura 32. Ángulo de contacto del tejido sin PDA y tratado con diferentes concentraciones de PDA.¹⁵

El tratamiento con PDA de los tejidos sirvió para aumentar el factor de protección a la luz UV, su hidrofiliidad y, al mismo tiempo, disminuir la electricidad estática de estos tejidos. Podría ser un tratamiento interesante para funcionalizar el PAP, ya que la PDA puede conferir, además, propiedades de resistencia al fuego.

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

3 Propuesta experimental.

Para fabricar piezas mediante la tecnología SLS, se necesita un mínimo de 5 Kg de polvo de poliamida 12 (PA12) para poder operar la máquina. Es una cantidad muy elevada de polvo a preparar. En principio, el PA12 debe ser aditivado antes de sinterizarse, ya que está reportado que es imposible utilizar hidrogeles en SLS.¹⁶

Tras la revisión del estado del arte, se propone la preparación de pequeñas cantidades de PA12 con diferentes recubrimientos (sol-gel de sílica o con PDA.). Una vez preparado el PA12 con los diferentes tratamientos, se caracterizará mediante las siguientes técnicas:

- Evaluación de la diferencia entre la temperatura de fusión y cristalización (DSC)
- Tamaño de partícula (DLS)
- Interacción de materiales con la PA12 (FTIR-ATR)
- Plastometría (medición de la fluidez del polvo tratado)
- Morfología y presencia de materiales en la superficie (SEM, FE-SEM)

Dado el caso de que una o diversas muestras de PA12 tratada tuvieran unas propiedades similares a las del PA12 sin aditivar, se valoraría la preparación de mayor cantidad de PA12 tratado para operar la máquina de SLS.

¹⁶B. Duan *et al.* “Selective Laser Sintering and Its Application in Biomedical Engineering” MRS Bull. 36 (2011) 998-1005.



“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

4 Actividades realizadas.

Durante la ejecución del proyecto RECUFAD, llevada a cabo de enero a diciembre de 2021, se ha tratado de funcionalizar la poliamida 12 en polvo (PA12) con sílica mesoporosa (SiO₂MP) y polidopamina (PDA). La PA12 es un material que combina dureza, durabilidad y resistencia química y al impacto. Al incorporar SiO₂ o PDA al polvo, se pretenden incorporar componentes que pueden conferir diferentes propiedades:^{3,15,17}

- Aumento de resistencia mecánica
- Biocompatibilidad
- Adherencia o adsorción de diferentes compuestos orgánicos, nanomateriales, etc.
- Resistencia al fuego
- Mejora de conductividad eléctrica
- Resistencia a la radiación UV

Se han realizado diferentes tareas, que se detallan a continuación:

- Caracterización físico-química y morfológica del material base (PA12)
- Funcionalización del material base con SiO₂MP o con PDA
- Caracterización físico-química y morfológica de los materiales obtenidos tras la funcionalización con los diferentes aditivos

4.1 Caracterización de PA12

La PA12, utilizada como material base, tiene las propiedades que se detallan a continuación:

POWDER PROPERTIES	TEST METHOD	ALM PA 650
Bulk Density	ASTM D1895	0.46 grams/CC
Average Particle Size (D50)	Laser Diffraction	55 microns
Particle Size Range (D10-D90)	Laser Diffraction	30 to 100 microns
Sintered Part Density	ASTM D792	1.02 grams/CC
THERMAL PROPERTIES	TEST METHOD	ALM PA 650
Melting Point	ASTM D3418	181 Deg C
Melt Flow Rate (3min, 5.0kg, 235C)	ASTM D1238	50 grams/10min

Figura 33. Propiedades del material base, extraídos de la ficha técnica de la PA12.

Para corroborar estos datos, se caracterizó la PA12 utilizada en nuestras instalaciones, para disponer de los valores precisos que correspondían a la PA12 que se iba a usar. Para ello, se realizó un ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) del material. Con esto se determinó la temperatura de

¹⁷V. Ball *et al.* “Polydopamine Nanomaterials: Recent Advances in Synthesis Methods and Applications” Front. Bioeng. Biotechnol. 6 (2018) 109.

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

fusión y solidificación del material, así como la ventana operativa de temperatura. En la Figura 34 se pudo observar que la ventana operativa de temperatura era de unos 25° C. Además, la temperatura de fusión del material era de 188.6° C y la de cristalización de 146.2° C.

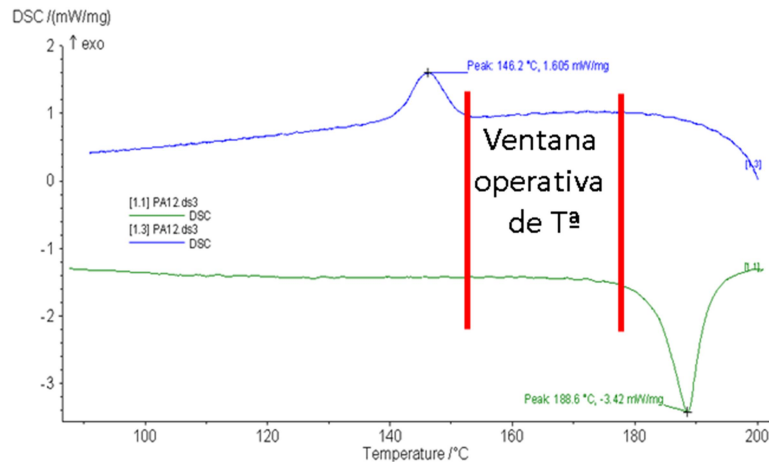


Figura 34. DSC de la PA12 de partida, mostrando la temperatura de fusión (mínimo) y de solidificación (máximo).

También se caracterizó el tamaño y la morfología de este polvo. En las micrográficas SEM (Figura 35) se puede observar que la morfología de las partículas de polvo es diversa y su tamaño ronda las 50 micras.

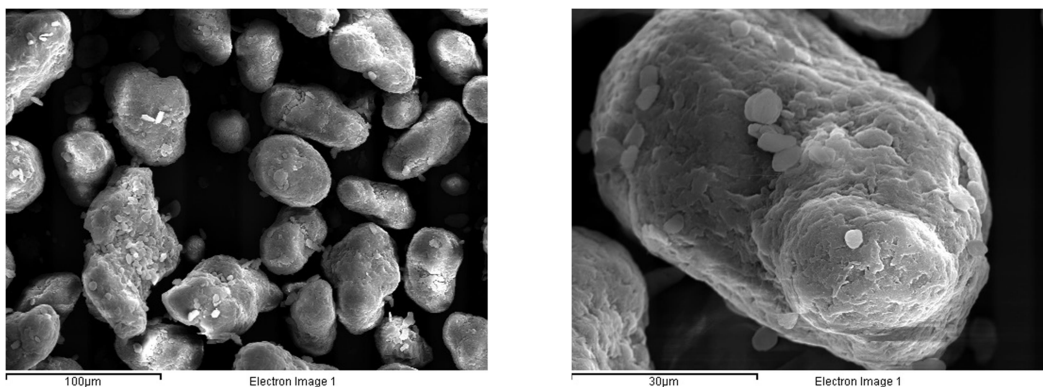


Figura 35. Micrografía SEM de la PA12 de partida a diferentes magnificaciones.

El tamaño de partícula también se analizó por dispersión dinámica de luz (DLS). Sin embargo, no se obtuvieron datos precisos, ya que el material precipitaba con mucha facilidad (Figura 36).

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

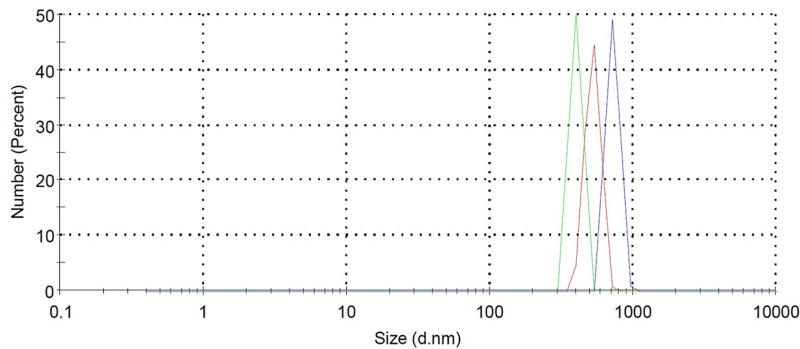


Figura 36. Espectro DLS de la PA12.

También se caracterizó utilizando espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR). Se observó un espectro de infrarrojo característico de la PA12 (Figura 37), tal y como cabía esperar: ⁴

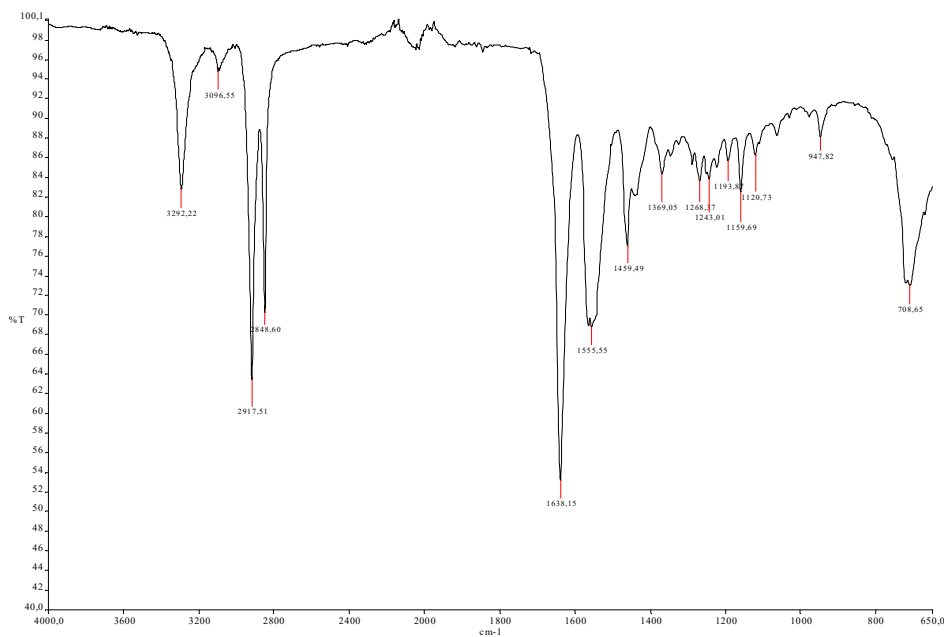


Figura 37. Espectro FTIR de la PA12.

Se ha determinado el índice de fluidez de los materiales suministrados utilizando la **NORMA ISO 1133-1:2011**. Determinación del índice de fluidez de materiales termoplásticos, en masa (MFR) y en volumen (MVR). El ensayo se realiza en un equipo denominado Plastómetro, Marca PCE Instruments, modelo PCE-MFI 400 con rango de medición entre 0.1 y 400 g/ 10 min y capacidad de carga máxima de pistón de 21.6 Kg, el cual se muestra en la Figura 38:

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

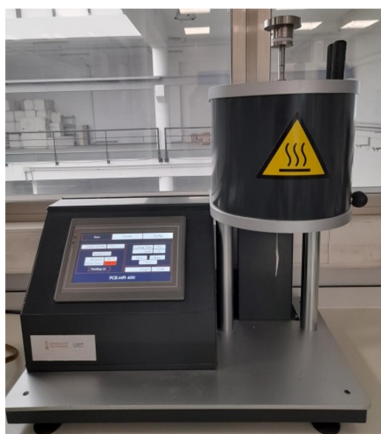


Figura 38. Plastómetro.

Según la norma, es requerido en el ensayo obtener muestras con dimensiones entre 10 y 20 mm, las cuales serán pesadas para obtener una media de la masa y luego se calcula el índice de fluidez en masa, con la siguiente ecuación:

$$MFR(T, m_{nom}) = \frac{600 \times m}{t} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

T: es la temperatura del ensayo en grados Celsius

M_{nom}: es la masa de la carga del pistón en Kg

600: es el factor utilizado para convertir gramos por segundo en gramos por 10 min (600 s)

M: es la media de la masa obtenida de los cortes, en gramos

t: es el intervalo de tiempo de corte, en segundos

Los parámetros seleccionados para este ensayo son: temperatura de 180 °C, masa de muestra de 5 g, carga de pistón de 2.160 g, tiempo de corte de 10 s, obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 3:

Tabla 3. Resultado del índice de fluidez para el material base (PA12).

Material	Masa media obtenida en los cortes (g)	Tiempo de corte en ensayo (s)	MFR (g/ 10 min)
PA12	0.1876	10	11.25

Los ensayos para la PA12 se realizaron con tiempo de corte entre 10 s y se obtuvo un valor en el material PA12 (11.025 g/10 min). Las muestras pueden verse en la Figura 39:

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva



Figura 39. PA12 tras el ensayo del índice de fluidez.

4.2 PA12 funcionalizada con SiO₂MP preparada *in situ* a diferentes pHs

La aditivación de la PA12 con SiO₂MPy con PDA se realizó en fase húmeda, es decir, la PA12 se introdujo en el matraz de reacción, con los reactivos necesarios, para generar SiO₂ o PDA sobre ella. En el caso de la aditivación con SiO₂ se utilizó la tecnología sol-gel en medio básico a diferentes pHs (7, 9 y 11), para intentar generar una capa de SiO₂MP en la superficie de las partículas de PA12. En la Figura 40 se observa el aspecto de los polvos obtenidos.

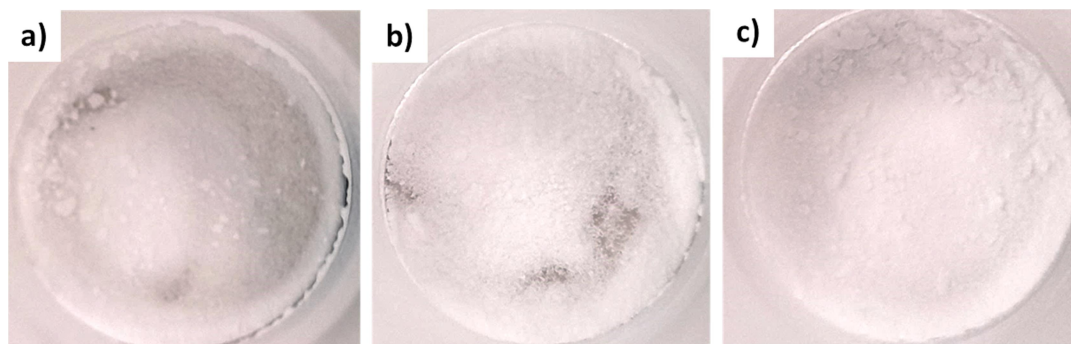


Figura 40. Imágenes de los polvos obtenidos tras la aditivación con SiO₂MP utilizando tecnología sol-gel a pH a) 7, b) 9 y c) 11.

Los materiales obtenidos se caracterizaron utilizando las mismas técnicas utilizadas para el material base. En la Figura 41 se observan los espectros DSC de cada uno de los materiales obtenidos. La ventana operativa de temperatura se mantuvo muy similar al material base, por lo que, en un principio, este material sería procesable con la tecnología SLS. Las temperaturas de fusión y de ebullición tan solo experimentaron variaciones pequeñas.

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

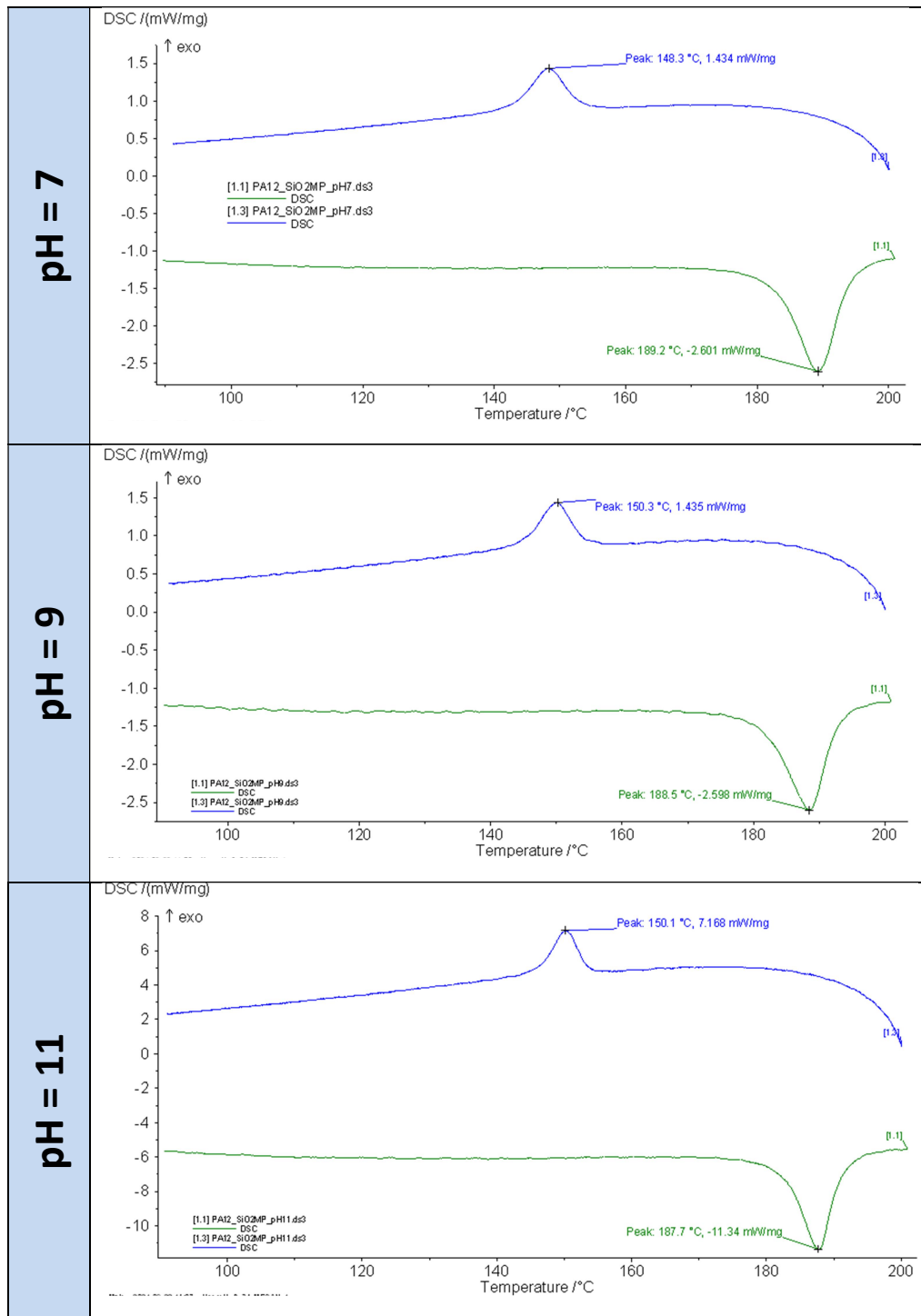


Figura 41. DSC de la PA12 funcionalizada con SiO₂MP a diferentes pHs (7, 9 y 11), mostrando la temperatura de fusión (mínimo) y de solidificación (máximo).

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

Tras la aditivación con SiO₂ utilizando diferentes pHs no se observó variación de morfología. Además, La distribución de SiO₂ fue homogénea en las partículas de PA, independientemente del pH al que se hubiera llevado a cabo la reacción (Figura 42).

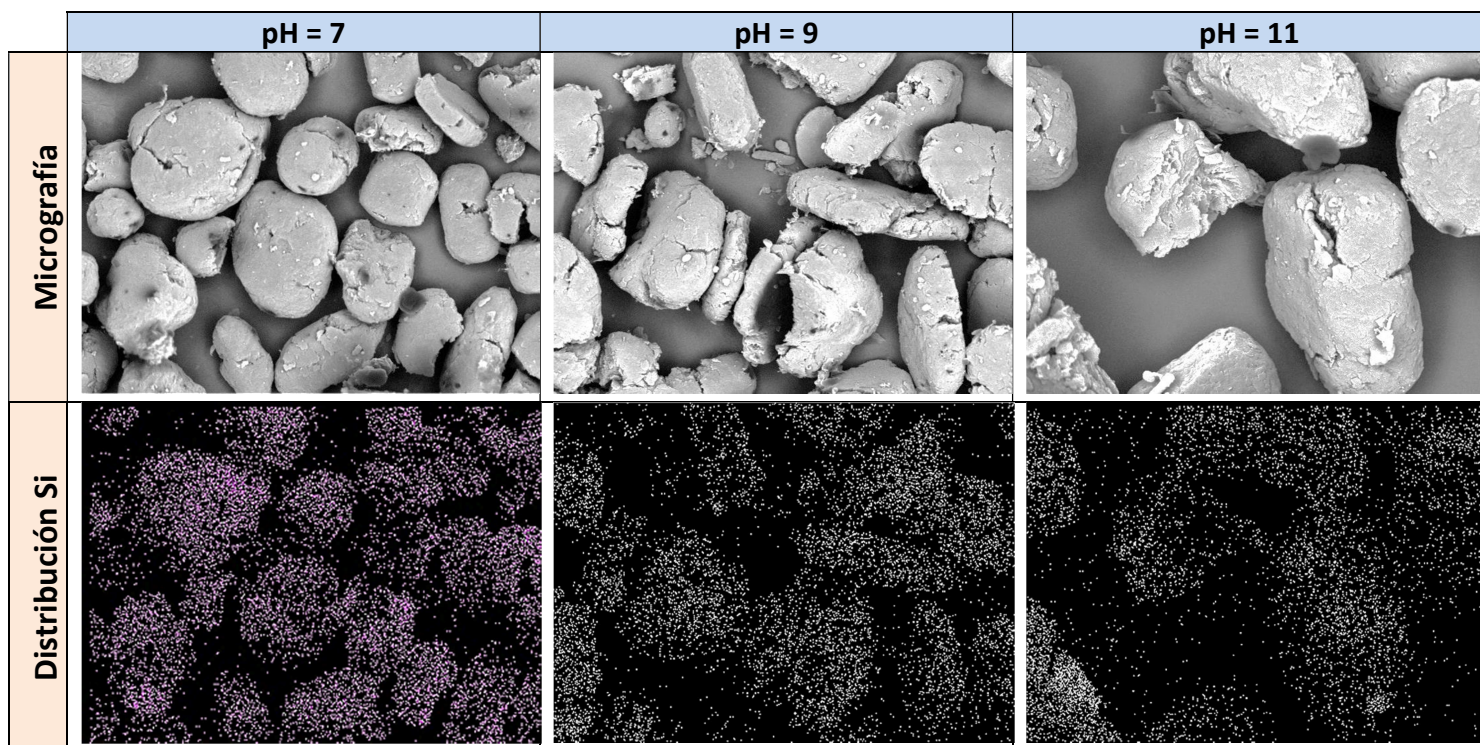


Figura 42. Micrografías SEM de la PA12 y distribución de Si (Kα 1) funcionalizada con SiO₂MP, a diferentes pHs (7, 9 y 11).

También se realizó la caracterización del tamaño de partícula utilizando DLS pero, al igual que con el material base, el polvo precipitaba muy rápido y no era posible obtener una medida correcta.

Los materiales se analizaron con FTIR-ATR y se pudo observar la aparición de una banda característica de SiO₂ (entre 1300 y 1100 cm⁻¹),⁴ lo que evidenciaba que el material estaba funcionalizado (Figura 43).

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

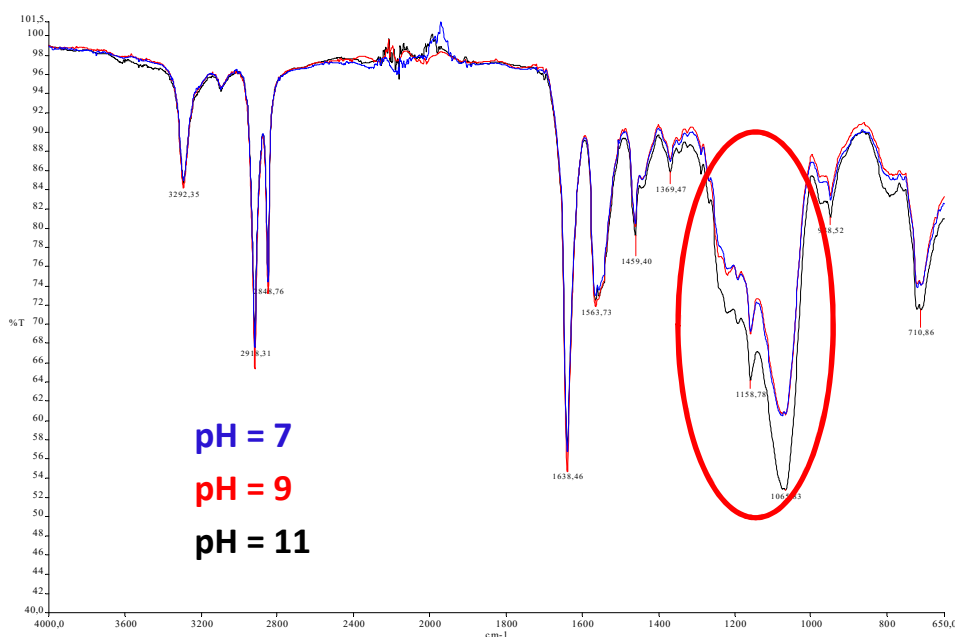


Figura 43. Espectro FTIR-ATR de la PA12 funcionalizada con-SiO₂MP, a diferentes pHs (7, 9 y 11).

Los parámetros seleccionados para el ensayo de plastometría, como en el caso anterior, fueron: temperatura de 180 °C, masa de muestra de 5 g, carga de pistón de 2.160 g, tiempo de corte entre 30 y 60 s. Se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla 3:

Tabla 4. Resultados del índice de fluidez para el material base funcionalizado con SiO₂MP a diferentes pHs.

Material	Masa media obtenida en los cortes (g)	Tiempo de corte en ensayo (s)	MFR (g/ 10 min)
PA12-SiO ₂ MP-pH7	0.09575	60	0.095
PA12-SiO ₂ MP-pH9	0.03857	60	0.38
PA12-SiO ₂ MP-pH11	0.14775	30	2.95

Los ensayos para la PA12-SiO₂MP a diferentes pHs se realizaron con tiempo de corte entre 30 s y 60 s, dependiendo de la fluidez del material. Se obtuvo un índice de fluidez que aumenta con el pH (0.095 a 2.95 g/10 min), pero que es mucho menor que la obtenida en el material PA12 (11.025 g/10 min). Las muestras pueden verse en la Figura 44:

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva



Figura 44. PA12-SiO₂MP a diferentes pHs tras el ensayo del índice de fluidez.

4.3 PA12 funcionalizada con PDA preparada *in situ* a diferentes tiempos

En el caso de la aditivación con PDA se polimerizó el cloruro de dopamina a pH alcalino, en presencia de la PA12, durante diferentes tiempos (1, 3 y 5 h), para intentar impregnar la PA12 con PDA. Se observó que a medida que se va formando la PDA, la mezcla de reacción se vuelve más oscura (Figura 45).

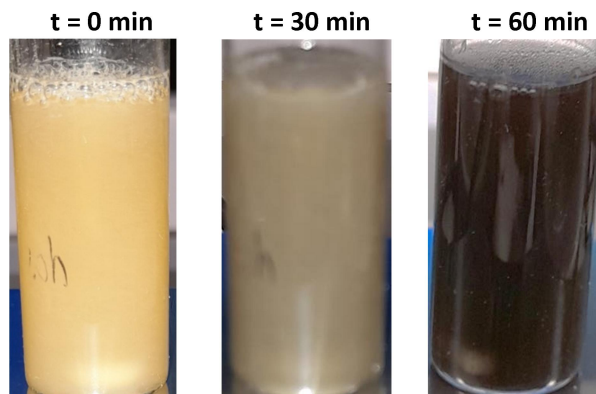


Figura 45. Evolución de la reacción de aditivación de PA12 con PDA.

Tras filtrar, lavar y secar la PA12 funcionalizada con PDA a diferentes tiempos de reacción, se observaba que el material más oscuro era que había estado más tiempo en contacto con la disolución (Figura 46), lo que podría indicar que el grado de funcionalización era mayor. También se muestra el espectro FTIR-ATR del cloruro de dopamina (Figura 47) para una posterior comparación con el material funcionalizado con PDA.

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

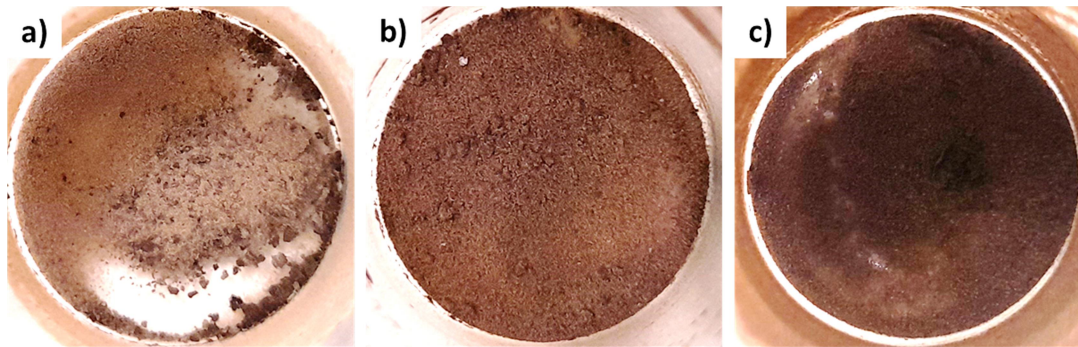


Figura 46. Imágenes de los polvos obtenidos tras la aditivación con PDA durante a) 1 h, b) 3 h y c) 5h.

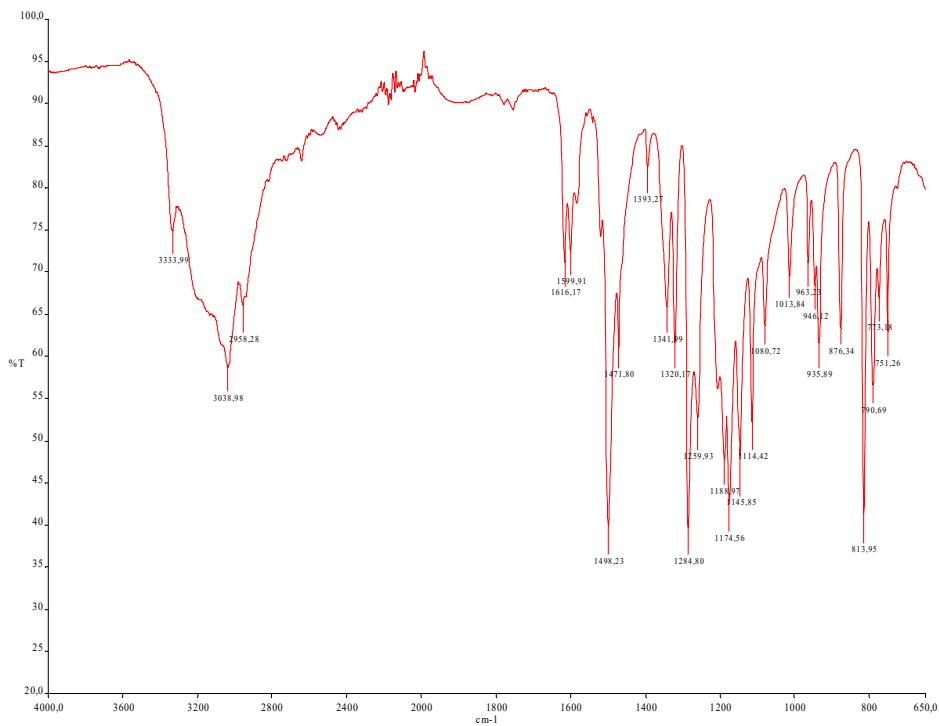


Figura 47. Espectro FTIR-ATR del cloruro de dopamina.

Tras la aditivación con PDA, la ventana operativa de temperatura se mantuvo muy similar al material base (Figura 48), al igual que en el caso de los materiales aditivados con SiO₂MP. Este material también sería procesable con la tecnología SLS.

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

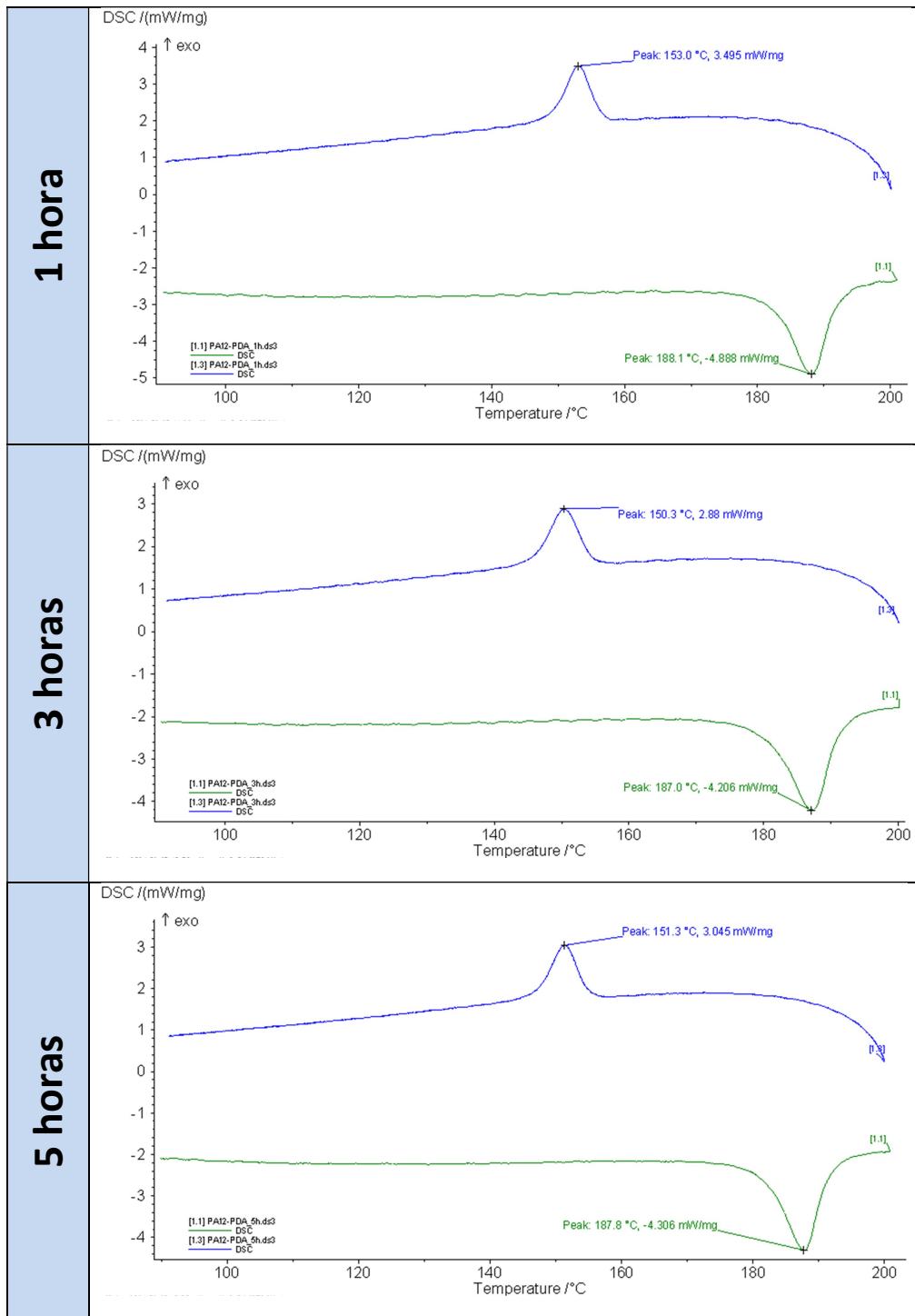


Figura 48. DSC de la PA12 funcionalizada con PDA a diferentes tiempos de reacción (1, 3 y 5 h), mostrando la temperatura de fusión (mínimo) y de solidificación (máximo).

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

Además, tampoco se observó variación de morfología. Sí que se observaron las partículas de PDA adheridas a la superficie de la PA12, evidenciando que el material base se había aditivado de forma exitosa. La distribución de PDA parecía homogénea sobre la superficie de las partículas de PA12.

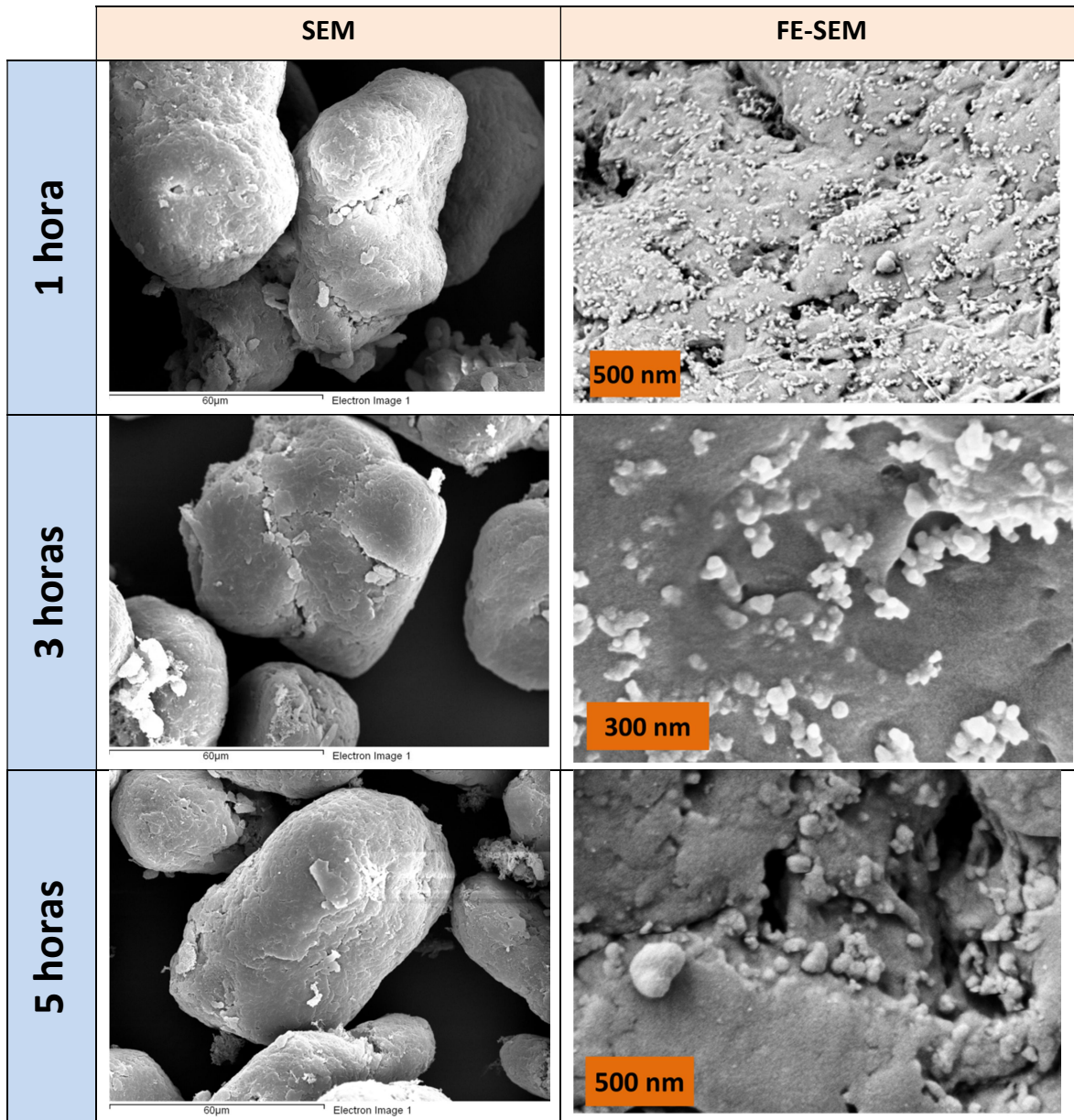


Figura 49. Micrografías SEM y FE-SEM de las partículas de PA12 aditivadas con PDA durante 1, 3 y 5 h.

Como en los casos anteriores, se realizó la caracterización del tamaño de partícula utilizando DLS pero, al igual que con el material base, el polvo precipitaba muy rápido y no era posible obtener una medida correcta.

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

Los materiales se analizaron con FTIR-ATR y no se pudo observar la aparición de ninguna banda característica de PDA. Sin embargo, en la Figura 50 se observa un aumento en las zonas redondeadas en rojo. Estas zonas corresponden con las zonas donde el cloruro de dopamina presenta señales en su espectro FTIR-ATR (Figura 47). Además, el aumento es mayor cuanto mayor es el tiempo de reacción, lo que podría indicar que el grado de funcionalización con PDA es mayor. Esto podría explicar el oscurecimiento de la PA12 a mayores tiempos de reacción.

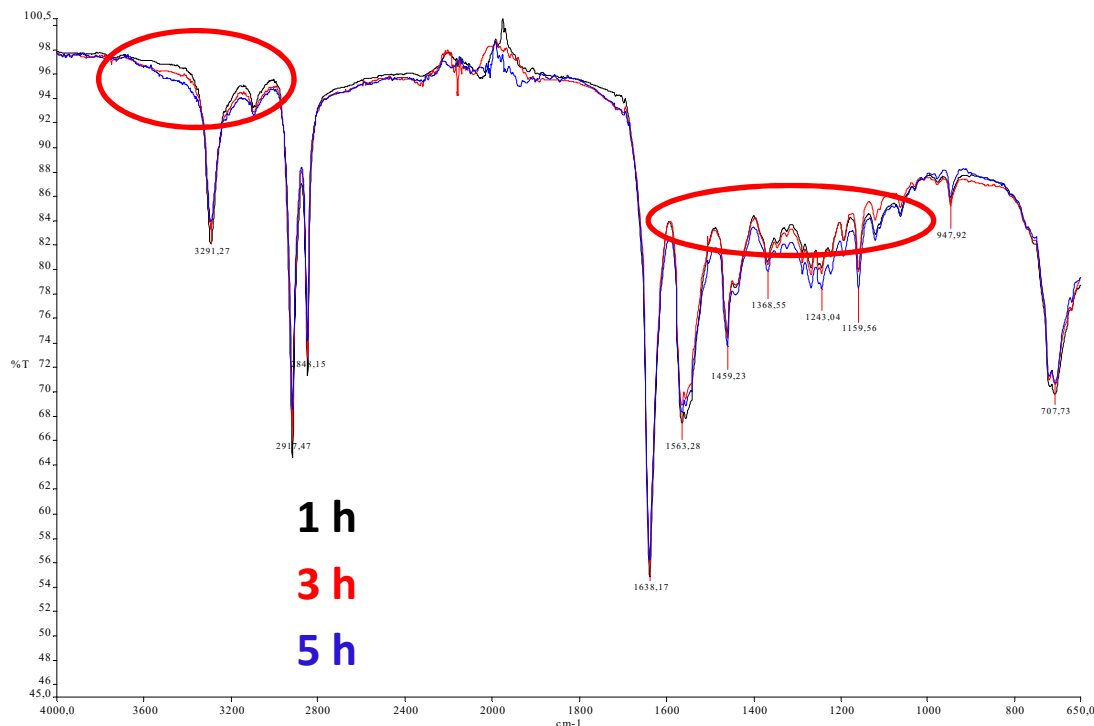


Figura 50. Espectro FTIR-ATR de la PA12 funcionalizada con PDA, a diferentes tiempos de reacción (1, 5 y 7 h).

Los parámetros seleccionados para el ensayo de plastometría, al igual que en los casos anteriores, fueron: temperatura de 180 °C, masa de muestra de 5 g, carga de pistón de 2.160 g, tiempo de corte entre 10 s. Se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 5:

Tabla 5. Resultados del índice de fluidez para el material base funcionalizado con PDA a diferentes tiempos.

Material	Masa media obtenida en los cortes (g)	Tiempo de corte en ensayo (s)	MFR (g/ 10 min)
PA12-PDA-1h	0.1183	10	7.10
PA12-PDA-3h	NO	NO	NO
PA12-PDA-5h	0.0835	10	5.01

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

Los ensayos para la PA12-PDA a diferentes tiempos se realizaron con tiempo de corte de 10 s. En estas condiciones, se obtuvo un índice de fluidez inferior al de la PA12, que disminuye al aumentar en número de horas obteniéndose (7.10 a 5.01 g/10 min). El ensayo de fluidez para el material PA12-PDA-3h, no se pudo realizar, debido a que el material no fluyó correctamente durante el ensayo. Las muestras pueden verse en la figura 10



Figura 51. PA12-PDA a diferentes tiempos tras el ensayo del índice de fluidez.

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

5 Acciones de difusión y transferencia.

Tabla de detalle de las acciones de difusión del proyecto:

AIDIMME			
Acción de difusión ¹	Medios utilizados	Empresas beneficiarias de la acción	Fecha
Noticia proyecto: ESPECIAL – Difusión de Proyectos 2021	Prensa electrónica. Actualidad AIDIMME. Boletín informativo quincenal de AIDIMME. Número 125.	-----	14/06/2021
Noticia proyecto: Dotar de funcionalidades específicas a los polímeros utilizados en la fabricación aditiva mediante tecnología SLS	Prensa electrónica. Actualidad AIDIMME. Boletín informativo quincenal de AIDIMME. Número 131.	-----	21/09/2021
Noticia: Éxito de participación en la feria ADDIT3D 2021. Feria Internacional de Fabricación Aditiva y 3D	Prensa electrónica. Actualidad AIDIMME. Boletín informativo quincenal de AIDIMME. Número 134.	-----	10/11/2021
Noticia proyecto: Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas	Prensa electrónica. Actualidad AIDIMME. Boletín informativo quincenal de AIDIMME. Número 134.	-----	10/11/2021
Noticia proyecto: Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas	Prensa electrónica. Actualidad AIDIMME. Boletín informativo quincenal de AIDIMME. Número 135.	-----	16/11/2021
Noticia:	Prensa electrónica. Actualidad AIDIMME. Boletín informativo	-----	30/11/2021

“RECUFAD” - Funcionalización de recubrimientos de estructuras poliméricas, obtenidas mediante tecnologías de fabricación aditiva

AIDIMME promueve más de un centenar de proyectos anuales para impulsar la innovación estratégica en las empresas	quincenal de AIDIMME. Número 136.		
Noticia proyecto: Proyecto RECUFAD, resultados obtenidos	Prensa electrónica. Actualidad AIDIMME. Boletín informativo quincenal de AIDIMME. Número 138.	-----	04/01/2022

En la siguiente tabla, se indican las direcciones de acceso público a través de la web de las entidades beneficiarias donde se pueden consultar los resultados detallados de la investigación:

AIDIMME	https://actualidad.aidimme.es/2021/11/16/especial-difusion-de-proyectos-2021-2/ https://www.aidimme.es/serviciosOnline/difusion_proyectos/detalles.asp?id=30711
----------------	--

6 Resumen y conclusiones.

Durante la ejecución del proyecto se ha realizado una revisión de los trabajos más destacados en funcionalización de poliamida. De estos trabajos, se han seleccionado aquéllos en los que la PA12 se funcionalizaba con SiO₂ y PDA, ya que son materiales interesantes y pueden conferir diferentes propiedades, entre las que se destacan:

- Aumento de resistencia mecánica
- Biocompatibilidad
- Adherencia o adsorción de diferentes compuestos orgánicos, nanomateriales, etc.
- Resistencia al fuego
- Mejora de conductividad eléctrica
- Resistencia a la radiación UV

Se ha caracterizado la PA12, utilizada como material base, para su posterior funcionalización. La PA12 se ha funcionalizado en fase húmeda, utilizando la tecnología sol-gel de SiO₂ o polimerización de cloruro de dopamina (PDA). Se ha mostrado una buena distribución de los materiales sobre las partículas de PA12. Según los resultados obtenidos se puede decir que las modificaciones realizadas a la PA12 no modifican su DSC, por lo que la ventana de proceso en fabricación aditiva podría ser la misma para todas las condiciones, pero se ha visto modificado su índice de fluidez, lo cual debe considerarse para su procesado en estudios futuros.

La funcionalización con SiO₂MP o PDA supone un incremento del valor añadido de la PA12, ya que pueden conferir una gran diversidad de propiedades.