



Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea

KIMIKA FAKULTATEA
FACULTAD DE QUÍMICA

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Facultad de Química/Kimika Fakultatea

Grado en Química

TRABAJO FIN DE GRADO

Nuevos materiales para fabricación aditiva de resinas

Autor/a: Jon Ayestarán Uriarte

**Dirigido por: Robert Aguirresarobe Hernández
Miren Itxaso Calafel Martínez**

San Sebastián, Julio de 2021

GIPUZKOAKO CAMPUSA
CAMPUS DE GIPUZKOA
Pº. Manuel de Lardizabal, 3
20018 DONOSTIA-SAN SEBASTIAN
GIPUZKOA

Resumen

Las diversas tecnologías de fabricación aditiva son un campo en el que se está investigando mucho en la actualidad. Pese a ello, en algunas de estas tecnologías, como en la de fotopolimerización en tanque, la cantidad de materiales disponibles en el mercado para su impresión es reducida. Por eso, en este trabajo, se sintetizan resinas de diferente peso molecular en base poliuretano con el fin de que sean imprimibles mediante esta técnica. Además, se han estudiado a fondo dos resinas comerciales con el fin de conocer los requisitos necesarios para una buena impresión. Posteriormente, se ha estudiado la relación entre la estructura y las propiedades de los tres poliuretanos de distinto peso molecular sintetizados.

Mediante diversos estudios, se ha demostrado que el peso molecular del segmento flexible de los poliuretanos sintetizados tiene una enorme influencia en sus propiedades reológicas y térmicas, y, por tanto, también en su capacidad de impresión. Se ha observado que un menor peso molecular del segmento flexible del poliuretano, genera una red tridimensional de mayor consistencia tras la impresión, mejorando así tanto la calidad como las propiedades mecánicas de la pieza impresa. De hecho, la impresión del poliuretano de mayor peso molecular no ha sido posible sin la ayuda de un agente de entrecruzamiento.

Abstract

The various additive manufacturing technologies, are a field in which a lot of research is currently being done. Despite this, in some of these technologies, such as in VAT photopolymerization, the number of materials available on the market for printing is limited. Therefore, in this work, different molecular weight polyurethane-based resins are synthesized with the aim to be printed by this technology. In addition, two commercial resins have been studied in depth for investigating the necessary requirements for a good printing. Subsequently the relationship between the structure and the properties of the three synthesized polyurethanes, which had different molecular weights, has been studied.

Through various studies, it has been shown that the molecular weight of the flexible segment of the synthesized polyurethanes has an enormous influence on their rheological and thermal properties, and therefore, also on their printability. It has been observed that a lower molecular weight of the flexible polyurethane segment generates a more consistent three-dimensional network after printing, thus improving both the quality and the mechanical properties of the printed object. In fact, the printing of the higher molecular weight polyurethane has not been possible without the aid of a crosslinking agent.

Índice

1	Introducción	7
1.1	Fabricación aditiva	7
1.2	Fotopolimerización en tanque	12
1.3	Materiales para fotopolimerización en tanque	15
1.4	Poliuretanos	18
1.5	Objetivo del trabajo	19
2	Apartado experimental	20
2.1	Técnicas instrumentales.....	20
2.2	Materiales	26
3	Síntesis de nuevas resinas fotocurables en base poliuretano	27
3.1	Montaje y equipamiento.....	27
3.2	Descripción de la reacción	29
3.3	Seguimiento de la reacción	33
3.4	Caracterización.....	37
3.4.1	Caracterización estructural	37
3.4.2	Caracterización reológica	41
3.4.3	Caracterización térmica.....	46
4	Optimización del proceso de impresión: resinas comerciales.....	48
4.1	Caracterización de las resinas comerciales sin curar	48
4.1.1	Caracterización estructural	48
4.1.2	Caracterización reológica	50
4.1.3	Caracterización térmica.....	51
4.2	Proceso de impresión.....	51
4.2.1	Impresora	52
4.2.2	Etapas de la impresión y resultados obtenidos	53
4.3	Fotocurado de resinas comerciales.....	57
4.3.1	Análisis fotorreológico	57
4.3.2	Foto DSC	60
4.4	Caracterización de las resinas comerciales curadas	64
4.4.1	Ensayos de tracción.....	64
4.4.2	DMTA.....	66
5	Impresión de las nuevas resinas sintetizadas	68
5.1	Fotocurado de los poliuretanos sintetizados	68

5.1.1	Análisis fotorreológico	68
5.1.2	Foto DSC	74
5.2	Proceso de impresión de los poliuretanos sintetizados.....	77
5.3	Caracterización de los poliuretanos sintetizados tras su curado	80
5.3.1	Contenido de gel	80
5.3.2	Ensayos de tracción	81
5.3.3	DMTA.....	82
6	Conclusiones.....	85
7	Bibliografía	89
8	Anexo.....	94

Prólogo

En este documento se recoge la memoria escrita del Trabajo de Fin de Grado, *Nuevos materiales para fabricación aditiva de resinas*, realizado en el grupo de Reología de la facultad de Química de San Sebastián. El trabajo se ha realizado bajo la dirección del Dr. Robert Aguirresarobe y la codirección de la Dra. Itxaso Calafel, a quienes les estoy muy agradecido, aunque no quiero olvidar tampoco la ayuda recibida por parte de otros profesores e investigadores de la facultad.

El contenido del trabajo se centra en el proceso de investigación y desarrollo de nuevos materiales para su aplicación en la impresión 3D, así como en la caracterización de los mismos mediante diversas técnicas.

Ha sido un trabajo de investigación muy bonito, y me siento muy agradecido por haber tenido la oportunidad de realizarlo y por todo lo aprendido durante el proceso.

1 Introducción

1.1 Fabricación aditiva

La fabricación aditiva es el conjunto de tecnologías de fabricación por las que un diseño digital en 3D se transforma en un objeto real, uniendo capa a capa material de forma controlada por un ordenador. Se puede entender como una técnica inversa a la fabricación sustractiva, que sería aquella en la que se van eliminando trozos de material de un bloque compacto (a golpes, lijando, fresando, etc.) hasta lograr el producto deseado.

La fabricación aditiva (FA) se considera uno de los pilares de la denominada cuarta revolución industrial, la industria 4.0, donde se busca transformar a la empresa en una organización inteligente [1], [2]. Su capacidad de simplificar los procesos de fabricación ofrece una gran mejora en el rendimiento y una mayor independencia de proveedores externos, lo cual hace que sea una técnica en auge a nivel industrial. Además, desde hace muy poco, estas tecnologías han dejado de ser algo exclusivo del mundo empresarial, y pueden encontrarse en el mercado numerosas impresoras 3D para uso personal a precios asequibles.

El origen de estas tecnologías de fabricación aditiva es muy reciente, lo cual hace que sea un sector en constante evolución en el que se está investigando mucho. Desde su inicio en la década de los 80 con la estereolitografía, hasta la actualidad, se han conseguido grandes avances [3]. Claro ejemplo de ello son los esperanzadores hitos logrados en el campo de la medicina de la mano de la bioimpresión [4], donde se han conseguido imprimir desde tejidos (como piel o cartílagos), hasta modelos de órganos (como el corazón o riñones). La fabricación aditiva también ha supuesto un avance en campos como el de las prótesis [5], el de los implantes [6], en la automoción [7], la joyería [8], el sector aeroespacial [9], etc. Este gran impacto es debido a la gran versatilidad que brindan estas tecnologías, que permite la fabricación de estructuras a medida.

El concepto de fabricación aditiva engloba diferentes tecnologías de fabricación. Todas ellas se basan en la misma idea, pero la ejecutan de diferente manera; así, dependiendo de cuál sea el objetivo, puede interesar más una u otra. Estas diferentes tecnologías han sido clasificadas por la Organización Internacional de

Estandarización (ISO) y por la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM) en siete categorías distintas, que se resumen a continuación [10]:

- **Fotopolimerización en tanque (Vat Photopolymerization, VP):**

Técnica en la que un prepolímero en estado líquido-viscoso sensible a la luz ultravioleta, se cura selectivamente mediante una reacción activada por luz (Figura 1). Se logran resultados de altísima resolución, pero el coste es elevado.

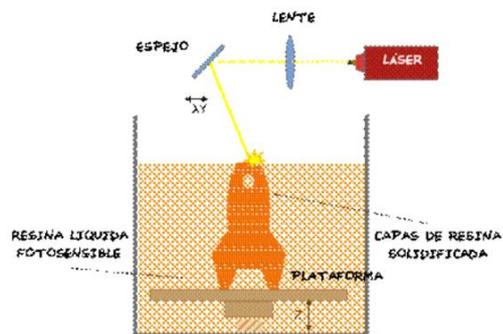


Figura 1: Proceso de Fotopolimerización en tanque [11]

- **Extrusión de material (Material Extrusión, ME):**

En esta técnica, un filamento de polímero se alimenta y se calienta hasta fundirlo [12]. Tras empujarlo por una boquilla se va depositando en capas poco a poco hasta construir el objeto (Figura 2). Actualmente es la técnica más popular ya que su coste es bastante bajo, por lo que la inmensa mayoría de las impresoras de sobremesa se basan en esta tecnología. Esto ha hecho que se hayan desarrollado muchos materiales con diversas propiedades y colores para este tipo de impresoras. Sin embargo, el alto número de parámetros que influyen en el resultado (temperatura del extrusor y de la plataforma, altura de la capa, limpieza del extrusor, etc.) hace que sea una tecnología con una baja reproducibilidad debido a que la resolución de las piezas no es tan buena como en otras técnicas.

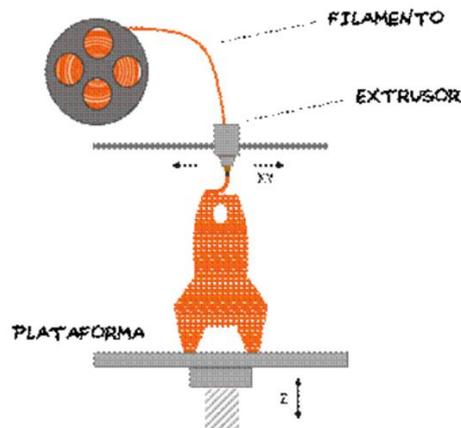


Figura 2: Proceso de Extrusión de material [11].

- **Inyección de material (Material Jetting, MJ):**

Como se ve en la Figura 3, una cabeza móvil se encarga de inyectar pequeñas gotas de material fotosensible, que solidifican de inmediato debido a una lámpara de rayos ultravioleta [12]. Suele emplearse con materiales poliméricos. Es una tecnología de alta precisión que tiene la ventaja de poder inyectar distintos materiales, y de esta forma generar objetos de múltiples materiales y colores. Sin embargo, su coste es elevado.

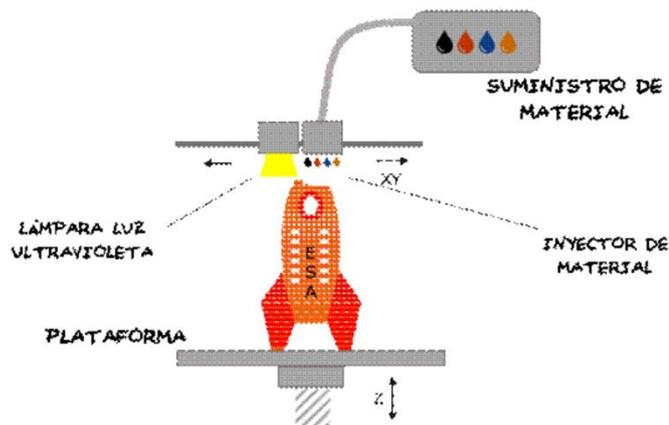


Figura 3: Proceso de Inyección de material [11].

- **Inyección de aglutinante (Binder Jetting, BJ):**

Se trata de una tecnología de fabricación aditiva similar a la de fusión de lecho de polvo, pero con la diferencia de que la unión de materiales no la consigue con calor [13], sino con la adición de un material aglutinante que une entre sí esas partículas de polvo (Figura 4). Además, también se añade tinta para dar color a la capa o a parte de ella. Una de sus grandes ventajas es

que se pueden obtener piezas muy coloridas, ya que se puede variar el color de cada capa. Sin embargo, suelen requerir de un post proceso bastante costoso.

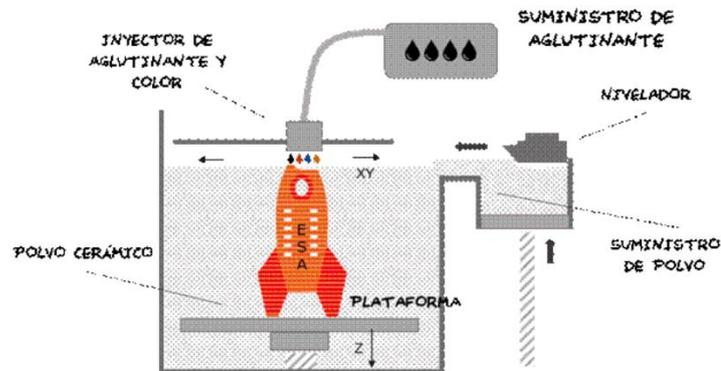


Figura 4: Proceso de Inyección de aglutinante [11].

- **Laminación de hojas (Sheet Lamination, SL):**

En esta técnica, se usa material en hojas o láminas, que pueden ser de metal, de papel o de algún tipo de polímero [14]. Estas hojas se van adhiriendo consecutivamente por acción mecánica o térmica, y a medida que se van añadiendo las capas, un láser va cortándolas para darles la forma de la pieza (Figura 5). Esta tecnología no requiere de altas temperaturas ni de cámaras estancas, por tanto, es posible imprimir diseños de gran tamaño. Sin embargo, tiene un bajo nivel de precisión, por lo que suele emplearse para prototipos iniciales, pero no para objetos que requieran gran detalle.

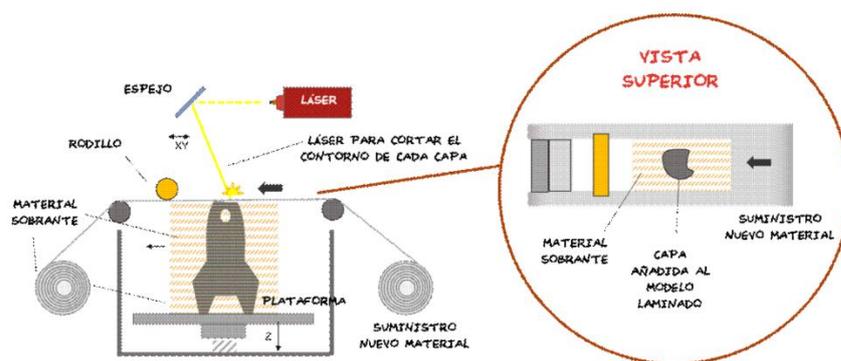


Figura 5: Proceso de Laminación de hojas [11].

- **Fusión de lecho de polvo (Powder Bed Fusion, PBF):**

En esta categoría se encuentran aquellas técnicas que mediante la fusión selectiva de un material en polvo alojado en una cámara termostatazada (Figura 6) consiguen la fabricación 3D [15]. Es válida para materiales

metálicos, poliméricos y cerámicos. Es una tecnología interesante ya que permite la impresión 3D de materiales metálicos como se ha comentado; sin embargo, su coste es elevado, por lo que se limita a aplicaciones muy específicas, como la industria aeroespacial o la creación de dispositivos médicos entre otras.

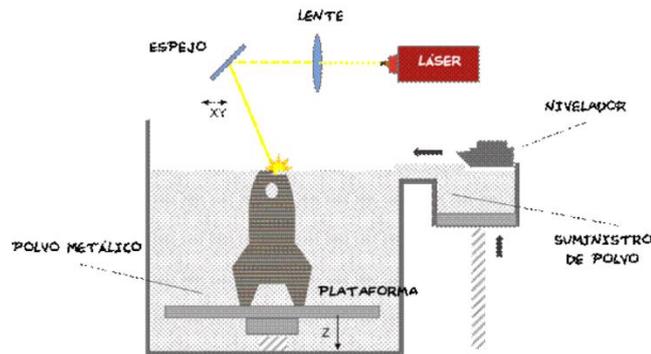


Figura 6: Proceso de Fusión de lecho de polvo [11].

- **Deposición de energía dirigida (Directed Energy Deposition, DED):**
Sobre un brazo robótico capaz de moverse libremente en las tres direcciones del espacio, se instala un cabezal, que es el que se encarga de depositar el material (Figura 7). Al mismo tiempo que inyecta el material en polvo, a través de dicho cabezal se aporta la energía para fundirlo en el mismo punto [16]. Suele usarse con metales, y su alta precisión avala su alta demanda en multitud de aplicaciones. Además, tiene la gran ventaja de que no deja ningún residuo, puesto que todo el material que se usa termina fundiéndose en la pieza. Sin embargo, se trata de la tecnología de fabricación aditiva más cara actualmente y por ello se suele usar únicamente en aplicaciones en las que los requerimientos técnicos justifiquen su elevado coste, como es el caso de piezas del sector aeroespacial entre otros.

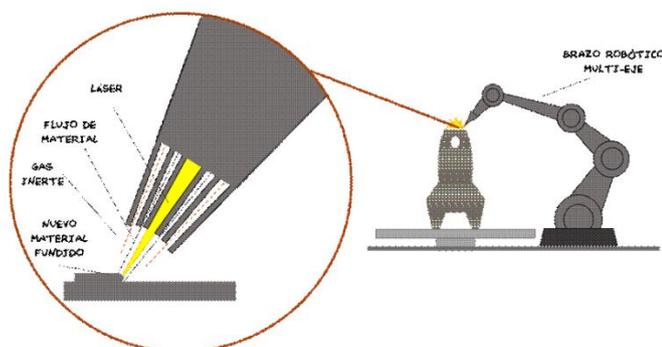


Figura 7: Proceso de Deposición de energía dirigida [11].

En este trabajo, se ha optado por la técnica de Fotopolimerización en tanque en la que se contempla el reto de la síntesis de una resina con una cinética de curado y unas propiedades mecánicas y térmicas adecuadas, además del diseño y optimización de la pieza final.

1.2 Fotopolimerización en tanque

En 1984, el ingeniero Charles Hull inventó la estereolitografía (SLA), dando lugar a la primera tecnología de fabricación aditiva basada en polímeros sensibles a la luz ultravioleta [17]. Años más tarde, en 1986, patentó dicha técnica (Figura 8).

U.S. Patent Mar. 11, 1986 Sheet 2 of 4 4,575,330

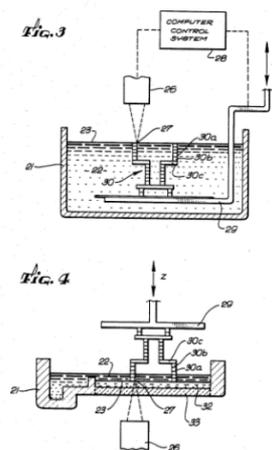


Figura 8: Patente del primer equipo de estereolitografía [17].

De acuerdo con ISO / ASTM 52900, la fotopolimerización en tanque se define como un proceso de fabricación aditiva en el que el fotopolímero líquido se cura selectivamente mediante polimerización activada por luz. Existen dos procesos que se basan en esta tecnología. Por un lado, está la Estereolitografía (Stereolithography, SLA) mencionada anteriormente, y por otro lado el Procesamiento Digital por Luz (Digital Light Processing, DLP) [18]. Aunque estas dos técnicas se basan en un mismo concepto, no son exactamente lo mismo, y a continuación se detallan las principales diferencias presentes entre ambas. Además, se explica con mayor detalle el mecanismo de las mismas.

- **Estereolitografía (SLA)**

En este proceso, se llena un contenedor con una resina líquida fotosensible. En dicho contenedor se dispone una plataforma móvil capaz de dar un movimiento vertical. Esta plataforma inicialmente se encuentra cerca de la superficie del líquido, de manera que al incidir el láser se va formando la primera capa sobre la plataforma. Tras ello, la plataforma se desliza hacia abajo una distancia equivalente al grosor de la capa de resina solidificada. De este modo, donde antes estaba la plataforma, ahora se encontrará la primera capa, sobre la cual se formará la segunda capa siguiendo el mismo proceso [19]. Así, tal y como indica la definición de fabricación aditiva, se irá formando el objeto deseado capa por capa. Una de las particularidades de las fotopolimerizaciones en tanque, es que los objetos pueden fabricarse moviendo la plataforma de arriba a abajo, pero también es posible fabricar objetos moviendo la plataforma de abajo a arriba. En el caso en el que se fabrica de abajo a arriba, el fondo del contenedor en el que se halla la resina debe ser transparente para que la luz pueda pasar. En la Figura 9 se muestra el esquema de estas dos variantes:

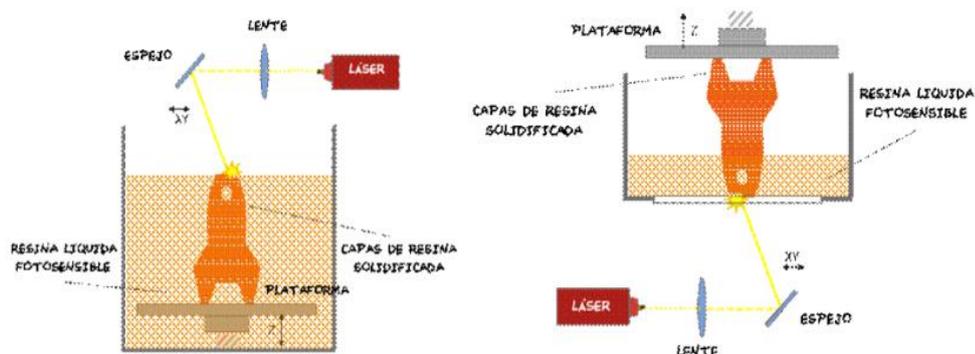


Figura 9: Esquemas del proceso de SLA. Moviendo la plataforma de arriba a abajo (izq.) o de abajo a arriba (dcha.) [11].

En el primer caso, como se ha comentado, la plataforma comienza en la superficie del líquido y va bajando. Por este motivo, si se quieren imprimir piezas de gran tamaño, debe aumentarse el tamaño del baño y la cantidad de resina, lo cual no sucede si se imprime de abajo a arriba. Sin embargo, imprimir de abajo a arriba tiene el inconveniente de que el fondo del recipiente debe estar perfectamente limpio, ya que una pequeña imperfección podría hacer que la luz no atravesase correctamente el recipiente y la impresión se viese afectada.

- **Procesamiento Digital por Luz (DLP)**

Este proceso es muy similar a la estereolitografía. La diferencia es que en este caso para solidificar la resina se utiliza un proyector digital de luz en lugar de un láser [20]. Gracias a ello, se proyecta todo el dibujo de la capa a fabricar en un solo paso, lo cual hace que sea una tecnología más rápida que la SLA previamente mencionada. Sin embargo, no cuenta con la precisión que tiene el láser, y por ello la resolución es algo peor. Al igual que para el caso de la estereolitografía, esta técnica también puede llevarse a cabo de abajo a arriba o de arriba hacia abajo. En la Figura 10 se detalla el mecanismo de esta técnica:

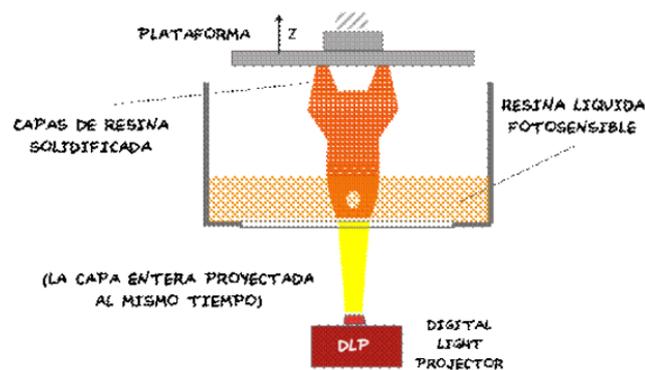


Figura 10: Esquema del proceso de DLP [11].

Las técnicas de fotopolimerización en tanque destacan por su gran precisión y buenos acabados. Gracias a esta buena resolución, es posible imprimir piezas de gran complejidad geométrica. Por el contrario, también tienen varios inconvenientes. El primero de ellos es que, debido a que la resina se encuentra en un baño en forma líquida, no es posible usar diferentes materiales para un mismo objeto. Además, tras finalizar el proceso de impresión, la pieza debe pasar un proceso de post producción, en el cual se le hace un postcurado de endurecimiento, y se limpia el equipo, lo cual conlleva bastante tiempo. Por otra parte, las piezas obtenidas no suelen tener una gran resistencia mecánica. Otro gran inconveniente de estas técnicas reside en su precio. Actualmente ya existen modelos en el mercado a precios asequibles para uso personal, pero en líneas generales es más costosa que las impresoras de extrusión, por ejemplo. Esto ha hecho que la cantidad de materiales y colores disponibles no sea tan amplia como en otros casos. Por este motivo, la investigación y el desarrollo de nuevos materiales en este ámbito tiene una gran importancia.

1.3 Materiales para fotopolimerización en tanque

Como se ha comentado en el apartado previo, la cantidad de resinas para impresión disponibles en el mercado no es muy grande, y la investigación de nuevos materiales suscita gran interés. Para saber qué materiales son adecuados para la fotopolimerización en tanque, primero es necesario conocer exactamente el tipo de reacción de polimerización que se da durante la impresión.

En esta técnica de impresión 3D, la reacción de polimerización que se da es una polimerización en cadena. Dentro de las reacciones de polimerización en cadena, están las iónicas (catiónica y aniónica) y las radicalarias. En el caso de la impresión 3D, el mecanismo más habitual, y el que se detalla en este trabajo, es el radicalario [21], iniciado por la incidencia de un haz de luz, generalmente, a temperatura ambiente. Esta reacción consta de tres etapas: iniciación, propagación y terminación, aunque también suelen darse reacciones de transferencia de cadena. Este tipo de polimerización, consiste en una adición repetitiva del monómero a la cadena polimérica creciente, y en el medio de reacción coexisten monómeros, cadenas en crecimiento y cadenas muertas. A continuación, en la Figura 11 se muestran esquemáticamente las etapas de la homopolimerización en cadena radicalaria:

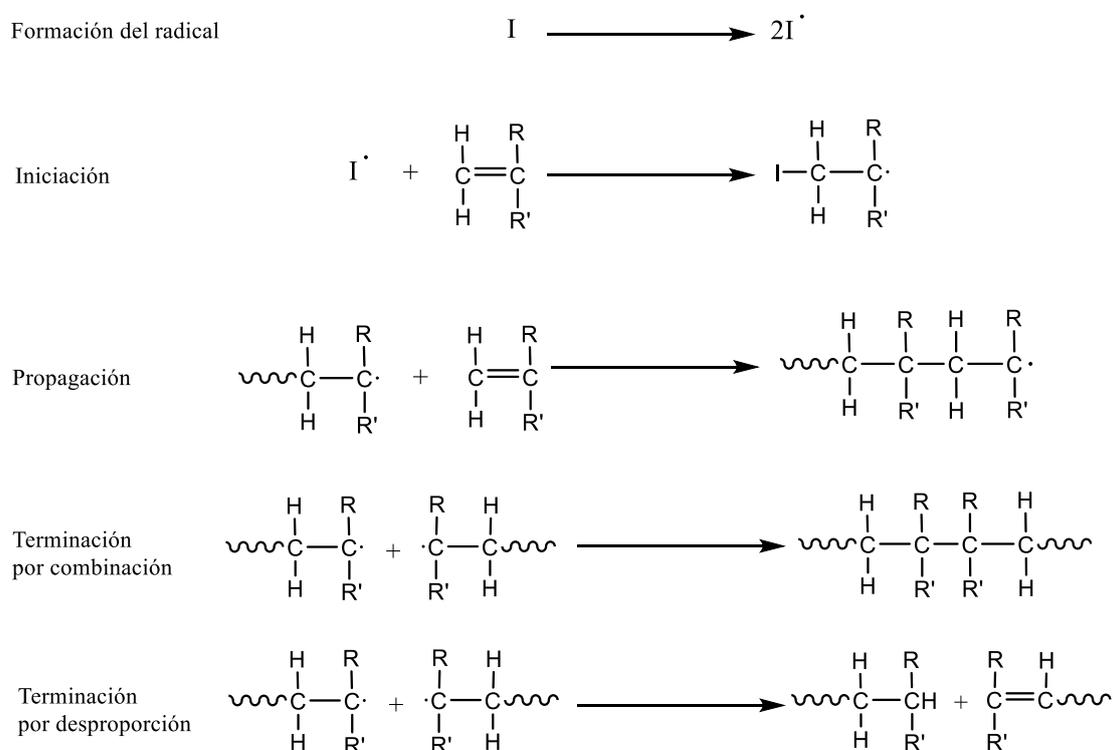


Figura 11: Esquema de las etapas de una homopolimerización en cadena radicalaria

En la etapa de iniciación, el iniciador se disocia dando dos radicales que se encargarán de comenzar la reacción. Estos radicales pueden formarse de diversas maneras, concretamente en el caso de la fotopolimerización en tanque, se forman debido a la radiación ultravioleta. Después, estos radicales atacan a una molécula de monómero, el doble enlace se rompe y el iniciador se une al monómero desplazando el centro activo. En la siguiente etapa, en la propagación, se dan múltiples reacciones en las que el centro activo ataca a otro monómero. Esta reacción se repite muchas veces en un corto periodo de tiempo, logrando al final una cadena polimérica. Por último, la reacción de terminación se puede dar mediante combinación de dos radicales o mediante desproporción.

Es importante resaltar que en el caso de las resinas de impresión 3D, habrá varios dobles enlaces en la macromolécula; de este modo, la reacción descrita previamente sucederá en varios puntos de la cadena. Eso hace que, tras la polimerización, la resina se convierta en un termoestable, con una estructura tridimensional reticulada tal y como se muestra en la Figura 12, por lo que se suele hablar de reacciones de curado. Esta estructura reticulada será la encargada de aportar ciertas propiedades interesantes al material, como, por ejemplo, un aumento de su rigidez.

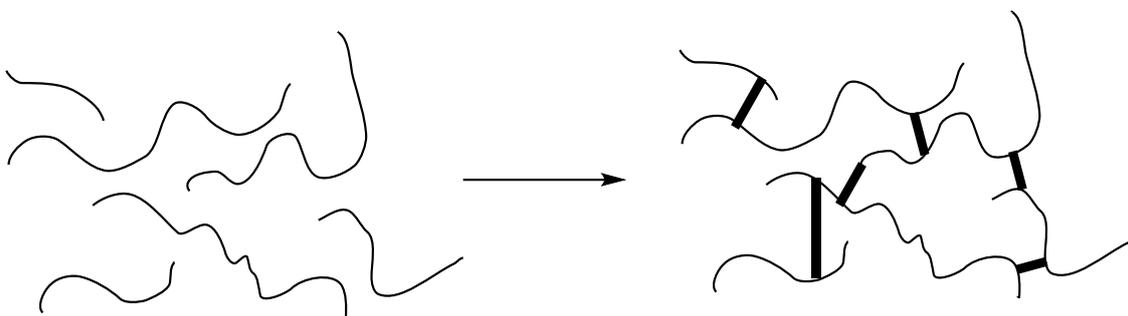


Figura 12: Formación de la estructura tridimensional reticulada

Una vez conocido el mecanismo de reacción, es importante conocer los factores que hacen que un material sea adecuado para llevar a desencadenar este tipo de reacción. Hay dos efectos principales que controlan la reactividad de estos radicales. Por un lado, están los efectos resonantes y, por otro, los efectos estéricos. Cuanto más estabilizado por resonancia esté el radical, más favorecida estará su formación, pero menos reactivo será. La estabilización por resonancia puede ocurrir con electrones tipo π de dobles enlaces ($C=C$, $C=O$, sistemas aromáticos), y también puede ocurrir con electrones tipo σ de enlaces $C-H$ (hiperconjugación), por este motivo cuanto más sustituido esté un radical, más estable será. Por tanto, la estabilidad del radical depende de la capacidad de los sustituyentes de deslocalizar

los electrones mediante resonancia o hiperconjugación [22]. El otro factor que influye, son los efectos estéricos: cuanto más impedida esté la unión al radical, menor reactividad tendrá. Teniendo en cuenta esto, para lograr grandes velocidades de propagación, es interesante el uso de monómeros cuyos radicales no estén muy estabilizados, de manera que puedan reaccionar con facilidad dando una rápida propagación. En la siguiente figura, Figura 13, se muestra la capacidad de los diferentes sustituyentes para estabilizar el radical:

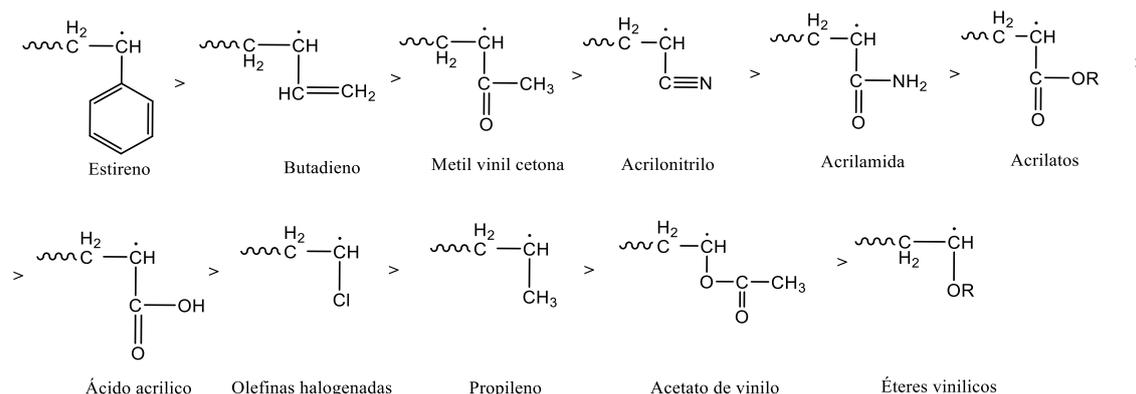


Figura 13: Orden de estabilidad de radicales según el sustituyente

Tomando como referencia esta lista, para lograr una alta velocidad de reacción, como la que se requiere en la impresión 3D, debe buscarse un monómero que dé lugar a un radical reactivo que reaccione con rapidez, pero con una mínima estabilidad para asegurar su formación. Siguiendo estos requisitos, un grupo de monómeros de especial interés por reunir estas cualidades son los acrilatos. Es por ello que gran parte de las resinas comerciales actuales contienen monómeros u oligómeros de naturaleza acrilato. No obstante, existen otras posibilidades interesantes que merece la pena investigar, como son las resinas de poliuretano-acrilato [23], [24].

Sabiendo esto, es posible comenzar la síntesis de resinas con la estructura apropiada y que cumplan los requisitos necesarios para dar una buena polimerización. Sin embargo, eso no asegura que vaya a ser un buen material para su aplicación final, que es la impresión 3D. Hay otros factores que deben tenerse en cuenta para la optimización del proceso. Para ello, conocer los factores que gobiernan el proceso de impresión es de gran importancia. Entre estos parámetros, se encuentran: la intensidad, la temperatura, el tiempo de exposición por capa y el espesor de capa, entre otros. Por tanto, el conocer cómo varían las propiedades químico-físicas del material con dichos parámetros tiene una enorme importancia para un procesado

óptimo, y como se ha comentado previamente, la reología juega un papel muy importante en esa labor.

1.4 Poliuretanos

En esta búsqueda de nuevos materiales, cobran gran importancia los poliuretanos. Los poliuretanos son copolímeros de bloque segmentados, que se caracterizan por la presencia de un número significativo de enlaces uretano. La reacción química entre un grupo isocianato y un grupo hidroxilo, genera el grupo uretano [25]. Por lo tanto, la síntesis de poliuretanos requiere de dos componentes principalmente: un isocianato (típicamente un diisocianato) y un polioliol (Figura 14). Adicionalmente, es muy común añadir un tercer componente que se conoce como extendedor de cadena, para aumentar el peso molecular y mejorar las propiedades mecánicas del material. La reacción entre estos tres componentes genera copolímeros segmentados, que se caracterizan por la alternancia de segmentos rígidos y segmentos flexibles. Los segmentos rígidos, por lo general, son bloques formados por reacción entre el diisocianato y el extendedor de cadena, mientras que los segmentos flexibles son los que se componen de bloques del polioliol [26].

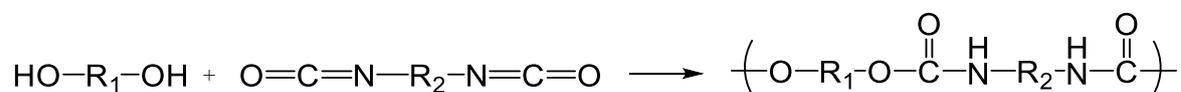


Figura 14: Reacción genérica de formación de poliuretano

Esta estructura en bloques es de gran interés debido a que, variando la composición de los bloques, se pueden adecuar las propiedades físico-químicas de los poliuretanos. Es posible variar tanto el tipo de polioliol, isocianato y extendedor de cadena, como sus pesos moleculares. Así, variando su composición química y morfológica, es posible encontrar poliuretanos termoplásticos, elastoméricos y termoestables. Esta característica es la que hace que los poliuretanos sean un grupo muy valorado por su versatilidad [27].

A diferencia de los polímeros acrílicos, los poliuretanos son polímeros de condensación; sin embargo, gracias a su estructura de bloques, es posible introducir grupos acrílicos que den lugar a redes tridimensionales, y por tanto, puedan ser válidos para la impresión 3D por fotopolimerización en tanque.

1.5 Objetivo del trabajo

El objetivo principal de este trabajo es sintetizar nuevos materiales en base poliuretano para la fabricación aditiva mediante fotopolimerización en tanque (VP). Esta tecnología en auge no cuenta con mucha variedad de materiales disponibles actualmente, siendo la mayoría de ellos en base acrilato, por lo que se considera un gran reto tratar de aprovechar la versatilidad que brindan los poliuretanos para así poder aplicarlos a la impresión 3D.

Para lograr este objetivo principal se definen los siguientes objetivos específicos:

- **Caracterizar química, física, y reológicamente varias resinas comerciales que se usan actualmente en impresión 3D por fotopolimerización en tanque, con el fin de conocer su naturaleza, propiedades de flujo y condiciones de reacción.**
- **Sintetizar y caracterizar resinas en base poliuretano con propiedades reológicas similares a las comerciales, evitando el uso de disolventes.**
- **Comparar las propiedades de las resinas comerciales con las del poliuretano sintetizado, y en base a eso, modificar los parámetros de impresión de una forma lógica y razonada hasta lograr imprimir el poliuretano de manera óptima.**

Además, es interesante resaltar que, en paralelo a estos objetivos, se busca un aprendizaje acerca de las técnicas fundamentales empleadas y familiarizarse con el método de trabajo en un laboratorio de investigación.

2 Apartado experimental

Sin lugar a duda, la caracterización de los materiales es un punto muy a tener en cuenta en una investigación como esta. Permite conocer la estructura del material, sus propiedades y su comportamiento frente a diferentes variables, pudiendo así dar una explicación razonada de sus utilidades. En este trabajo se realizan diversos tipos de análisis, cada uno de los cuales aporta información sobre diferentes características de los materiales estudiados. Por un lado, se realiza una caracterización espectroscópica con el objetivo de conocer la estructura de los materiales. Por otro lado, se realizan medidas reológicas con el fin de estudiar el flujo y la deformación de los materiales variando ciertos parámetros. Finalmente, la caracterización térmica y mecánica da una idea de cómo se comporta el material en la aplicación.

2.1 Técnicas instrumentales

A continuación, se describe brevemente el funcionamiento de las técnicas usadas y el equipo utilizado en cada caso:

- **Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, (FTIR):**
La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier es una técnica de suma importancia para identificar los grupos funcionales presentes en las estructuras moleculares de cualquier compuesto. La técnica se basa en la vibración característica que presenta cada tipo de enlace cuando es sometido a radiación infrarroja [28]. En este trabajo se ha utilizado el espectrómetro Nicolet 6700 de Thermo scientific que se muestra en la Figura 15 y se ha trabajado en modo reflexión, mediante Reflectancia Total Atenuada (ATR).

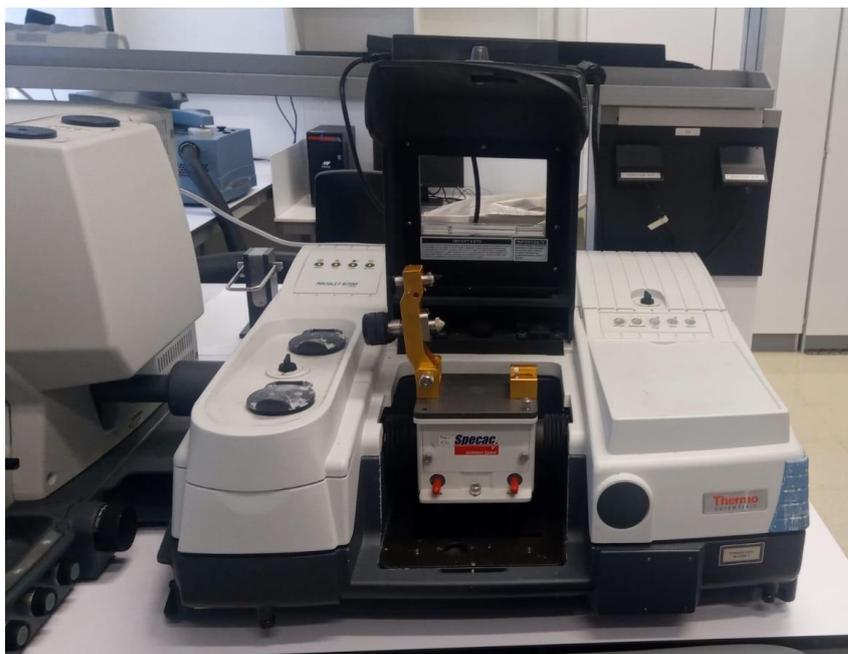


Figura 15: Espectrómetro Nicolet 6700 equipado con el Golden Gate, ATR.

- **Resonancia Magnética Nuclear (de ^1H y ^{13}C), (RMN):**

La Resonancia Magnética Nuclear es una técnica que se emplea principalmente en la elucidación de las estructuras moleculares. Para ello se somete al material (que suele estar disuelto) a un campo magnético externo homogéneo. Así, los núcleos de espín positivo se orientan en la misma dirección del campo magnético en un estado de mínima energía (β), mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta en un estado de alta energía (α). Cuando se aplica energía, los núcleos saltan del estado de baja energía al de alta, absorbiendo la diferencia de energía entre ambos estados. El valor del campo que percibe cada núcleo depende de su entorno químico y de cuan apantallados estén, lo cual permite distinguir entre núcleos del mismo tipo [28]. En este trabajo se utilizó el RMN de ^1H y ^{13}C , empleando un espectrómetro Bruker 400 MHz. Las muestras se analizaron en disolución, en cloroformo deuterado (Cl_3CD) en una concentración de 25 mg/ml (20 mg de material en 0,75 ml de disolvente) y usando como referencia tetrametil silano (TMS).

- **Calorimetría diferencial de barrido (DSC):**

La Calorimetría Diferencial de Barrido es una técnica muy apropiada para la determinación de los cambios físicos de los materiales relacionados con la temperatura. En esta técnica, se varía simultáneamente la temperatura de la muestra problema y de una cápsula vacía que actúa como referencia. De este

modo, si la muestra problema sufre alguna transición exotérmica o endotérmica, la muestra patrón se enfría o calienta para compensar el cambio en la capacidad calorífica sufrida por la muestra y que así ambas continúen a la misma temperatura [29]. Se trata de una caracterización de gran interés en el ámbito de los polímeros, ya que permite determinar de una forma relativamente sencilla las transiciones vítreas (T_g), las temperaturas de fusión, entalpías de fusión y cristalización, así como cuantificar la evolución de una reacción de curado. El calorímetro utilizado en este trabajo fue el Q2000 de TA Instruments que se muestra en la Figura 16.

- **DSC convencional**

La muestra se prepara pesando aproximadamente entre 5 y 10 mg y metiéndolo en una cápsula de aluminio que posteriormente se cubre con una tapa y se sella en una prensa. Las resinas sin curar se sometieron a un barrido de calentamiento, a velocidad de 20 °C/min desde -80 hasta 150 °C.

- **Foto DSC:**

El concepto general es el mismo que en el DSC convencional, con la diferencia de que se irradia la muestra con luz ultravioleta. Este ensayo resulta muy útil para el análisis de la cinética de curado de resinas que polimerizan mediante luz UV. Gracias a esta técnica se pueden obtener parámetros tan importantes como la conversión o la velocidad de polimerización [30]. En este caso, es posible añadir más cantidad de muestra a la cápsula, aproximadamente 30 mg, y se trabaja sin tapa. Para ello, el calorímetro se equipa con un accesorio fotocalorimétrico (Omniscure S2000), que tiene una lámpara de mercurio de 200 W, dando un rango entre 320 y 500 nm y una intensidad entre 1 y 2 mW/cm² (Figura 16).



Figura 16: Calorímetro Q2000 (izq.) y accesorio fotocolorimétrico Omnicure S2000 (dcha.).

- **Análisis Dinamo termomecánicos, (DMTA):**

El Análisis Dinamo termomecánico permite, entre otras cosas, registrar la variación de los módulos de almacenamiento (E') y pérdidas (E'') en función de la temperatura. Para ello, se determina el desfase entre la fuerza aplicada y la deformación producida en el material [31]. En este trabajo se ha utilizado el DMTA para la determinación de la T_g de las resinas reticuladas, en términos del máximo de $\text{Tan } \delta$ ($\text{Tan } \delta = E''/E'$). Para ello, se ha utilizado el equipo Triton Tritec 2000 DMA que se muestra en la Figura 17, aplicando un modo de deformación de single cantiléver vendiendo a una muestra rectangular de $15 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ a una velocidad de $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ desde $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

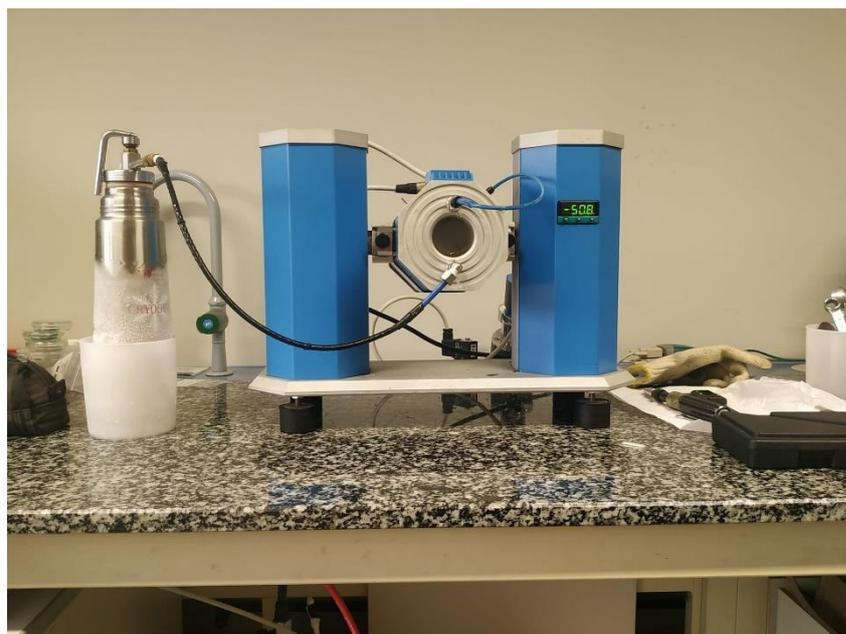


Figura 17: Equipo Triton Tritec 2000 DMA utilizado para el análisis Dinamo termomecánico.

- **Reometría de flujo:**

Uno de los parámetros más importantes que se obtienen con esta técnica es la viscosidad del material a las diferentes velocidades de cizalla. La viscosidad, además de la temperatura, depende de multitud de parámetros entre los que se encuentra la distribución o el promedio de pesos moleculares entre otros. La viscosidad de las resinas es un parámetro crítico para optimizar las condiciones de impresión. Concretamente, en este estudio, se ha utilizado el reómetro Anton Paar MCR101 que se muestra en la Figura 18, con la geometría de cilindros concéntricos de 10 y 17 mm de diámetro. Los ensayos se han realizado a diferentes temperaturas a velocidades de cizalla entre 1 y 100 s⁻¹.



Figura 18: Reómetro Anton Paar MCR 101.

- **Reometría dinámica (oscilatoria):**

La Reometría oscilatoria se aplica principalmente para la determinación de las propiedades viscoelásticas de los materiales, en las que se manifiestan los cambios del módulo elástico (G') y del módulo viscoso (G'') con el tiempo y la temperatura. En este trabajo en concreto, al tratar con resinas fotocurables, cobra especial interés el barrido de tiempo. Así, además de la determinación de las propiedades viscoelásticas de las resinas sin curar y curadas, se ha registrado el cambio de estas propiedades con el tiempo de curado. Para ello,

se ha utilizado el reómetro AR-G2 de TA instruments que se muestra en la Figura 19 equipado con un accesorio de emisión de luz ultravioleta a 350 nm, de intensidad variable. Se ha empleado una geometría de platos paralelos de 20 mm de diámetro, con un plato inferior acrílico transparente para dejar pasar la irradiación. Los valores de gap utilizados están en el rango entre 200 y 350 μm . Las medidas se han llevado a cabo a temperatura ambiente y en la zona de viscoelasticidad lineal, esto es, a deformaciones en las que no se altera la estructura del material y las medidas son comparables entre sí. Para el seguimiento de la cinética de curado se han realizado medidas irradiando durante 20 segundos a diferentes valores de intensidad.



Figura 19: Reómetro AR-G2 equipado con el accesorio de UV.

- **Ensayos de tracción:**

Los ensayos de tracción son muy importantes en la determinación de las propiedades mecánicas de los materiales. Se obtienen curvas de tensión-deformación, a partir de las cuales se calculan parámetros de gran importancia, como el módulo elástico, o la resistencia a la tracción, entre otros [32]. En este trabajo en concreto, se han impreso probetas ASTM 5, que se han ensayado en la maquina universal de ensayos mecánicos Instron 5569 a una velocidad de deformación de 10 mm/min.

2.2 Materiales

A continuación, en la Tabla 1, se muestran todos los materiales que han sido usados a lo largo de este trabajo. Por un lado, están los materiales requeridos para la síntesis, y por otro lado los relacionados con el proceso de impresión y su optimización.

Tabla 1: Materiales y reactivos utilizados.

Nombre	Distribuidor	Uso
2-Hidroxietil metacrilato (HEMA)	Sigma-Aldrich	Reactivo de síntesis
Poli propilenglicol (PPG) (M_n- 425,1000,2000,4000 g/mol)	Sigma-Aldrich	Reactivo de síntesis
Diisocianato de isoforona (IPDI)	Sigma-Aldrich	Reactivo de síntesis
Triacrilato de pentaeritritol	Sigma-Aldrich	Ayudante de reticulación para ciertos poliuretanos
Dilaurato de dibutilestano (DBTDL)	Sigma-Aldrich	Catalizador de la síntesis
2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA)	Sigma-Aldrich	Fotoiniciador
Resina B9Red	B9 Creations	Resina comercial (Para optimizar la impresión)
Resina DentaMODEL	ASIGA	Resina comercial (Para optimizar la impresión)

3 Síntesis de nuevas resinas fotocurables en base poliuretano

Como se ha comentado, se ha realizado la síntesis de nuevas resinas en base a poliuretanos con el objetivo de que dichos materiales puedan imprimirse mediante la técnica de fotopolimerización en tanque.

Así, uno de los objetivos de este trabajo es introducir la versatilidad de esta familia de polímeros a la fabricación aditiva a través de la síntesis de resinas en base PU para su uso mediante VP. La idea es sintetizar poliuretanos que contengan grupos acrilato o metacrilato en su estructura y, por tanto, que, mediante una reacción radicalaria, puedan dar lugar a productos reticulados, potencialmente aptos para su uso en esta técnica de impresión 3D. En este trabajo en concreto, se lleva a cabo la síntesis del poliuretano que se muestra en la Figura 20, en la que se contempla el uso de polipropilenglicol (PPG) de diferentes pesos moleculares como polioliol, de diisocianato de isoforona (IPDI) como diisocianato y de 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) como monómero integrador de los dobles enlaces [33]. Una de las grandes ventajas de esta síntesis, es el hecho de que no se use disolvente. Asimismo, el uso de PPG, además, permitirá estudiar cómo afecta el cambio del peso molecular a las propiedades del material y, por tanto, a su calidad de impresión.

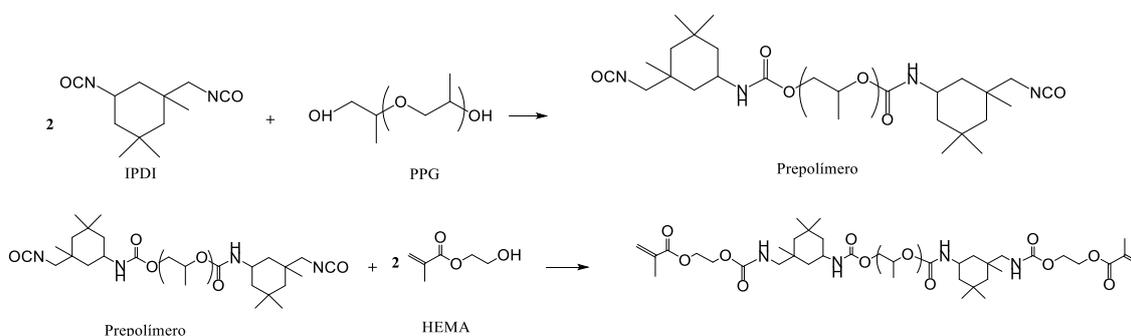


Figura 20: Síntesis de poliuretanos seguida en este trabajo.

3.1 Montaje y equipamiento

El montaje para llevar a cabo la reacción se muestra en la Figura 21:



Figura 21: Montaje utilizado en la síntesis.

A continuación, se detallan los componentes fundamentales del montaje:

- A- Agitador IKA Eurostar control-visc:** Su función es lograr un mezclado homogéneo mediante el giro de una hélice de cuatro palas. Se mantiene una agitación constante de 55 revoluciones por minuto durante toda la reacción.
- B- Reactor Scharlab de 350 ml:** El reactor dispone de dos bocas en la tapa superior. Una para introducir el agitador, a la que se acopla un cierre de agitación para evitar la entrada de aire. La otra, para dar acceso a la bomba de vacío. Para lograr un buen vacío, el reactor se sella con pasta de silicona de grado técnico B. En la siguiente figura (Figura 22) se muestra una foto del reactor utilizado.



Figura 22: Matraz reactor de dos boquillas utilizado en la síntesis.

- C- Baño de aceite Selecta Precisdig: El baño de aceite se mantendrá a 70°C a lo largo de toda la reacción.**
- D- Bomba de vacío Eyela A-1000S: Su función es la de generar vacío en el medio de reacción. Esto es necesario ya que la humedad presente en el aire reacciona con los grupos isocianato generando urea y disminuyendo la conversión a grupos uretano.**
- E- Soporte: Su función es la de sujetar el agitador.**

3.2 Descripción de la reacción

La reacción que se lleva a cabo es una poli adición por etapas. La técnica utilizada fue la de una polimerización en masa, donde no se requiere de disolventes, y solo los monómeros y el catalizador están presentes en el reactor. Se ha empleado el IPDI como diisocianato, y PPG de diferentes pesos moleculares como diol ($M_n=425,1000,2000,4000$ g/mol). Posteriormente se adiciona HEMA con el objetivo de que el polímero final tenga dobles enlaces en ambos extremos de la cadena, lo cual es necesario para su impresión 3D. El catalizador utilizado es el DBTDL, en una cantidad de 800 ppm. Esta reacción se lleva a cabo en dos etapas para obtener el compuesto deseado.

En una primera etapa, de aproximadamente tres horas de duración, se da la reacción entre dos monómeros difuncionales con grupos funcionales opuestos, del tipo A-A + B-B donde A y B en este caso hacen referencia a los grupos isocianato (del IPDI) y

alcohol (del PPG) respectivamente. En las reacciones de polimerización por etapas, la equivalencia de grupos funcionales es crucial para lograr un elevado peso molecular [34]. Sin embargo, en este estudio, dado que se desea lograr un prepolímero de bajo peso molecular acabado en grupos isocianato, se añade un exceso (2:1) en moles, de diisocianato. De este modo, tras esperar tres horas hasta que todo haya reaccionado, en el primer paso de la reacción se obtiene un terpolímero del tipo A-AB-BA-A acabado en grupos funcionales isocianato. En la Figura 23 se muestra el primer paso de la reacción:

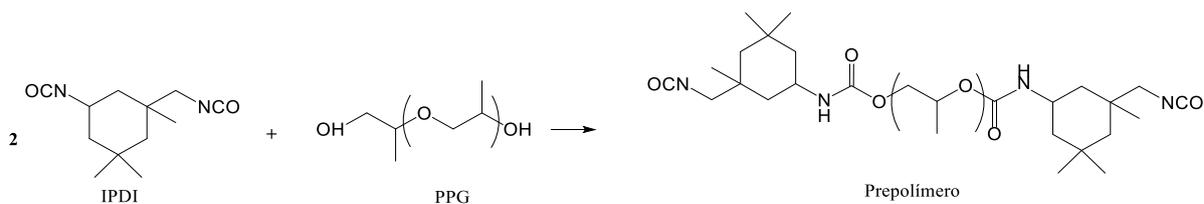


Figura 23: Primera etapa de la reacción de síntesis.

En este caso, usando DBTDL como catalizador, el grupo OH del PPG reacciona con el grupo NCO secundario del IPDI, ya que el grupo NCO primario se encuentra más impedido debido al metilo que tiene en β [35][36].

En la segunda etapa, que dura dos horas, se añade un exceso (2:1) en moles, de HEMA al prepolímero obtenido en el primer paso. El HEMA es un monómero con dos grupos funcionales diferentes del tipo B-C, donde B hace referencia al grupo alcohol y C hace referencia a un enlace doble. Así, añadiendo dos equivalentes de este al prepolímero obtenido anteriormente, el grupo alcohol del HEMA reacciona con el otro grupo isocianato del prepolímero y se logra un polímero del tipo C-BA-AB-BA-AB-C. A continuación, se muestra el segundo paso de la reacción (Figura 24):

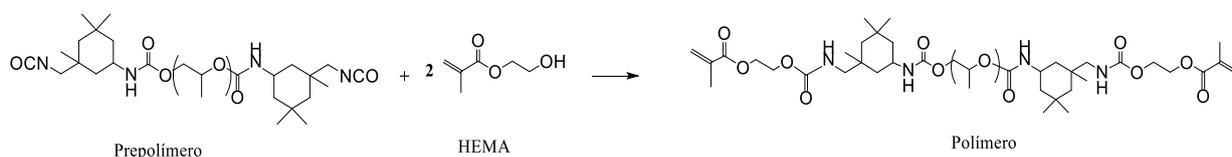


Figura 24: Segunda etapa de la reacción de síntesis.

Tal y como se observa, tras las dos etapas, se obtiene un polímero que contiene dobles enlaces en los extremos. Esto es importante ya que dichos grupos son los que permiten el desarrollo de la reacción de polimerización radicalaria, iniciada por fotoiniciadores que tiene lugar durante la impresión 3D.

En la Figura 25 se muestra, a modo de esquema, los pasos a seguir en la reacción.

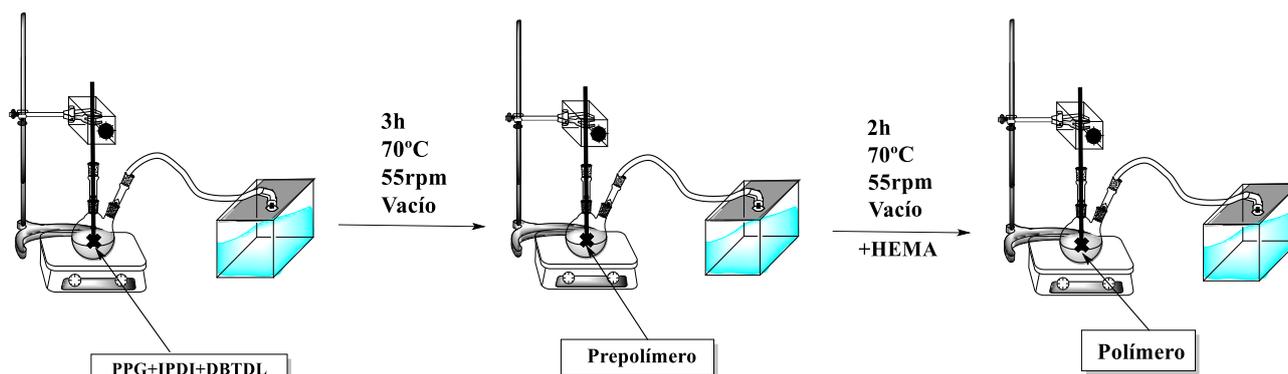


Figura 25: Esquema de los pasos a seguir en la síntesis.

Tal y como se ha comentado, esta misma reacción se realizó para PPG de diferentes pesos moleculares. En la Tabla 2, se especifican los moles y el peso teóricos de cada monómero para la obtención de 30 gramos de polímero final con cada peso molecular de PPG. En todas ellas se han utilizado 800 ppm del catalizador DBTDL.

Tabla 2: Pesos y moles teóricos de cada componente en la síntesis.

Peso Molecular del PPG (g/mol)	Monómero	mol	Peso (g)
425	PPG	0,02656	11,287
	IPDI	0,05312	11,807
	HEMA	0,05312	6,905
1000	PPG	0,01759	17,600
	IPDI	0,03519	7,824
	HEMA	0,03519	4,576
2000	PPG	0,01109	22,185
	IPDI	0,02218	4,931
	HEMA	0,02218	2,884
4000	PPG	0,00638	25,507
	IPDI	0,01275	2,835
	HEMA	0,01275	1,658

Un detalle que no debe pasarse por alto es que, a medida que el peso molecular del PPG aumenta, la contribución de este en el peso final también lo hace. Al mismo tiempo, la contribución del grupo HEMA, que es el que aporta los dobles enlaces, disminuye. Por tanto, podría imaginarse cada poliuretano tal y como se representa en la Figura 26.

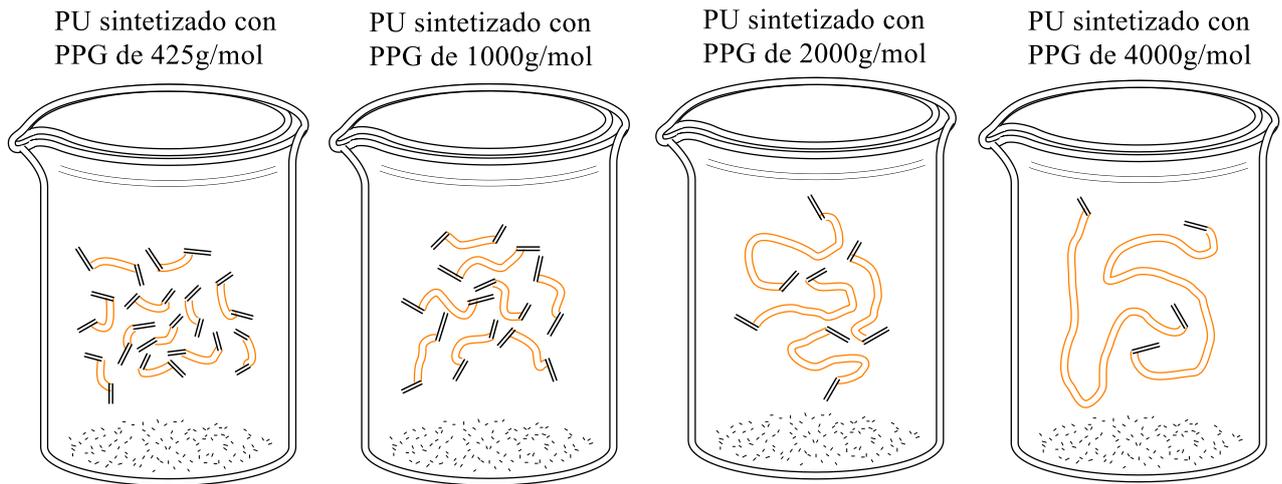


Figura 26: Representación esquemática de los polímeros obtenidos con cada peso molecular de PPG.

Como se ha observado, a medida que el segmento formado por el PPG aumenta, en el material obtenido habrá una menor cantidad de cadenas y de dobles enlaces. Sin embargo, las cadenas serán más largas.

Cabe destacar que las dos veces que se trató de sintetizar el PU con PPG de 425 g/mol sucedió la gelificación en el reactor, obteniéndose un material termoestable altamente reticulado (Figura 27).



Figura 27: Polímero gelificado obtenido en la síntesis del PU de PPG 425 g/mol.

3.3 Seguimiento de la reacción

El seguimiento de esta reacción se ha realizado mediante FTIR. Esta técnica permite conocer los grupos funcionales presentes en el medio de reacción a diferentes tiempos de la misma. Para seguir la cinética se han analizado muestras tomadas a cuatro tiempos diferentes a lo largo de la reacción. La primera muestra se toma al comienzo de la reacción, tras la adición del PPG y del IPDI al reactor, y antes de añadir el catalizador para evitar que la reacción comience. Posteriormente, tras dos horas, se toma la segunda muestra e inmediatamente después se añade HEMA. La tercera muestra se toma justo después de añadir el HEMA. Por último, dos horas después, se saca la cuarta y última muestra. En la Figura 28 se trata de representar de una forma esquemática el procedimiento seguido para tomar las muestras.

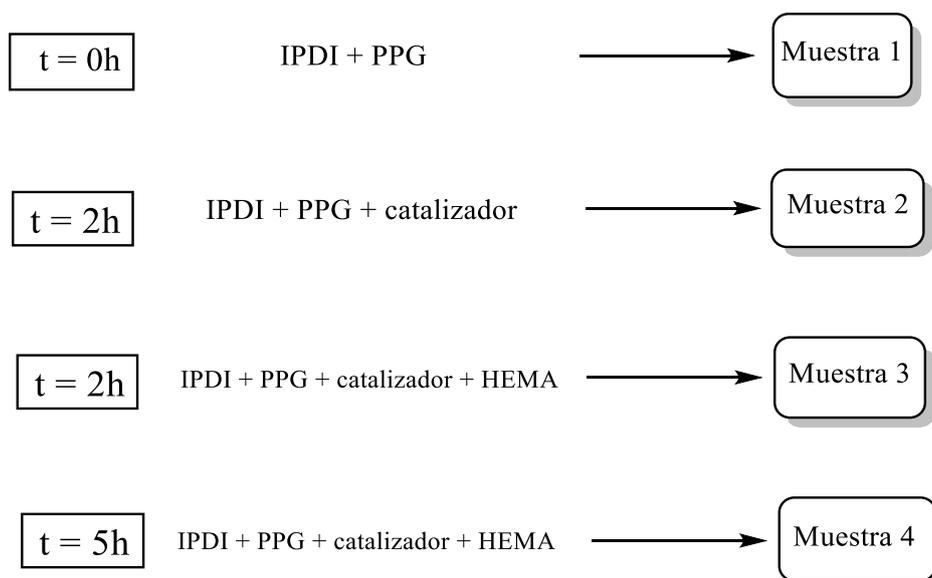


Figura 28: Esquema donde se representa a qué tiempo de reacción se toman las muestras para seguir la cinética mediante FTIR y los componentes presentes en el reactor en dicho momento.

Todas las muestras extraídas, así como el producto final fueron analizados mediante FTIR con el objetivo de ver cómo varían las intensidades de ciertos picos a medida que avanza la reacción, y poder así explicar la formación y desaparición de algunos grupos funcionales. A continuación, a modo de ejemplo y representativos de todas las síntesis, se muestran los espectros de infrarrojo de las diferentes muestras tomados durante la síntesis de poliuretano con PPG de peso molecular 2000 g/mol. Los espectros de las muestras de las demás reacciones se encuentran en el Anexo.

PU de PPG 2000 g/mol (muestra 1)

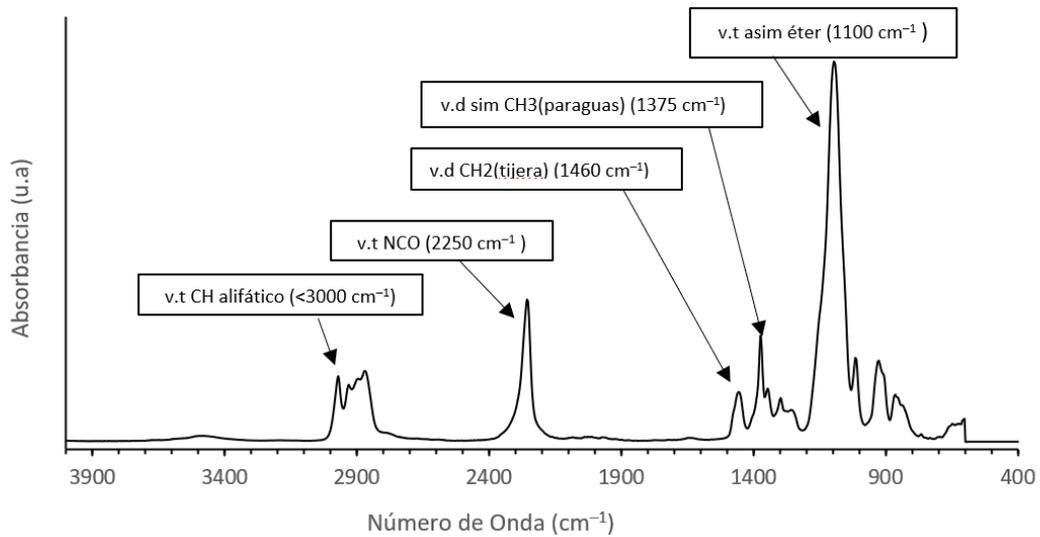


Figura 29: Espectro FTIR de la primera muestra del PU de PPG 2000 g/mol.

En este espectro de la primera muestra, correspondiente al tiempo cero de la reacción, se observan las bandas fundamentales que se detallan en la Figura 29. Entre dichas bandas, tiene especial interés la que está hacia 2250 cm⁻¹ que corresponde a la vibración de tensión del grupo isocianato. En este momento de la reacción, el isocianato aún no ha reaccionado con el alcohol, por lo que hay mucho isocianato libre, y por ello la intensidad de esta banda es bastante notoria.

PU de PPG 2000 g/mol (muestra 2)

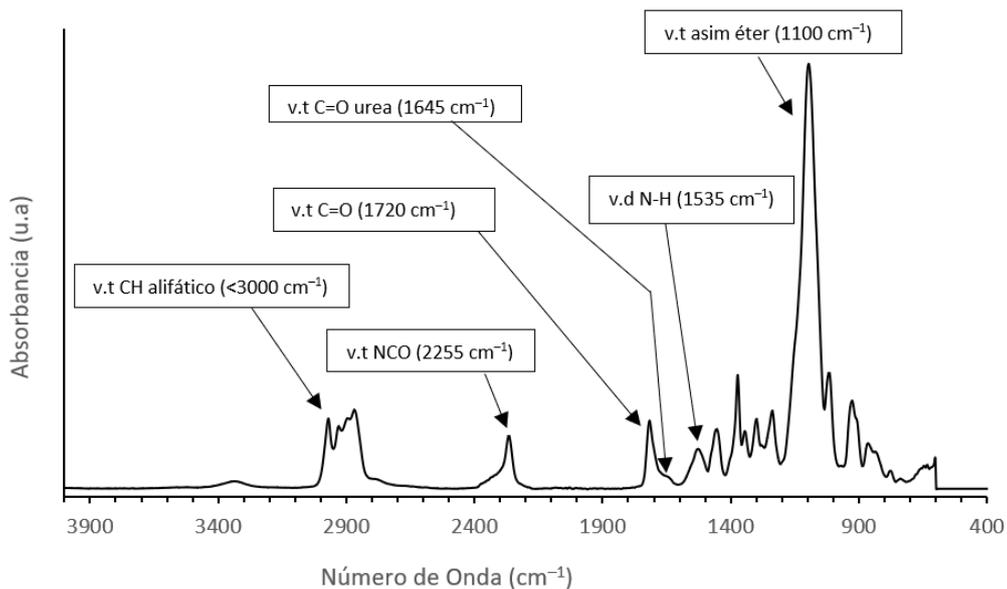


Figura 30: Espectro FTIR de la segunda muestra del PU de PPG 2000 g/mol.

En este espectro (Figura 30), que corresponde a la muestra dos, se observan varias bandas fundamentales, dos de las cuales tienen especial interés. Por una parte, se observa que la intensidad de la banda del isocianato ha disminuido con respecto a la de la muestra 1, lo cual es señal de que el isocianato ha reaccionado. Concretamente, de los dos grupos isocianato que contiene el IPDI, habrá reaccionado uno, y el otro queda libre, dando la señal que se observa. Además de ello, se aprecia una banda hacia 1720 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión del grupo carbonilo del uretano, que no había en el espectro anterior. Esto indica que el isocianato está reaccionando con el grupo alcohol del PPG formando el grupo uretano, encargado de dar la señal de vibración de tensión del carbonilo. Cabe destacar que el hombro que contiene la banda del carbonilo puede sugerir la presencia de urea.

La urea se produce por la presencia de agua en el medio. Cuando el grupo isocianato reacciona con agua, se genera un ácido carbámico inestable que se descompone en una amina y dióxido de carbono. Esta amina es más reactiva que el grupo alcohol del PPG y por tanto el grupo isocianato reacciona con la amina en vez de con el alcohol, produciendo urea. En la Figura 31 se muestran las reacciones de formación de urea con los reactivos de esta síntesis.

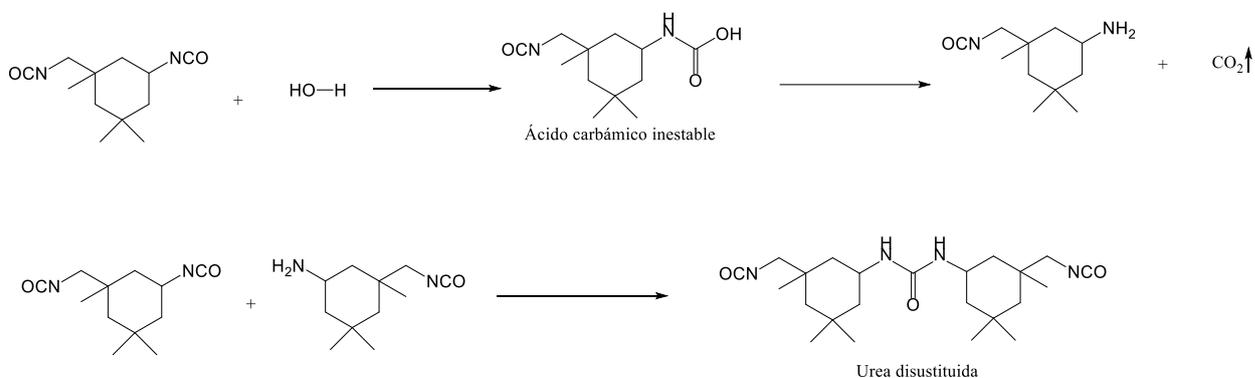


Figura 31: Reacciones de formación de urea con los reactivos de la síntesis.

Esta reacción puede tener interés en algunos casos, por ejemplo, en la obtención de espumas de poliuretano, ya que el dióxido de carbono que se libera genera una estructura muy porosa [37]. Sin embargo, en este caso, no interesa la formación de urea y, para evitarlo, debe asegurarse de que no haya presencia de agua en la reacción. Para ello, como el polipropilén glicol es higroscópico, se deja secando en la estufa a 70°C durante 24 horas antes de comenzar la síntesis; además, se hace vacío en la reacción.

PU de PPG 2000 g/mol (muestra 3)

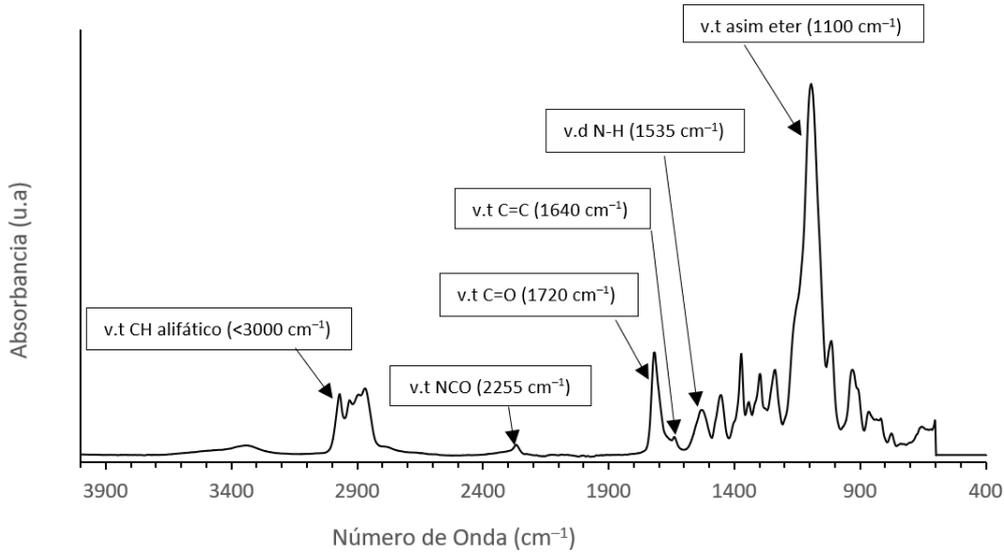


Figura 32: Espectro FTIR de la tercera muestra del PU de PPG 2000 g/mol.

En este espectro, perteneciente a la tercera muestra (Figura 32), se puede ver que la señal del grupo isocianato es casi nula, lo cual indica que prácticamente todo el isocianato que quedaba ha reaccionado tras la adición del HEMA. También llama la atención el aumento de la intensidad de la banda del carbonilo. Esto se debe a que justo antes de esta medida se añade el HEMA, y este reacciona con el isocianato libre que quedaba, formando más grupos uretano y por lo tanto aumentando la intensidad de la banda en cuestión. Además, debido a los alquenos presentes en el HEMA, también se puede observar un hombro en el pico del carbonilo. Dicho hombro corresponde a la vibración de tensión C=C.

PU de PPG 2000 g/mol (muestra 4)

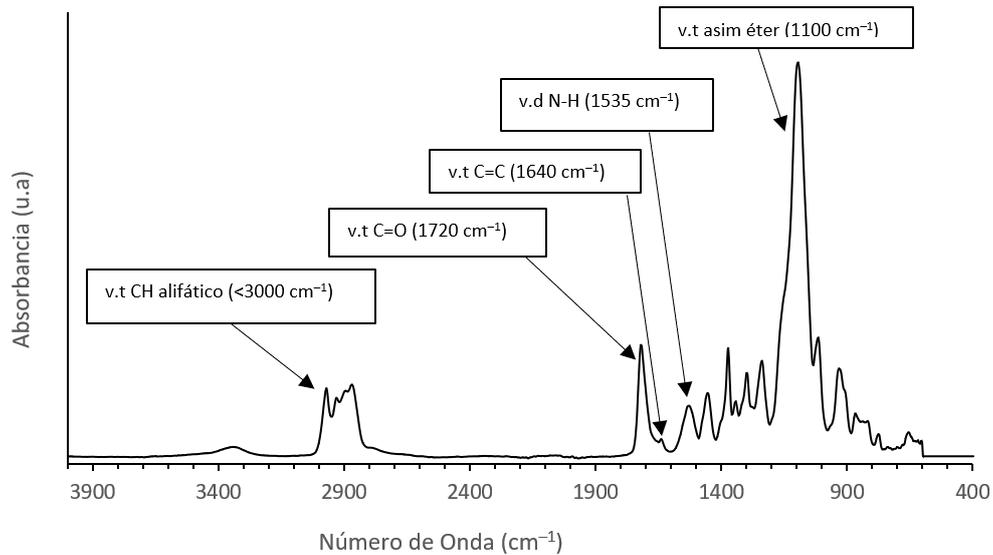


Figura 33: Espectro FTIR de la cuarta muestra del PU de PPG 2000 g/mol.

En este último espectro (Figura 33), tomado al finalizar la reacción, se puede ver que la banda correspondiente al grupo isocianato ha desaparecido por completo, lo cual indica que todo el isocianato que había ha reaccionado y, por tanto, la reacción ha finalizado.

3.4 Caracterización

Conocer bien la estructura y el comportamiento de los materiales con los que se trabaja es de suma importancia para poder aplicarlos finalmente en la impresión 3D. Por ello, en este apartado, se trata de caracterizar diferentes aspectos del material sintetizado con el fin de conocer bien tanto su estructura como su comportamiento frente a diferentes parámetros.

3.4.1 Caracterización estructural

En este apartado se muestran los espectros de FTIR y RMN tanto de ^{13}C como de ^1H con el fin de dilucidar la estructura real del material obtenido y ver si coincide con la estructura esperada.

- FTIR

Se muestra en la Figura 34, el espectro infrarrojo de los productos obtenidos al final de la síntesis para los 4 pesos moleculares de PPG con los que se ha trabajado. Comentar que, a pesar de que la viscosidad del PU de PPG 425 g/mol es demasiado alta como para su uso en impresión 3D, se ha realizado su espectro infrarrojo para la discusión del efecto que tiene el peso molecular del PPG.

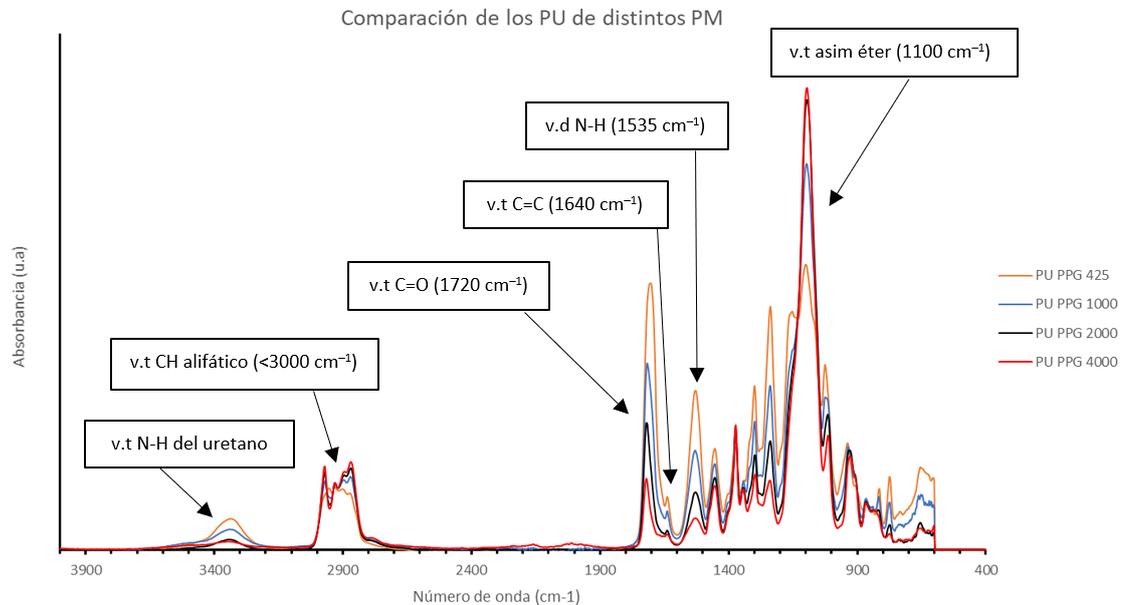


Figura 34: FTIR comparativo de los 4 tipos de poliuretanos sintetizados usando PPG de distinto peso molecular.

En esta figura (Figura 34), son varios los detalles a tener en cuenta. Por un lado, se observa claramente la influencia que tiene el variar el peso molecular del diol en la síntesis de poliuretano. Se observa que, a medida que aumenta el peso molecular del PPG, aumenta la banda correspondiente a la vibración de tensión asimétrica del grupo éter (1100 cm^{-1}) disminuyendo consecuentemente la intensidad de la banda de vibración de tensión de carbonilo (1720 cm^{-1}) y la de vibración de deformación del grupo N-H (1535 cm^{-1}). Esto tiene sentido, ya que cuanto mayor es el peso molecular del PPG, más grupos éter se incluyen en la cadena de polímero haciendo que la influencia relativa de los grupos del IPDI y del HEMA en la cadena sea menor. En general, la intensidad de todas las bandas que provengan tanto de la parte del IPDI como de la parte del HEMA disminuirá a medida que aumenta el PM del PPG. Por ejemplo: la v.t C=O, la v.d N-H o la v.t C=C. Por el contrario, la intensidad de todas las bandas que provengan de la parte del PPG aumentará a medida que aumenta el PM del PPG, como por ejemplo la v.t asimétrica del éter.

Esto puede tener una gran importancia a la hora de imprimir, ya que la reacción de polimerización que sucede en el proceso de impresión, requiere los dobles enlaces que aporta el HEMA para llevarse a cabo y, como se ha podido comprobar, cuanto mayor es el PM del PPG, menor es el aporte del HEMA al polímero, lo cual puede llevar a dificultades en su impresión.

- RMN (^1H y ^{13}C)

La resonancia magnética nuclear es una técnica muy potente, usada en la elucidación de estructuras moleculares. En este caso concreto, es de gran utilidad para comprobar que la estructura obtenida en la reacción concuerda con la esperada. A continuación, se muestran los espectros de RMN ^1H y de ^{13}C (Figura 35), que pertenecen al PU sintetizado con PPG de 1000 g/mol y actúa como representativo de los demás PU (PPG 2000 y 4000 g/mol), cuyos espectros se añaden en el Anexo. Debido a la complejidad y al gran número de bandas, se utilizaron los espectros de los monómeros puros para facilitar la resolución. Comentar que la elevada viscosidad del PU sintetizado con PPG de 425 g/mol, debido a que es un material gelificado, impidió la realización de su espectro de RMN.

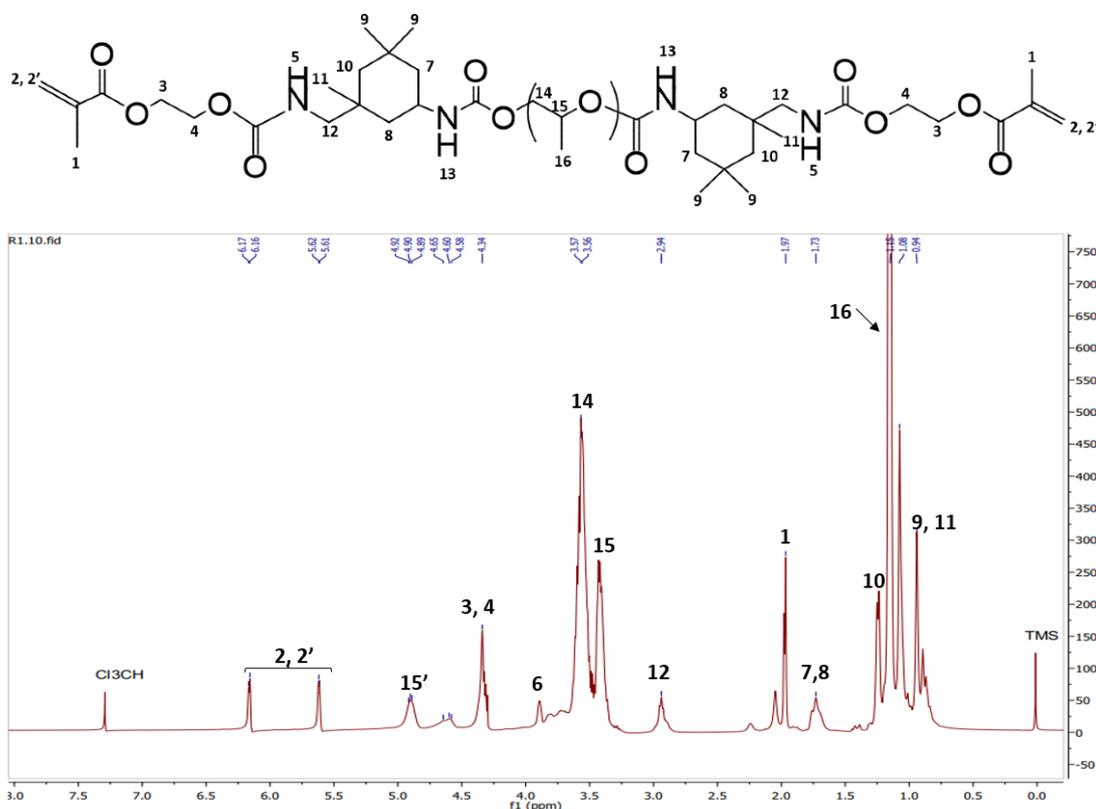


Figura 35: Espectro de RMN ^1H del PU con PPG de 1000 g/mol.

La resolución del espectro confirma que la estructura del material sintetizado concuerda con la esperada. Entre las señales más características, se encuentran: los dos picos entre 5,5 y 6,3 ppm provenientes de los hidrógenos del metileno del HEMA, las dos líneas hacia 3,5 ppm correspondientes al metino y metileno del PPG y el pico intenso a 1,1 ppm correspondiente al metilo del PPG.

Por otro lado, para descartar la presencia de urea, se analizó la región entre 120 y 160 ppm del espectro de ^{13}C -RMN que se muestra en la Figura 36.

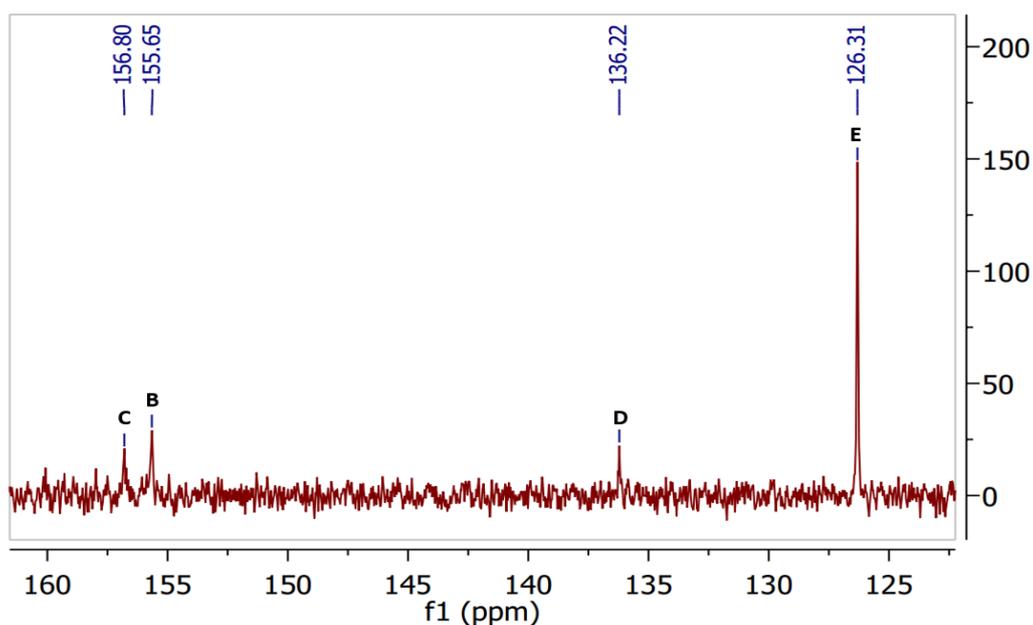
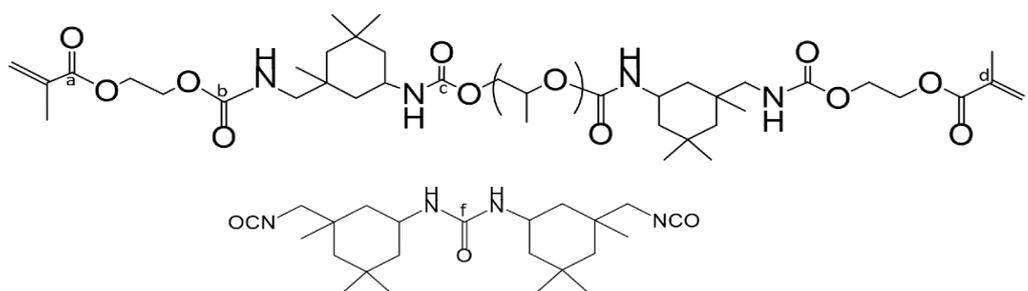


Figura 36: Espectro de RMN ^{13}C del PU con PPG de 1000 g/mol.

Por un lado, se observa que a desplazamientos de 126 ppm se encuentra el carbono secundario del doble enlace y a 136 ppm el carbono cuaternario del doble enlace. Por otro lado, a mayores desplazamientos, se encuentran las señales correspondientes a los carbonos carbonílicos. En reacciones catalizadas por DBTDL, debido a la mayor reactividad de los isocianatos secundarios, el uretano secundario resultante (155 ppm) muestra un pico de mayor intensidad que el del uretano primario (157 ppm)

[38]. Se descarta la presencia de urea ya que en caso de que hubiese, saldría solapada con el uretano primario.

3.4.2 Caracterización reológica

Un parámetro clave a la hora de desarrollar materiales para VP es la viscosidad de los materiales, ya que determina la capacidad de la resina para renovar la materia prima una vez que la plataforma se mueve para formar una nueva capa. Por lo tanto, para asegurar este proceso de renovación, las resinas no deben ser muy viscosas.

Para medir la viscosidad de los poliuretanos sintetizados, se han realizado medidas de flujo en un reómetro utilizando cilindros concéntricos, con la intención de ver cómo afectaban a la viscosidad tanto el peso molecular como la temperatura.

Primero de todo se estudia el efecto del peso molecular en la viscosidad. Para ello, se grafican las curvas de viscosidad de los diferentes poliuretanos a una misma temperatura, en este caso 35°C (Figura 37).

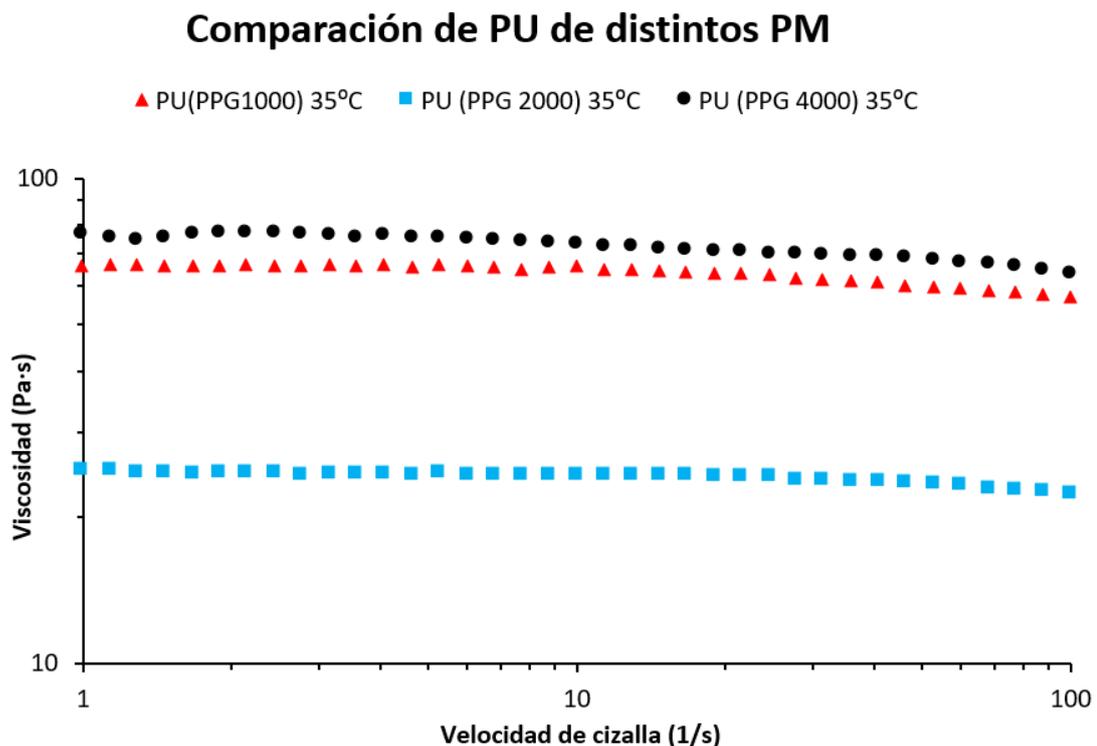


Figura 37: Comparación de las curvas de viscosidad de poliuretanos de distinto peso molecular a 35°C.

En esta figura se ve cómo varía el valor de la viscosidad con el peso molecular. La viscosidad está relacionada con el rozamiento interno y cualquier parámetro que reduzca la movilidad molecular hará aumentar la viscosidad. Teóricamente, al

aumentar el peso molecular, aumenta la capacidad de enmarañarse, y por tanto también aumenta la viscosidad [39]. Sin embargo, lo que se observa en la Figura 37, no concuerda con lo esperado. Llama la atención que el poliuretano de menor peso molecular, es decir, el PU de PPG 1000 g/mol, da valores de viscosidad superiores a los esperados. Esto puede ser debido a los puentes de hidrógeno, que hacen que se reduzca la movilidad de las cadenas y, consecuentemente, aumente la viscosidad [40]. Cuanto más largo sea el segmento del PPG, habrá menos uniones amida (del uretano) por unidad de masa, que son las que pueden formar puentes de hidrógeno. Por tanto, el PU con PPG de 1000 g/mol tendrá más enlaces H por unidad de masa y eso hace que suba su viscosidad por encima de las demás, aunque su PM sea menor.

Para comprobar esta hipótesis, se puede recurrir al FTIR, que ha demostrado ser una herramienta potente en la comprobación de la presencia de puentes de hidrógeno. En poliuretanos, la vibración de tensión del carbonilo puede usarse para calcular la cantidad de carbonilos auto asociados [41], [42]. De acuerdo con esto, en la Figura 38 se muestra la banda de vibración de tensión del grupo carbonilo para los poliuretanos de diferente peso molecular.

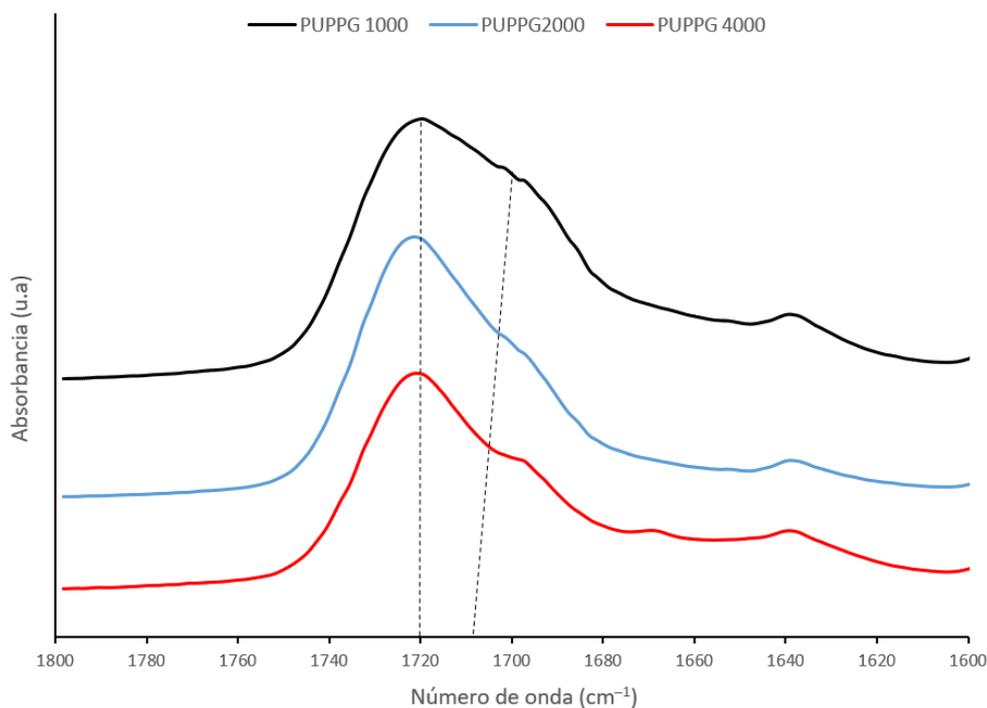


Figura 38: Espectro infrarrojo en la zona de la vibración de tensión del carbonilo para los PU de diferente peso molecular.

En este sistema, hay tres aceptores de puente de hidrógeno (carbonilo del uretano, carbonilo del metacrilato y oxígeno del éter), y tan solo un donador de puente de hidrógeno (N-H del uretano). En la Figura 39 se muestran dichas asociaciones.

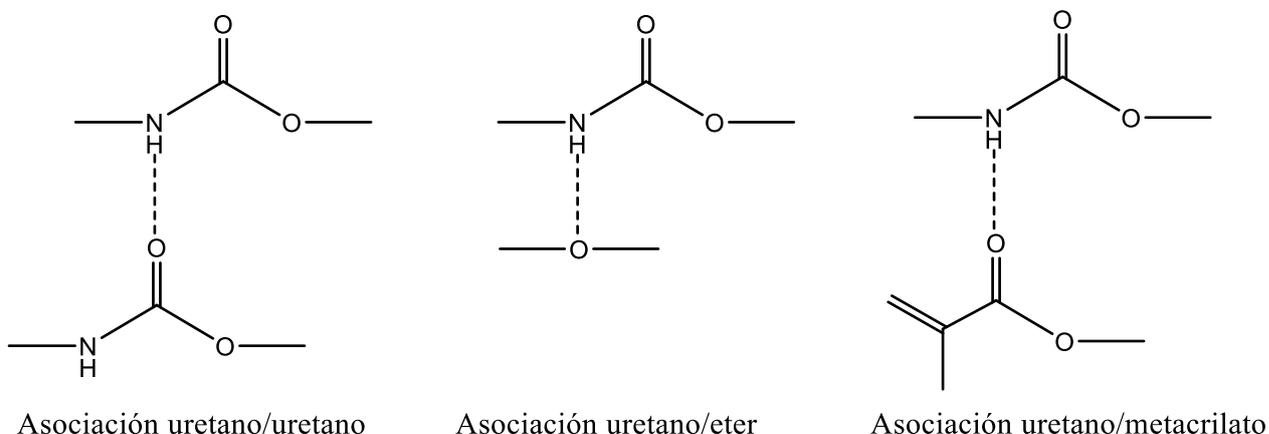


Figura 39: Interacciones de puente de hidrogeno presentes en el sistema estudiado.

Cuanto más alto es el PM del PPG, la inter asociación uretano/éter está favorecida. Sin embargo, cuando el PM del PPG es bajo, esa inter asociación no es tan grande y queda más donador de puente de hidrogeno (uretano) disponible para que se pueda dar la auto asociación. Esta auto asociación debilita el enlace C=O y, como la frecuencia en el FTIR es proporcional a la fuerza del enlace, el carbonilo auto asociado sale a menores valores de número de onda, tal y como se observa en la Figura 38. Esto confirma la presencia de puentes de hidrógeno y permite explicar la elevada viscosidad del poliuretano sintetizado con PPG de 1000 g/mol.

Por otro lado, se estudia el efecto de la temperatura en la viscosidad. Para ello, se calculan las curvas de viscosidad a cuatro temperaturas diferentes. En la Figura 40 se muestran las curvas de viscosidad del poliuretano sintetizado usando PPG de 1000 g/mol. Este mismo análisis se hizo también para los PU de PPG 2000 y 4000 g/mol, no obstante, como las conclusiones obtenidas son las mismas, dichas graficas se añaden en el Anexo.

PU de PPG 1000 g/mol

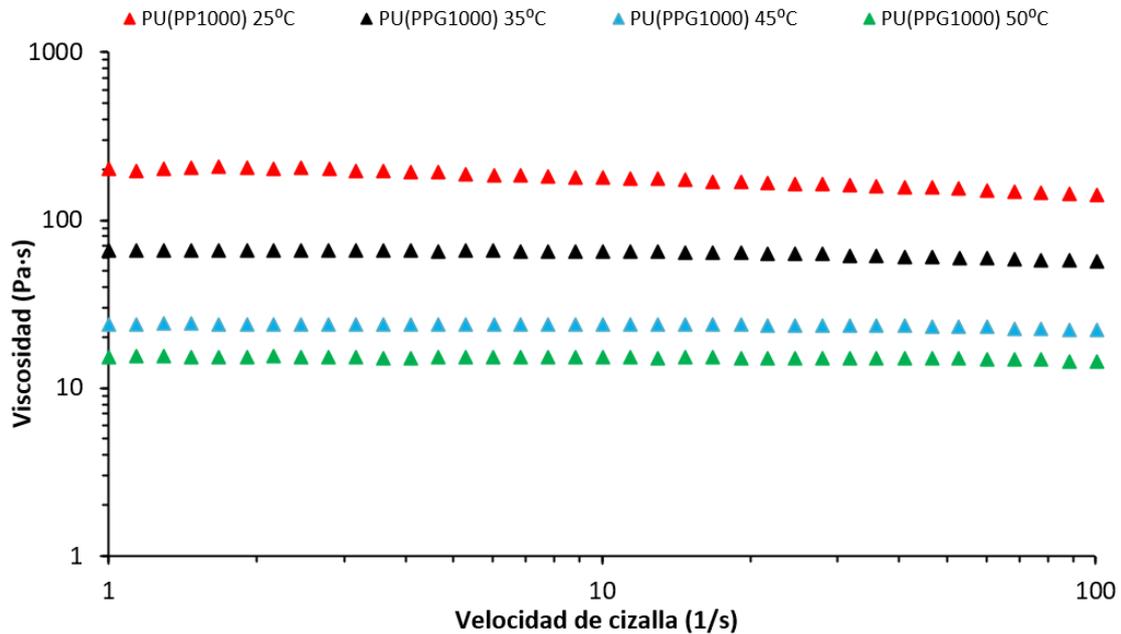


Figura 40: Curvas de viscosidad del PU de PPG 1000 a cuatro temperaturas diferentes.

Esta figura da una idea del efecto de la temperatura en la viscosidad. Al aumentar la temperatura, la energía interna del sistema también lo hace, y esto a su vez hace que tanto la movilidad de las cadenas como el volumen libre del sistema aumenten, disminuyendo la viscosidad tal y como se observa. Los valores de viscosidad se encuentran entre 15 y 200 Pa·s aproximadamente. También se puede ver que en el intervalo de velocidades de cizalla en el que se trabaja, el material tiene un comportamiento Newtoniano, es decir, que la viscosidad no varía con la velocidad de cizalla, manteniéndose constante.

Queda claro que la temperatura tiene efecto en la viscosidad de las muestras, pero para saber cuánto afecta, es muy interesante calcular las energías de activación mediante la ecuación de Arrhenius-Eyring. Para ello, se resuelve la Ecuación 1:

$$\eta_0 = B \times e^{\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (1)$$

Donde η_0 es la viscosidad Newtoniana, B es un factor preexponencial, T es la temperatura (en Kelvin), R es la constante de los gases ideales (en J/mol·K) y E_a es la energía de activación de flujo, es decir, la energía necesaria para generar una unidad de volumen libre.

Mediante la aplicación de logaritmos a ambos lados de la ecuación, se obtiene la siguiente expresión (Ecuación 2):

$$\ln \eta_0 = \ln B + \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (2)$$

De este modo, representando el logaritmo neperiano de la viscosidad Newtoniana frente al inverso de la temperatura, se obtienen gráficos como los que se muestran en la Figura 41:

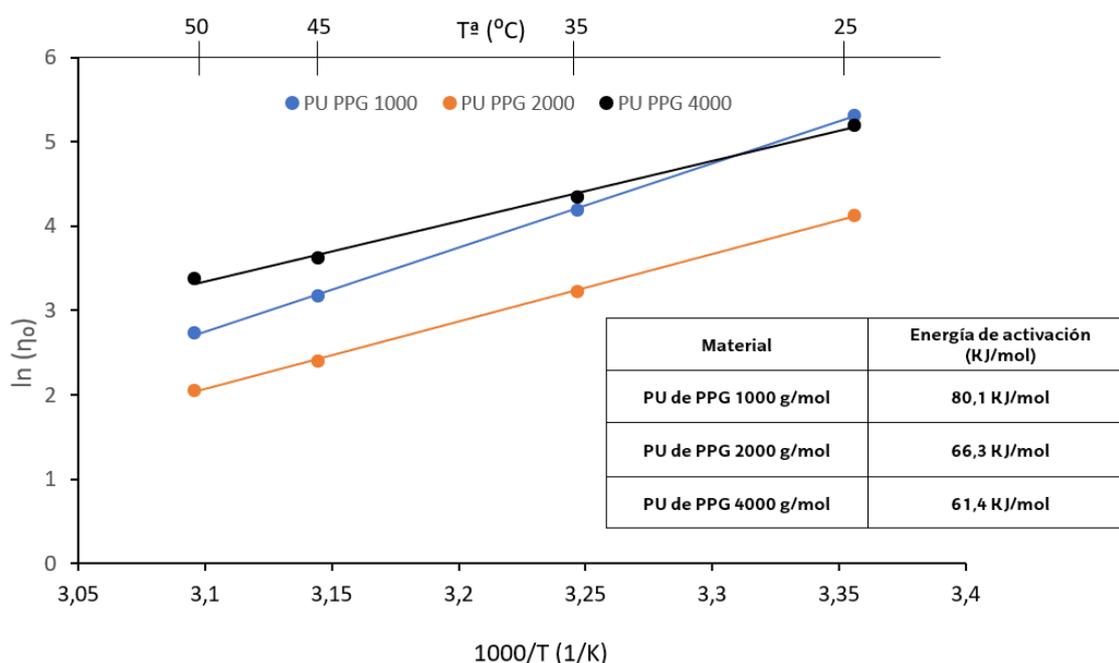


Figura 41: Representación gráfica de la ecuación de Arrhenius y valores de las energías de activación obtenidas para cada tipo de poliuretano.

La energía de activación da una idea del efecto de la temperatura en la viscosidad. Se observa que el PU de PPG 1000 g/mol tiene la mayor energía de activación, es decir, que es el más sensible a la temperatura. Eso significa que, para un cambio de temperatura igual, la viscosidad del PU de PPG 1000 g/mol será la que más varíe. Esto se debe a la presencia de puentes de hidrógeno que se ha comentado. La energía de activación depende de la estructura del material, y los puentes de hidrógeno generan una estructura más rigidificada haciendo que la E_a aumente [40]. El peso molecular también tiene influencia en la energía de activación, y cuanto mayor es este, mayor es la E_a . Sin embargo, se observa que los PU de mayor peso molecular tienen una menor E_a que el PU de PPG 1000 g/mol debido a que el efecto de los puentes de hidrógeno y de la rigidez es mayor. Además, se observa que entre las energías de

activación del PU de PPG 2000 y 4000 g/mol no hay demasiada diferencia, eso se debe a que, a partir de un valor de peso molecular, el valor de la E_a permanece constante. Esto es así ya que a medida que aumenta el peso molecular, la influencia de los extremos de cadena cada vez es menor haciendo que la E_a permanezca constante.

3.4.3 Caracterización térmica

La caracterización térmica de los poliuretanos se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Esta técnica es útil para detectar transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea, la temperatura de fusión o la temperatura de cristalización. En la Figura 42 se muestra el termograma de DSC comparativo de los poliuretanos sintetizados con PPG de 1000, 2000 y 4000 g/mol.

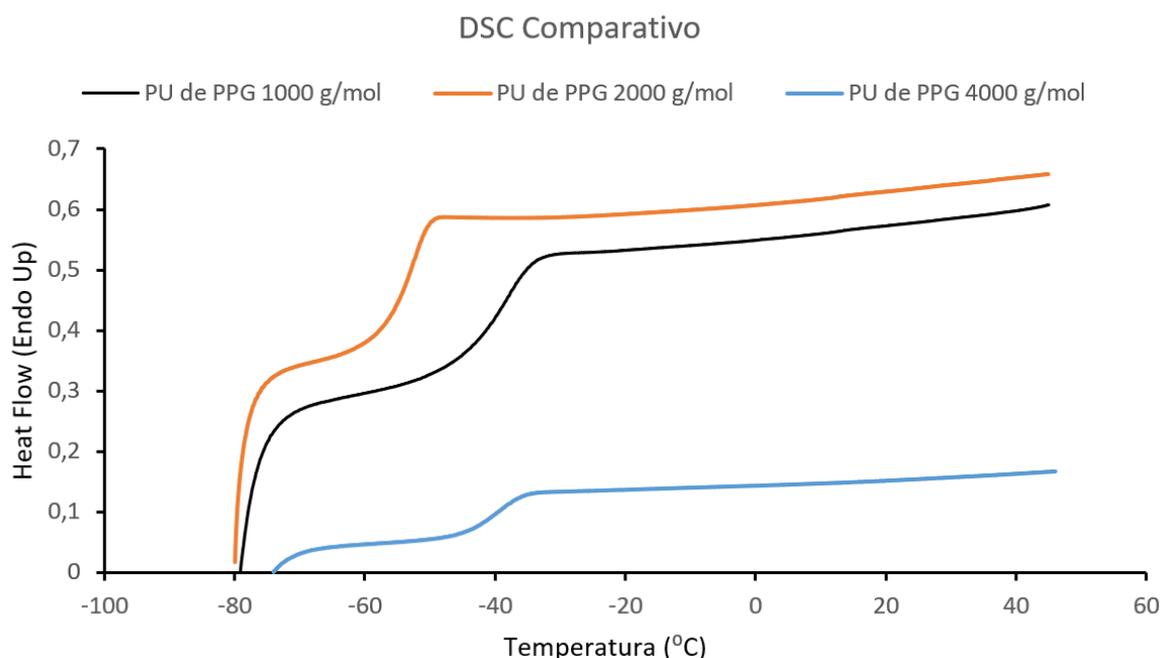


Figura 42: Termograma de DSC comparativo para poliuretanos con PPG de diferentes pesos moleculares.

En el termograma se observa que los materiales estudiados son amorfos, ya que solo se aprecia una transición correspondiente a la T_g . Es interesante observar cómo varía la temperatura de transición vítrea con el peso molecular. Se observa que para el poliuretano de PPG de 1000 g/mol, la T_g tiene un valor de -37 °C. En cambio, para el PU de PPG 2000 la T_g es de -52 °C. La temperatura de transición vítrea, es una temperatura por encima de la cual los materiales actúan como materiales elásticos similares a cauchos, pero por debajo son sólidos rígidos. Hay varios factores que afectan a la T_g . Por ejemplo, al aumentar el peso molecular, el efecto de los extremos

de la cadena disminuye. Estos extremos tienen más movilidad ya que solo están unidos por un lado, y de este modo tienen más libertad de movimiento, lo que hace que el volumen libre aumente. A medida que el peso molecular aumenta, la influencia de dichos extremos se vuelve menos relevante, ya que son tan solo dos átomos frente a los numerosos grupos centrales [43], [44]. Eso hace que el volumen libre disminuya y la T_g aumente. Hay un peso molecular a partir del cual la T_g se mantiene constante, ya que la cadena es tan larga que la movilidad de los extremos de cadena no aporta nada al total de la misma. Otro factor que afecta a la T_g es la rigidez de la cadena principal. Cuanto más rígida sea la cadena principal, menos movilidad tendrá y por tanto mayor será su T_g .

En este caso, el peso molecular es mayor en el PU de PPG de 2000 g/mol, con lo cual, según lo que se ha comentado, la T_g debería ser mayor, sin embargo, lo que se observa es lo contrario. Esto es así debido a varios factores. Por un lado, la rigidez de la cadena: en el PU de PPG de 1000 g/mol los grupos uretano y los ciclos, aportados por el IPDI y el HEMA, suponen un mayor porcentaje de la cadena total que en el caso del PU de PPG de 2000 g/mol, donde, al ser más largo el segmento del PPG, el efecto de dichos grupos es menor. Como esos grupos aportados por el HEMA y por el IPDI son los que aportan rigidez a la estructura, el PU de PPG 1000 g/mol será más rígido y, por tanto, su T_g mayor. El otro efecto es el de los puentes de hidrógeno: cuanto más corto sea el segmento del PPG, las uniones amida (del uretano) por unidad de masa, que son las que pueden formar puentes de hidrógeno, serán más numerosas. Por tanto, el PU con PPG 1000 g/mol tendrá más enlaces H por unidad de masa generando una estructura más rígida, dando así una mayor T_g . Por último, se observa que la T_g del PU de PPG 4000 g/mol es de $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Es muy cercana a la del PU de PPG 1000 g/mol y esto se debe a que, pese a tener una menor cantidad de puentes de hidrógeno (ya que tiene menos unidades de amida por unidad de masa), su elevado peso molecular compensa ese efecto haciendo que la T_g aumente.

4 Optimización del proceso de impresión: resinas comerciales

Este apartado se centra en explicar el proceso seguido para la optimización del proceso de impresión. Para ello, se han usado dos resinas comerciales, las cuales se han caracterizado para tener una idea de su estructura y comportamiento, y posteriormente se han utilizado para comprender el funcionamiento de la impresora 3D y cómo afectan diferentes parámetros de impresión al resultado final.

4.1 Caracterización de las resinas comerciales sin curar

4.1.1 Caracterización estructural

- FTIR

En la siguiente figura, Figura 43, se muestra el espectro infrarrojo de la resina B9Red de la casa B9creations:

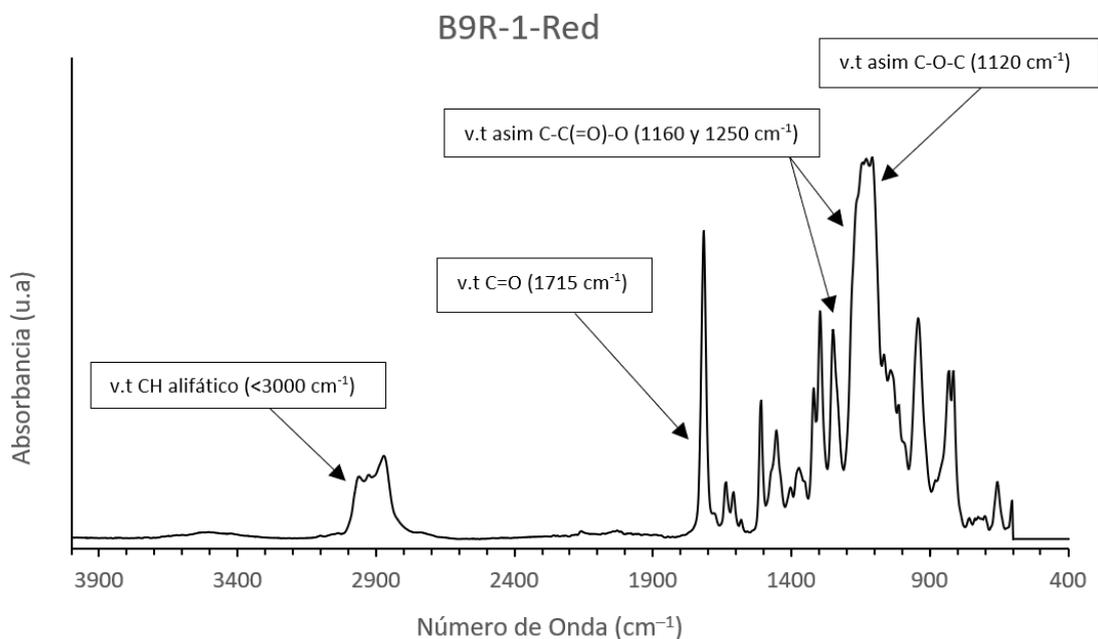


Figura 43: Espectro FTIR de la resina comercial B9Red.

Aunque su composición exacta es un secreto comercial, en la hoja de seguridad de la resina facilitada por la propia casa, se indica que contiene: monómeros de acrilatos, oligómeros de acrilatos, fotoiniciadores y pigmentos [45]. Si bien la asignación de todas las bandas puede resultar un tanto complicada, identificar las más representativas puede ser de gran utilidad para hacerse una idea general de la estructura. Con las bandas que se mencionan en la Figura 43, es posible apreciar que la resina B9-1-Red contiene acrilatos en su composición, tal y como indican los proveedores.

A continuación, en la Figura 44 se muestra el espectro infrarrojo de la otra resina comercial, la resina DentaMODEL de la casa ASIGA.

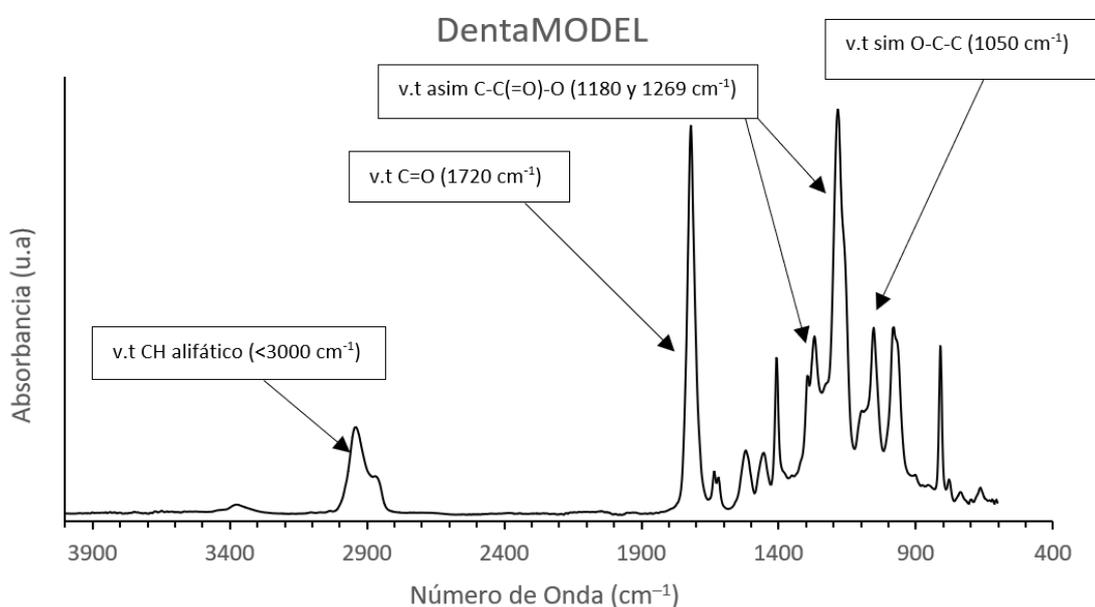


Figura 44: Espectro FTIR de la resina comercial DentaMODEL.

A diferencia de la resina anterior, parte de la composición de esta resina se encuentra detallada en la hoja de seguridad [46]. Se compone de monómeros de metacrilatos, oligómeros de metacrilatos, y de fotoiniciador. La presencia de estos grupos metacrilato es fácilmente identificable gracias a las bandas conocidas como dientes de sierra (1180 y 1269 cm^{-1}).

Una característica común en ambas resinas comerciales, y que es de enorme importancia, es la presencia de grupos acrilato y metacrilato. Estos grupos contienen dobles enlaces, que son imprescindibles en polimerizaciones radicalarias, como la que se da en el proceso de impresión. De hecho, es el motivo por el cual se utiliza HEMA en la síntesis de los poliuretanos, y la mayor o menor presencia de estos dobles enlaces permite explicar los resultados en la impresión 3D.

4.1.2 Caracterización reológica

En la Figura 45, se muestran las curvas de viscosidad de las dos resinas comerciales a cuatro temperaturas diferentes.

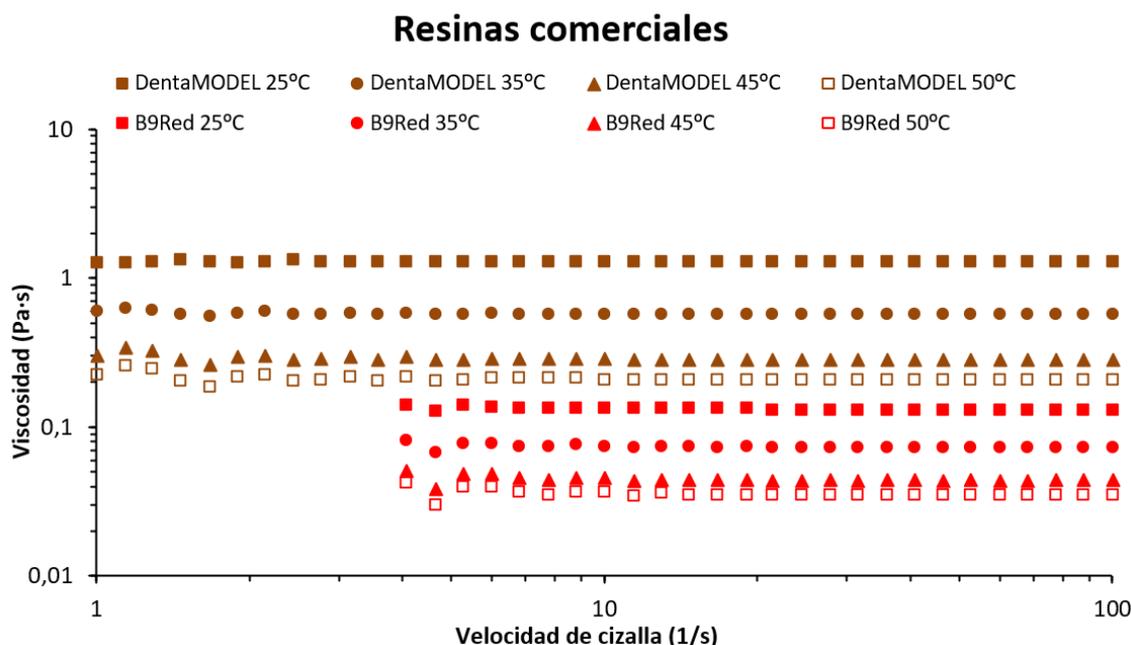


Figura 45: Comparación de las curvas de viscosidad de las dos resinas comerciales a diferentes temperaturas.

En esta figura se puede observar que, en ambos casos, la viscosidad disminuye al aumentar la temperatura. También se ve que tienen un comportamiento Newtoniano en el rango de velocidades de cizalla del ensayo, aunque la resina B9Red presenta ciertas inestabilidades de flujo a bajas velocidades de cizalla debido a que es muy líquida y se encuentran por debajo de la sensibilidad del equipo. Por dicha razón, esos datos no se muestran en la representación; sin embargo, la tendencia Newtoniana es clara. También se aprecia que las viscosidades de la resina B9Red se encuentran entre 0,03 y 0,15 Pa·s, y las de la resina DentaMODEL entre 0,20 y 1,26 Pa·s. En ambos casos las viscosidades son bastante inferiores a las de los poliuretanos sintetizados.

4.1.3 Caracterización térmica

La caracterización térmica de las resinas comerciales se llevó a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). A continuación, en la Figura 46 se muestra el termograma comparativo de ambas resinas.

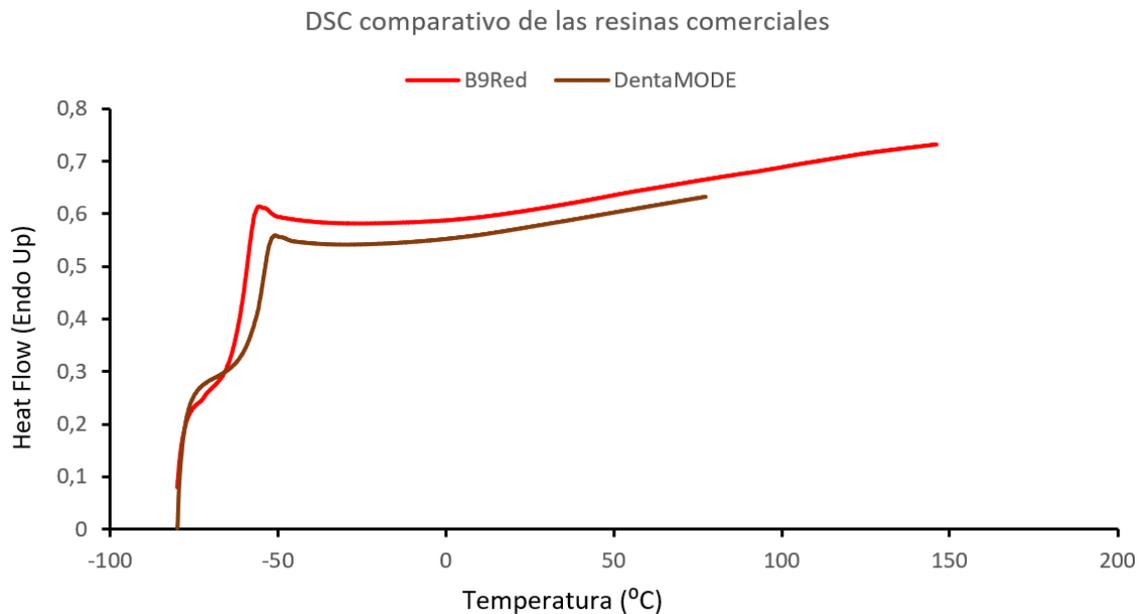


Figura 46: Termogramas de DSC comparativo de las resinas comerciales.

En este caso, el termograma de ambas resinas resulta bastante similar. La T_g de la resina B9Red es de -59°C y la de la resina DentaMODEL es de -55°C . Al ser materiales que a temperatura ambiente están muy por encima de su T_g , son muy líquidos. Se puede observar que las temperaturas de transición vítrea de los poliuretanos sintetizados no se alejan demasiado de las de los comerciales.

4.2 Proceso de impresión

El grupo de investigación de reología cuenta con una enorme experiencia en el mundo de la impresión 3D; sin embargo, en esta impresora en concreto, no se cuenta con experiencia previa en el grupo. Por ello, en este apartado se busca familiarizarse con la impresora, tratando de comprender los parámetros más relevantes de la impresión y su efecto, utilizando para ello las dos resinas comerciales que se han caracterizado.

4.2.1 Impresora

En este trabajo, se utiliza la impresora ASIGA MAX UV de la casa ASIGA que se muestra en la Figura 47. Se trata de una impresora novedosa basada en la tecnología DLP explicada en la introducción. Su elevada precisión y su buena calidad en las piezas finales la hacen muy adecuada para su uso en el gremio de la odontología, que es donde más se utiliza. Sin embargo, en este trabajo se ha querido explotar su potencial en el ámbito de la investigación y desarrollo de nuevos materiales.

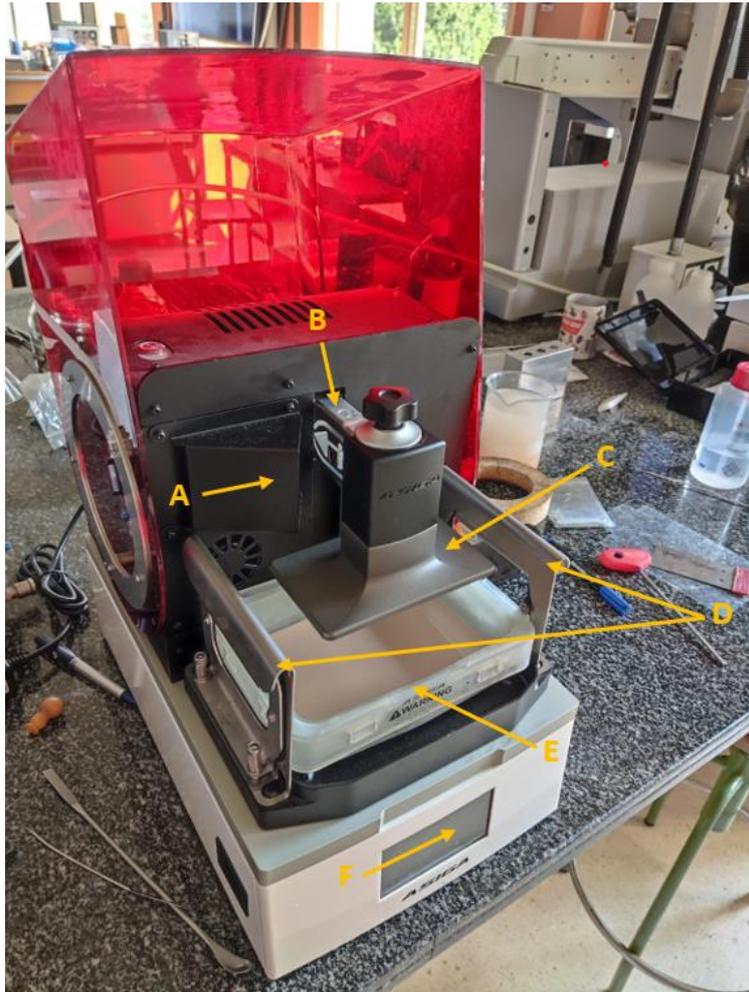


Figura 47: Impresora ASIGA MAX UV.

A continuación se citan las partes principales de la impresora:

- A- Calentador:** Se encarga de controlar la temperatura del material. Puede ser interesante para controlar la viscosidad de ciertos materiales o incluso su reactividad.
- B- Soporte móvil de la plataforma de impresión:** Sujeta la plataforma de impresión y permite su movimiento en el eje vertical.

- C- Plataforma de impresión: Es la base bajo la cual se imprime la pieza.**
- D- Agarres: Su función es la de sujetar el baño para evitar que se mueva durante el proceso de impresión.**
- E- Baño: Recipiente que contiene el material. Se coloca sobre una pieza de cristal a través de la cual se emite la luz UV. El fondo del baño ha de ser transparente para permitir el paso de dicha luz UV.**
- F- Panel de control: Panel táctil a partir del cual se controla la impresora.**

Comentar que, aunque en la Figura 47 no se ve, la impresora también cuenta con un LED con una longitud de onda de 385 nm y una intensidad que se puede variar, siendo el máximo 20 mW/cm² [47].

4.2.2 Etapas de la impresión y resultados obtenidos

A continuación, se detallan los pasos seguidos y los parámetros más importantes a la hora de imprimir:

- **Calibrado de la posición cero y colocación del material: Para una correcta impresión, es necesario que la plataforma de impresión esté en paralelo a la pieza de cristal a través de la cual se irradia la luz UV. También es necesario que la plataforma de impresión quede en contacto con dicha pieza de cristal cuando el eje vertical está en la posición cero. Para ello, es crucial hacer el calibrado de la posición cero con cierta frecuencia, ya que un mal calibrado puede influir notablemente en el resultado. Para realizarlo, se baja la plataforma de impresión hasta el punto en el que queda en contacto con la pieza de vidrio a través de la cual se irradia la luz UV, y se define esa posición como cero. Una vez hecho eso, se llena el baño con el material con el que se desea imprimir y se coloca sobre la pieza de cristal sujeto con los agarres.**
- **Preparación de la pieza: Para realizar el diseño tridimensional de la pieza, se utiliza un software de modelado 3D. En este caso el software utilizado fue el ASIGA Composer facilitado por la propia casa ASIGA. Cabe destacar que el volumen del baño es de 120·68·76 mm lo cual debe tenerse en cuenta en la elección de las dimensiones de la pieza. Para la preparación, primero se carga un modelo tridimensional en forma de archivo “. STL” al programa. Una vez está cargado, el software permite variar sus dimensiones, rotarlo, clonar la pieza, etc. hasta lograr modelos como el que se muestra en la Figura 48.**

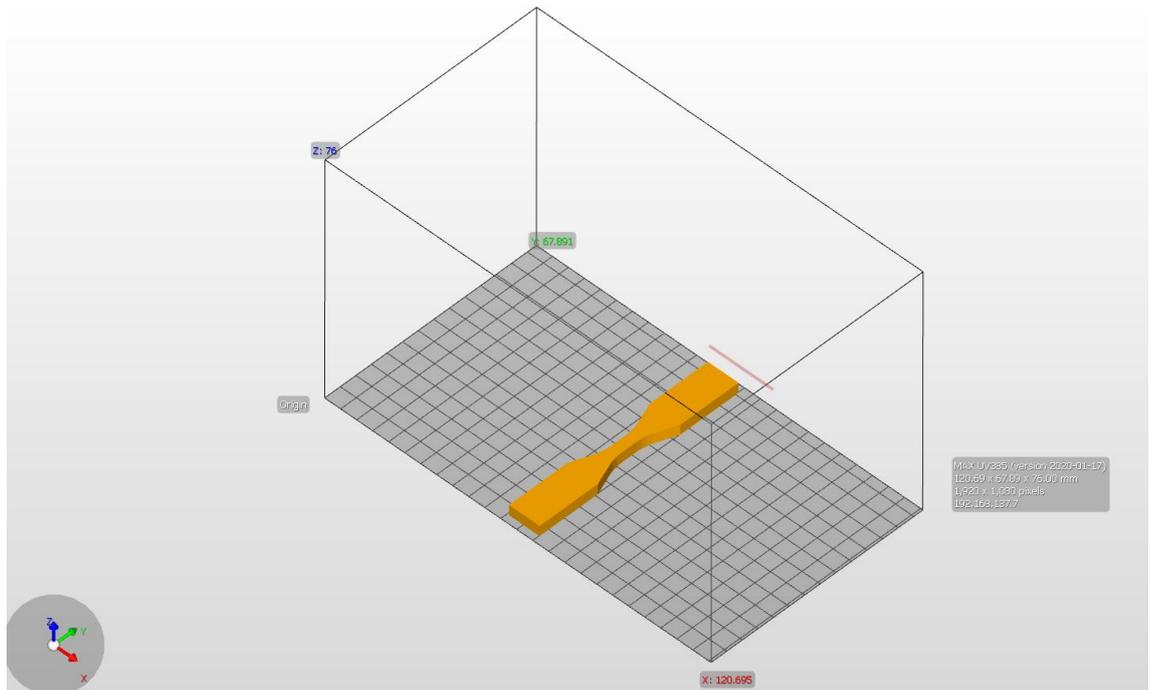


Figura 48: Modelo tridimensional de una probeta ASTM 5 en el software ASIGA Composer.

La pieza debe estar siempre en el interior del prisma rectangular que se ve en la figura, el cual tiene las mismas dimensiones que el baño.

- **Selección de los parámetros de impresión:** Una vez establecido el modelo de la pieza, deben elegirse bien los parámetros de impresión. Hay muchos parámetros diferentes que se pueden variar, y a continuación se nombran los más relevantes [48]. Comentar que todas las impresiones se realizaron a 30 °C.
 - **Espesor de capa:** Este parámetro indica el grosor que tienen las capas que forman la pieza. En el caso de las resinas comerciales el espesor utilizado fue de 0,05 mm. Comentar que, espesores menores, conllevan una mayor calidad en la pieza final; sin embargo, el tiempo que dura la impresión también es mayor. Por eso, debe buscarse un equilibrio entre calidad y tiempo.
 - **Tiempo de exposición por capa:** Concretamente, se diferencian el tiempo de exposición de la primera capa y el del resto de capas. El tiempo de exposición de la primera capa debe ser bastante alto. Esto es así, ya que esta primera capa será la que esté en contacto con la superficie metálica de la plataforma de impresión y la que soporte

toda la pieza. Por eso, es muy importante que se una bien, puesto que, de lo contrario, la pieza podría soltarse de la plataforma. El tiempo de exposición recomendado por los fabricantes para la primera capa es de 55 segundos para ambas resinas. Por otro lado, el tiempo de exposición recomendado por los propios fabricantes para el resto de capas es de 0,7 segundos en el caso de la resina B9Red y de 3,7 segundos en el caso de la resina DentaMODEL.

- **Intensidad de la luz:** La intensidad de la luz con la que se irradia puede llegar a los 20 mW/cm². Dependiendo del material y de su facilidad de reticulación, hará falta una mayor o menor intensidad. En el caso de las resinas comerciales la intensidad usada en todo momento fue la máxima, que además es la indicada por los fabricantes, es decir 20 mW/cm².

Comentar que todas las impresiones se realizaron a 30°C.

- **Retirada de la pieza y postcurado**

Tras el proceso de impresión, las piezas obtenidas se encuentran adheridas al soporte metálico, tal y como se ve en la Figura 49.



Figura 49: Pieza final adherida al soporte metálico.

Con ayuda de una cuchilla o una espátula, se separa la pieza final del soporte y, tras limpiarla con alcohol isopropílico para eliminar la resina restante, se

introduce en una cámara UV como la que se muestra en la Figura 50 para que termine de curar.



Figura 50: Cámara UV para el postcurado.

Este paso es importante, ya que tras el proceso de impresión siempre queda parte de material sin reticular por completo, que tiene que terminar de curarse en esta cámara de luz UV.

A continuación, en la Figura 51, se muestran algunas de las piezas obtenidas mediante la impresión 3D con resinas comerciales:

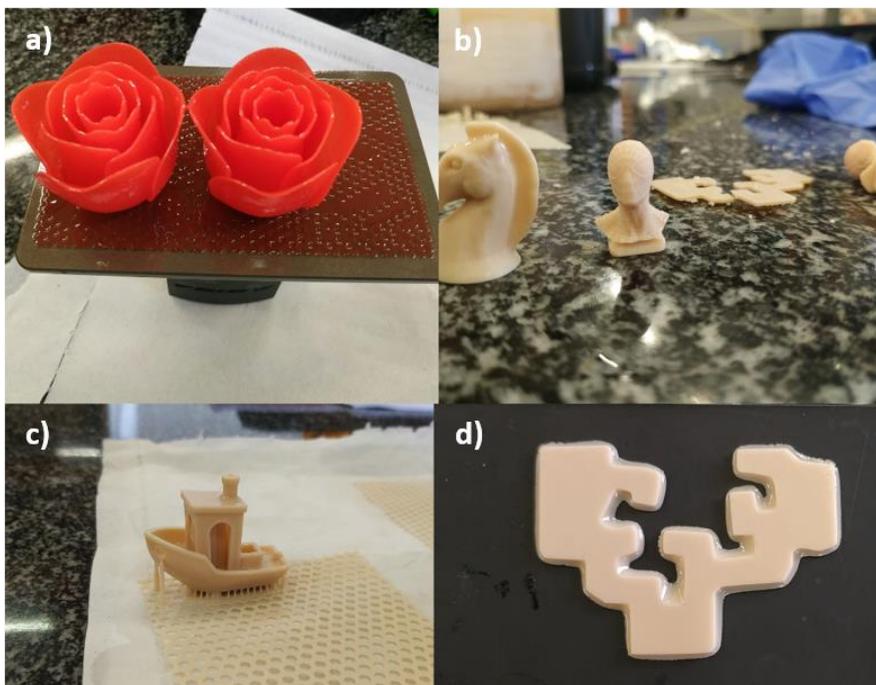


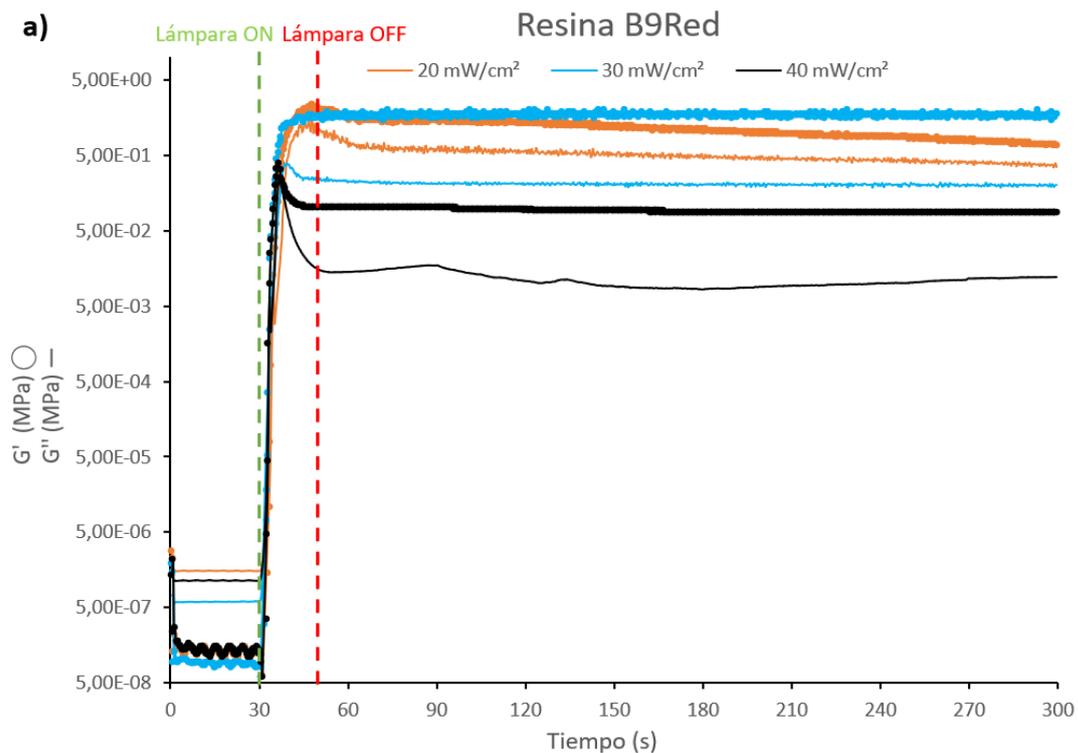
Figura 51: Resultados obtenidos a partir de la impresión de resinas comerciales a) Resina B9Red. b), c) y d) resina DentaMODEL.

Se puede observar que la calidad y el nivel de detalle de las piezas es muy buena, lo cual era de esperar al tratarse de resinas comerciales.

4.3 Fotocurado de resinas comerciales

4.3.1 Análisis fotorreológico

Se estudia la capacidad que tienen las resinas comerciales para formar redes tridimensionales tras irradiarlas con luz UV. Este estudio pretende buscar una relación entre los tiempos de exposición por capa óptimos recomendados por los fabricantes y el punto de gel de las resinas. Para ello, se realizan barridos de tiempo a diferentes intensidades de irradiación, todos ellos a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos para la resina B9Red se muestran en la Figura 52.



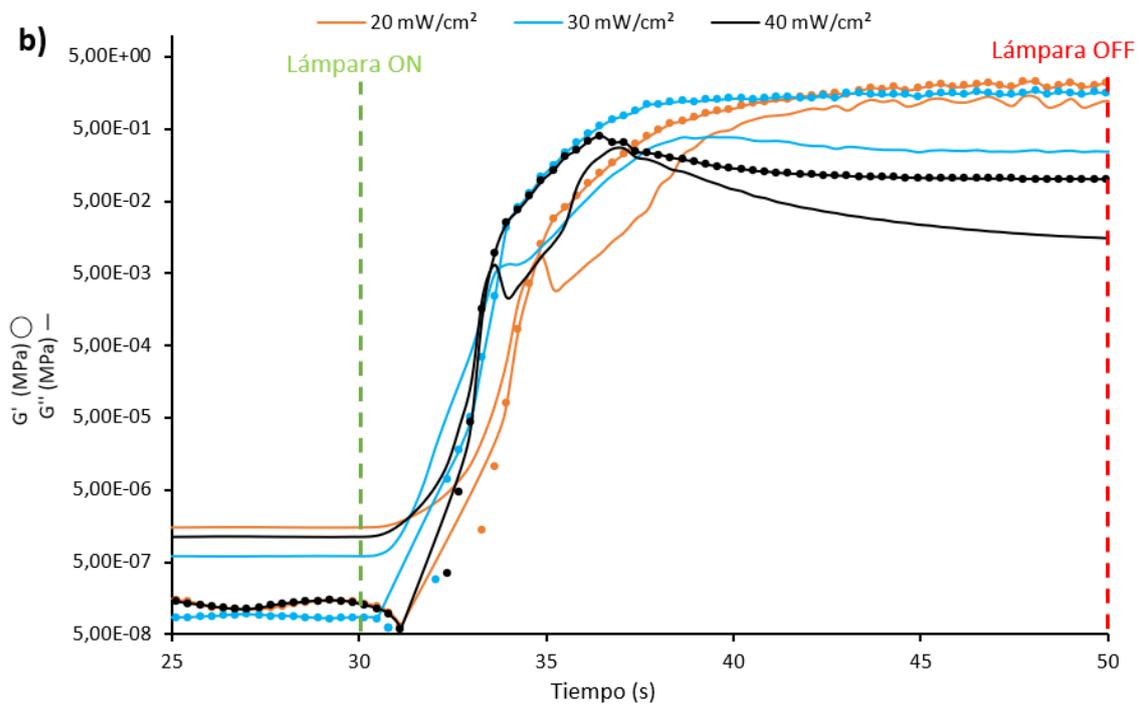


Figura 52: a) Comportamiento de reticulación de la resina comercial B9Red a diferentes intensidades de irradiación. b) Gráfico aumentado para apreciar mejor el punto de gel.

Los materiales, antes de ser irradiados, muestran un comportamiento predominantemente viscoso, caracterizado por tener un módulo de pérdidas mayor al módulo de almacenamiento ($G'' > G'$). En el momento en el que la lámpara se enciende, tanto G' como G'' comienzan a aumentar y se puede observar que, llegado un momento, se cruzan. De ese punto en adelante, el módulo de almacenamiento pasa a ser superior al de pérdidas ($G' > G''$), indicando la naturaleza entrecruzada del material formado. Este entrecruzamiento sucede a todas las intensidades utilizadas en el ensayo, y la cinética es muy rápida. Dependiendo de la intensidad de irradiación, el punto de cruce entre los módulos sucede antes o más tarde. En este caso, como la cinética es muy rápida, apenas hay diferencia. En la siguiente tabla, Tabla 3, se muestran los tiempos a los que se cruzan los módulos para cada valor de intensidad.

Tabla 3: Punto de gel de la resina B9Red a diferentes intensidades de irradiación.

Irradiación (mW/cm ²)	Punto de Gel (s)
20 mW/cm ²	3,92 s
30 mW/cm ²	2,98 s

40 mW/cm²	2,67 s
-----------------------------	---------------

Lo que se observa es que el punto de gel en los tres casos es prácticamente similar, lo cual indica que puede considerarse independiente de la intensidad de irradiación, al menos en las tres intensidades utilizadas en este trabajo.

A continuación, en la Figura 53 se muestran los resultados obtenidos con la resina DentaMODEL.

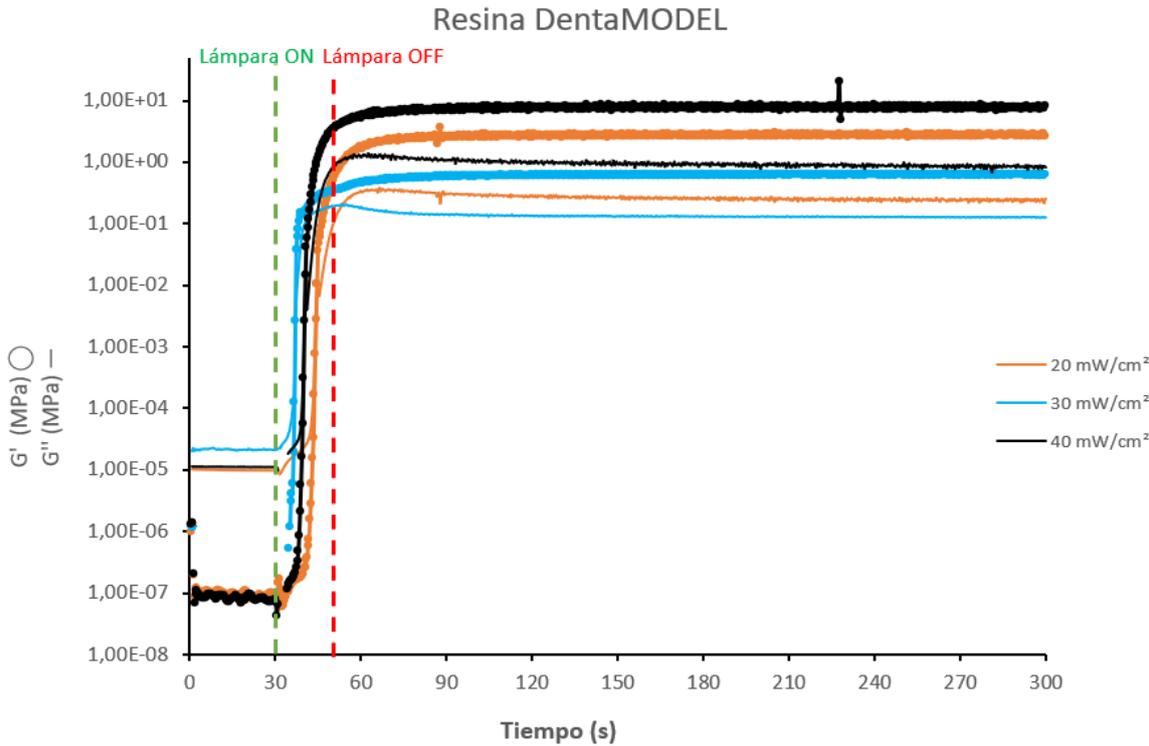


Figura 53: Comportamiento de reticulación de la resina comercial DentaMODEL a diferentes intensidades de irradiación.

Al igual que en el caso previo, los materiales, antes de ser irradiados, muestran un comportamiento predominantemente viscoso, pero tras la irradiación, el comportamiento pasa a ser predominantemente elástico, a causa del entrecruzamiento que se da. La cinética en este caso es algo más lenta que en el caso previo, y en la Tabla 4 se muestran los datos del punto de gel para cada valor de intensidad.

Tabla 4: Punto de gel de la resina DentaMODEL a diferentes intensidades de irradiación.

Irradiación (mW/cm²)	Punto de Gel (s)
--	-------------------------

20 mW/cm ²	14,63 s
30 mW/cm ²	10,47 s
40 mW/cm ²	7,16 s

En este caso, se observa que los tiempos de gel son superiores a los de la resina B9Red. Además, no están tan próximos entre sí como los del caso anterior, sino que están más espaciados, lo cual indica que es dependiente del valor de la intensidad a la que se irradia. Concretamente, el tiempo en el cual se cruzan los módulos G' y G'' es inversamente proporcional a la intensidad de la irradiación.

Tras comparar los resultados de ambas resinas, efectivamente se puede comprobar que hay una relación entre la cinética de curado y el tiempo de exposición por capa. Se ha observado que la cinética de la resina B9Red es muy rápida, por esa razón el tiempo de exposición por capa es tan solo de 0,7 segundos. Sin embargo, la resina DentaMODEL, tiene una cinética más lenta, lo cual explica que el tiempo de exposición por capa recomendado por los fabricantes sea de 3,7 segundos.

4.3.2 Foto DSC

Esta técnica resulta especialmente interesante para el estudio de las cinéticas de curado. Concretamente una de sus utilidades, y la que se ha utilizado en este trabajo, es para el cálculo de las conversiones. Para ello, se han realizado dos tipos de experimentos diferentes. El primer experimento consiste en una irradiación larga, de 5 minutos, para estudiar la cinética a largos tiempos de exposición. El segundo tipo de experimento, en cambio, pretende acercarse más a las condiciones de impresión, dando pulsos cortos de irradiación. Para ello, se realizan ciclos cortos en los que se irradia la muestra durante 3 s y posteriormente 10 s sin irradiar, así durante dos minutos.

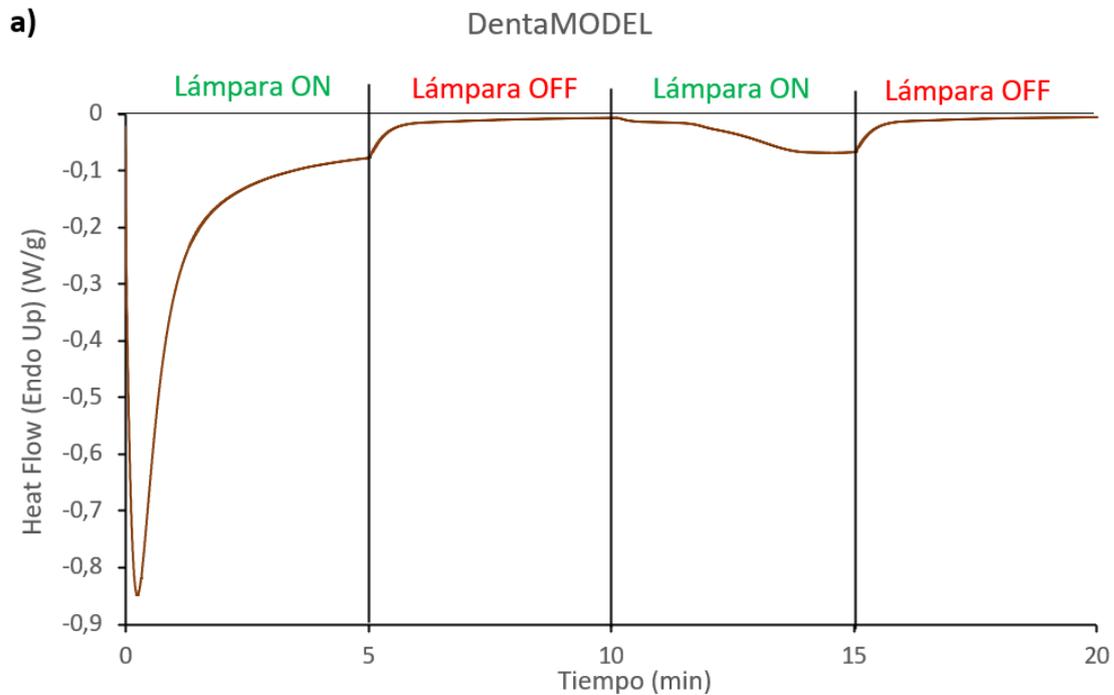
Para el cálculo de la conversión, en ambos experimentos se ha seguido el mismo procedimiento. La conversión se define como (Ecuación 3):

$$\text{Conversión} = \frac{\text{Integral}}{\Delta H_t} \times 100 \quad (3)$$

Donde el valor de la integral se obtiene experimentalmente y ΔH_t es la entalpía teórica en J/g. Para el cálculo de la entalpía teórica se utiliza la Ecuación 4.

$$\Delta H_t = \frac{\Delta H_r \times f}{M_w \text{ teórico}} \quad (4)$$

En esta ecuación ΔH_r es la entalpía de reacción (en J/g) que tiene un valor de 54700 J/mol para el grupo metacrilato [33]. La "f" hace referencia a la funcionalidad de la molécula y M_w teórico es el peso molecular del monómero. Comentar que, como la formulación de la resina B9Red es un secreto comercial, su peso molecular es desconocido y por tanto no se han podido realizar estos cálculos. A continuación, se muestran las curvas que representan cómo evoluciona el flujo de calor para cada tipo de experimento (Figura 54).



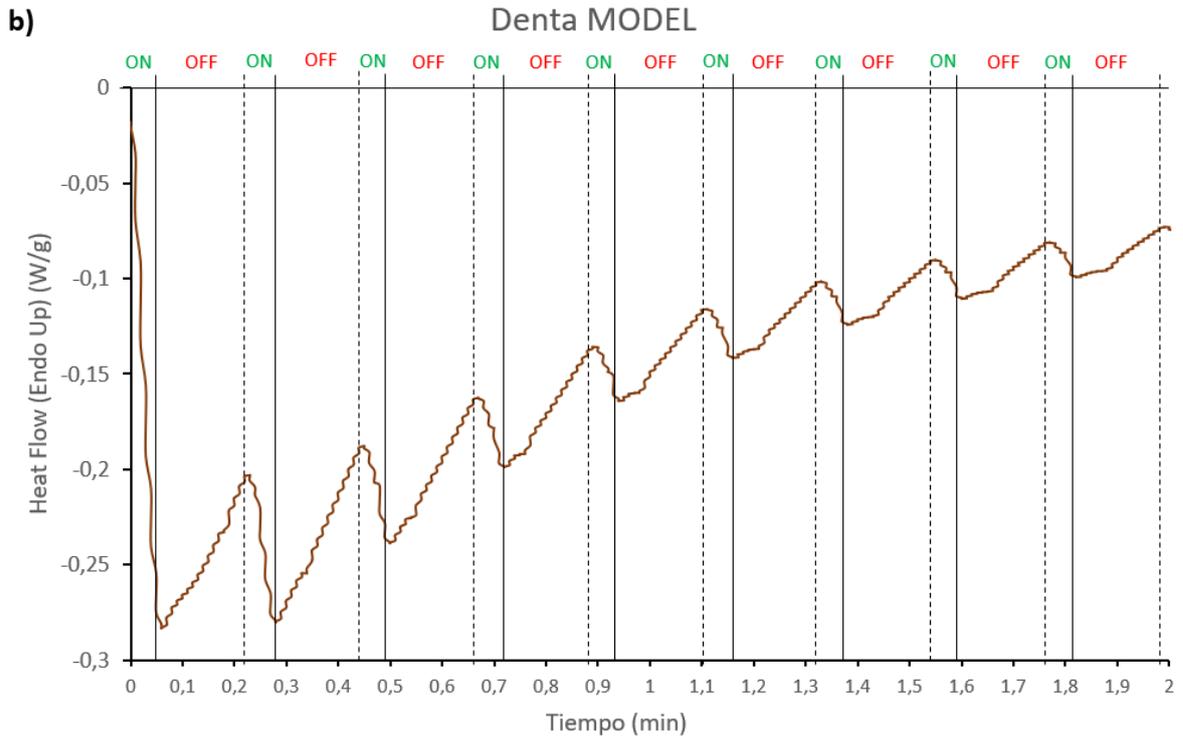
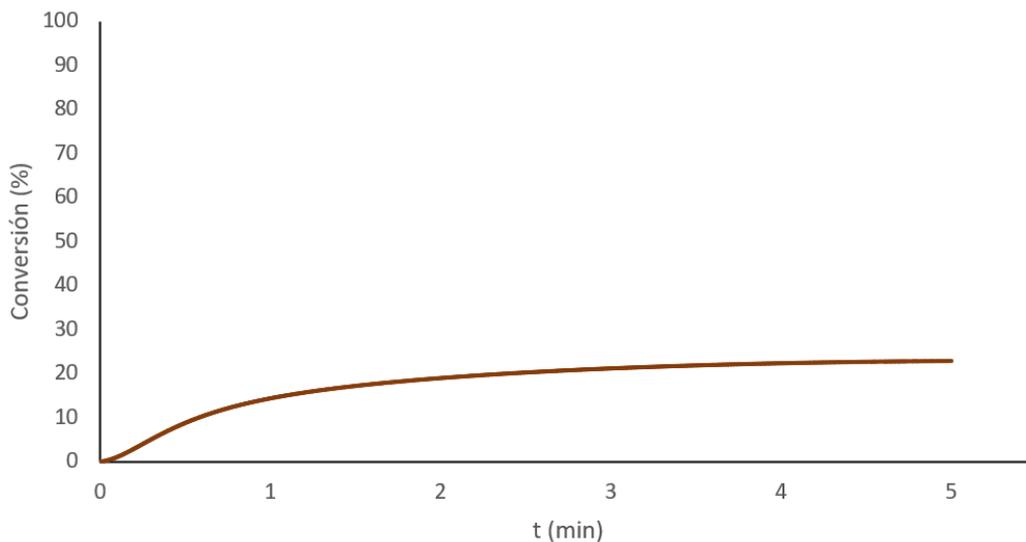


Figura 54: Evolución del flujo de calor para: a) experimento de ciclos largos y b) experimento de ciclos cortos de la resina comercial Denta MODEL.

En la Figura 54, se ve que al abrir la lámpara aparece un pico exotérmico iniciado por la luz. Esto tiene sentido ya que al abrir la lámpara comienza la reacción radicalaria que da lugar a la reticulación. Como en esta reacción se libera calor, se observan picos exotérmicos. Mediante la integración de dichos picos se obtiene el área, que es ΔH_{Total} . Dividiendo el valor obtenido en la integral entre la entalpía teórica y multiplicando por 100, se obtiene el valor de la conversión en cada momento. Si se representa esa conversión frente al tiempo, se obtienen curvas como las que se muestran en la Figura 55 .

a) Ciclo largo de irradiación de la resina DentaMODEL



b) Ciclos cortos de irradiación de la resina DentaMODEL

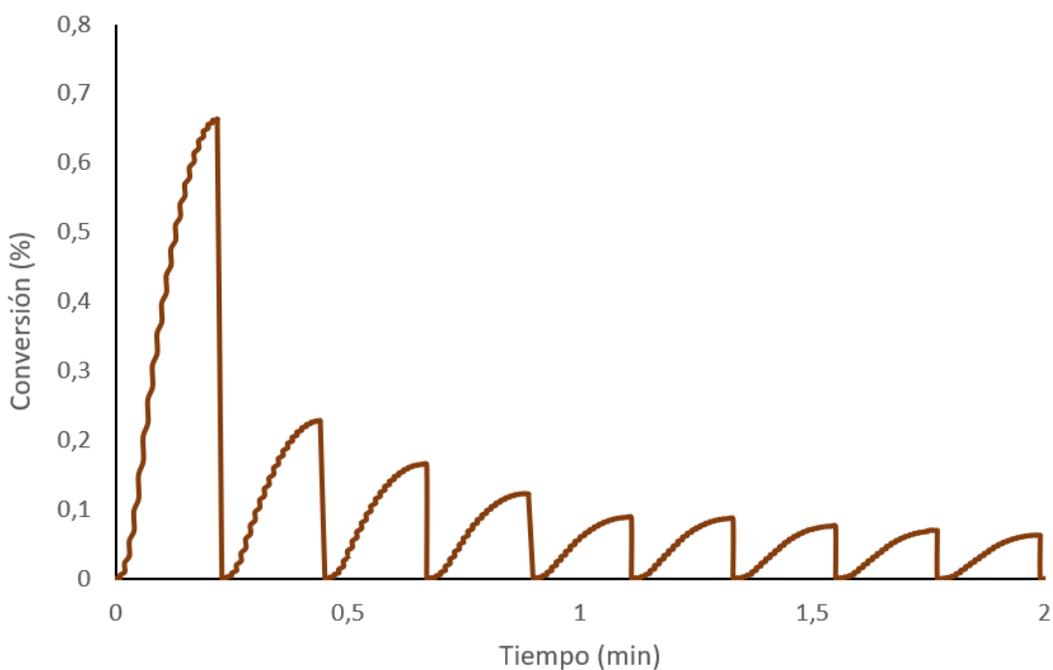


Figura 55: a) Curva de conversión del ciclo de 5 minutos para la resina DentaMODEL b) Curvas de conversión de los ciclos de 3s para la resina DentaMODEL.

En la Figura a) se observa que, tras 5 minutos de irradiación, se obtiene una conversión del 22,90%. No es una conversión demasiado alta para tratarse de una resina comercial. Una explicación para esto podría ser que, al desconocer gran parte de la composición de la resina, no se hayan tenido en cuenta ciertos compuestos a la hora del cálculo de la entalpía teórica y que ello dé como resultado una conversión

menor de la real. Se trata de una resina opaca y, por tanto, contiene cargas que no se han tenido en cuenta en el cálculo de la entalpía teórica.

Por otro lado, en la Figura b), se observa que en cada ciclo de irradiación sucede una pequeña conversión. Además, al apagar la lámpara, cae a 0 muy rápido, lo cual indica que la reacción se detiene con rapidez una vez se deja de irradiar. Esto tiene importancia ya que, en el proceso de impresión, si la reacción no se detuviera al parar la irradiación, podrían generarse defectos en la pieza final. También, resulta interesante observar que el tamaño del primer pico es superior a los demás. Esto es importante, ya que indica que el material sufre una mayor reticulación en la primera irradiación, pero que sigue reticulando en las posteriores. Relacionando esto con el proceso de impresión, indica que, al formar una capa, gran parte del material reticula en una primera irradiación, pero que posteriormente, a medida que se van formando otras capas, sigue reticulando. La conversión acumulada tras todos los pequeños ciclos es del 1,51%.

4.4 Caracterización de las resinas comerciales curadas

En este apartado se tratan las diversas técnicas de caracterización realizadas a los materiales una vez curados, es decir, tras la impresión. Esto tiene una enorme importancia ya que permite conocer los cambios que se dan en la estructura del material en el proceso de impresión, y a su vez permite explicar los cambios en las propiedades del mismo. Concretamente, se han realizado ensayos de tracción y medidas Dinamo termomecánicas (DMTA).

4.4.1 Ensayos de tracción

Para conocer las propiedades mecánicas de las resinas comerciales, se han realizado ensayos de tracción. Para ello, previamente se han impreso probetas de tracción ASTM 5 como las que se muestran en la Figura 56.

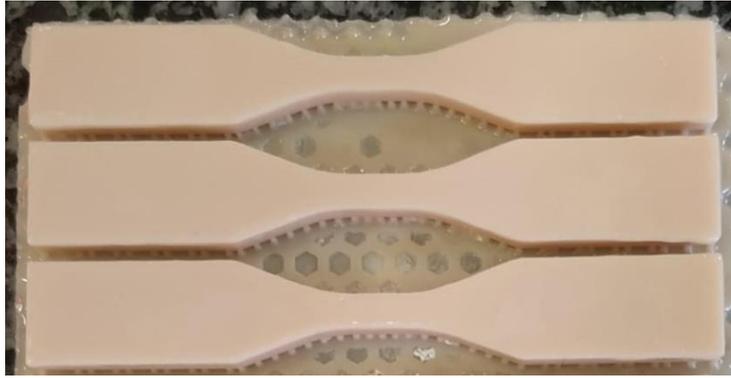


Figura 56: Probetas de tracción ASTM 5 impresas con la resina comercial DentaMODEL.

Estas probetas fueron ensayadas en la máquina universal de ensayos mecánicos Instron 5569 a una velocidad de 10 mm/min, obteniéndose curvas como las que se muestran en la Figura 57.

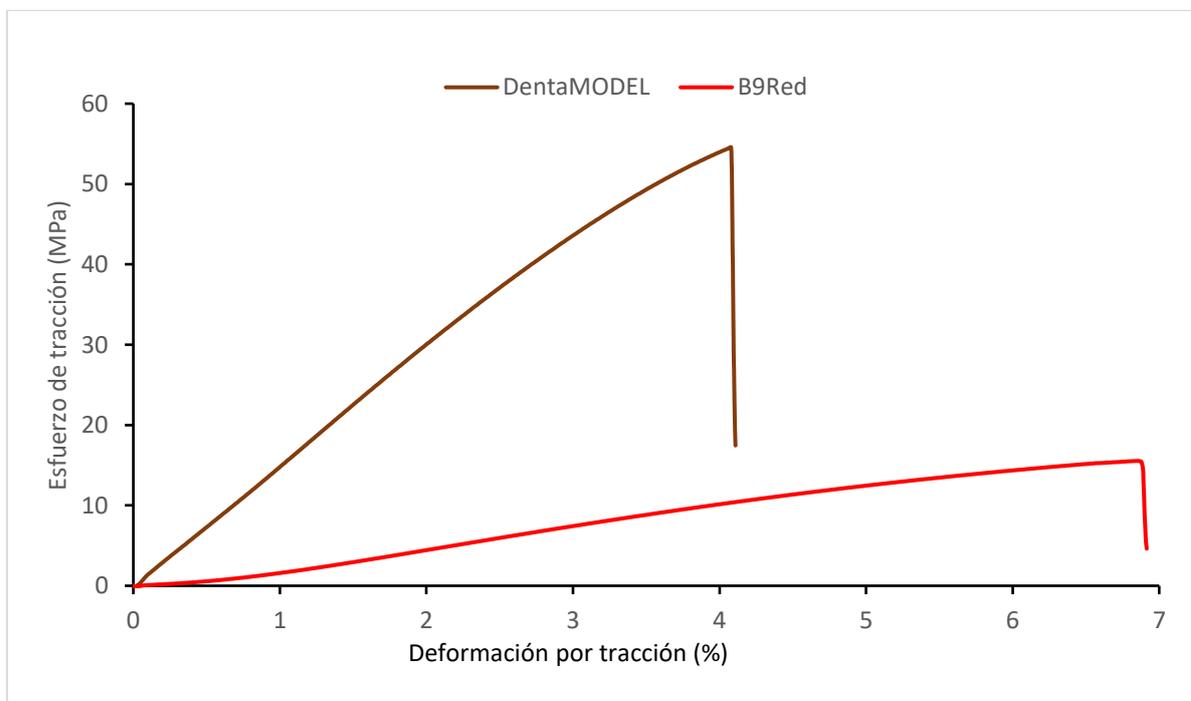


Figura 57: Curva de tensión deformación de las resinas comerciales.

Se aprecia que la pendiente de la recta correspondiente a la deformación elástica, es decir, el módulo elástico, es mayor en el caso de la resina DentaMODEL. El módulo elástico de esta resina es de 1540 MPa y en cambio el de la resina B9Red es de 302 MPa. Como el módulo elástico es un parámetro de diseño que es indicativo de la rigidez de un material, se puede afirmar que la resina DentaMODEL es más rígida que la B9Red.

Por otro lado, atendiendo al valor máximo de la curva, es decir, la resistencia a la tracción, se observa que es superior en el caso de la resina DentaMODEL, cuya resistencia a la tracción es de 54,6 MPa, frente a los 15,4 MPa de la resina B9Red.

Además, en ambos casos, se observa que la rotura sucede antes de sufrir una deformación plástica y los valores de deformación a rotura son bajos, indicando que se trata de materiales frágiles.

4.4.2 DMTA

La medida de la T_g de las piezas impresas se realizó mediante DMTA, y se calculó en términos del máximo de $\tan \delta$ ($\tan \delta = E''/E'$). A continuación, se muestra en la Figura 58 el termograma de DMTA de las dos resinas comerciales. Comentar que las probetas rectangulares utilizadas en este ensayo se imprimieron en las condiciones especificadas en el apartado 4.2.2.

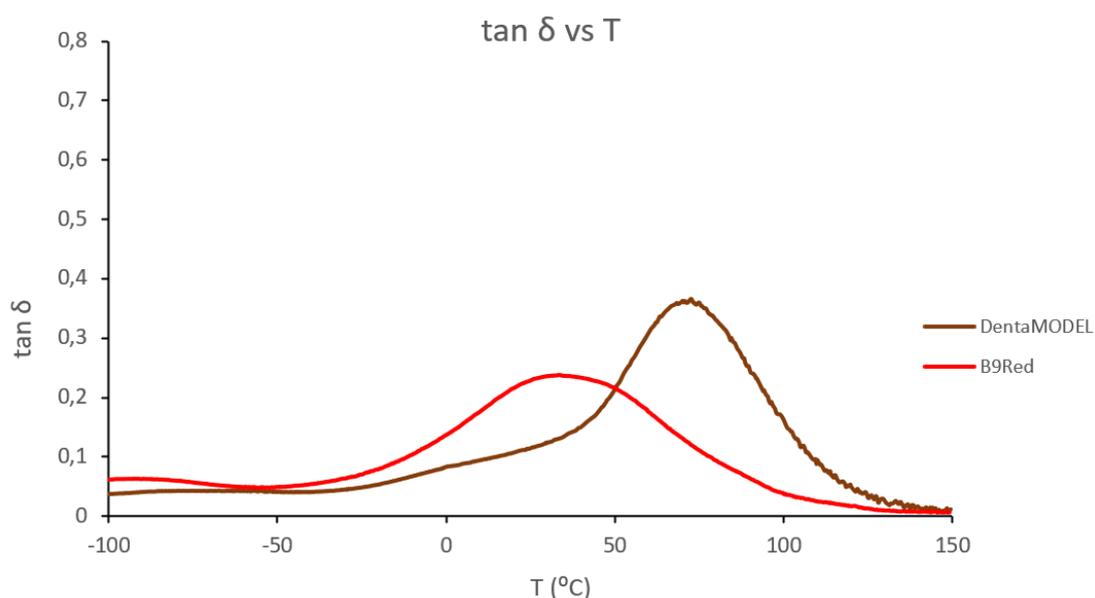


Figura 58: Termograma de DMTA de las resinas comerciales (tan delta).

Determinando la temperatura de transición vítrea como el máximo de tan delta, se observa que la T_g de la resina DentaMODEL es de 73 °C y la de la resina B9Red es de 35 °C. Comparando estas T_g con las de los materiales sin curar obtenidos mediante DSC, que se muestran en el apartado 4.1.3, se observa que en ambos casos la T_g es mayor tras el proceso de curado. Esto tiene sentido, ya que la temperatura de transición vítrea está relacionada con la movilidad molecular. Cuanto mayor movilidad, mayor será el volumen libre del sistema y menor la T_g . El proceso de curado implica una reducción de la movilidad de las cadenas y, consecuentemente, un aumento de la T_g . Es por ese motivo por el cual la T_g de la resina DentaMODEL pasa

de -55°C a 73°C y la de la B9Red pasa de -59 °C a 35 °C tras el curado. Además, como a temperatura ambiente se encuentran por debajo de su T_g , son materiales rígidos.

5 Impresión de las nuevas resinas sintetizadas

Este apartado del trabajo se centra en el proceso de impresión de los poliuretanos sintetizados. Una vez se han conocido los parámetros más importantes que gobiernan la impresión de la mano de las resinas comerciales, y se han sintetizado nuevos materiales, se procede a su impresión. Para ello, primero de todo se realizan estudios fotorreológicos para ver la capacidad que tienen estos materiales para formar redes tridimensionales tras irradiarlos con luz UV. Posteriormente se muestran los pasos seguidos para su impresión. Por último, se caracterizan los materiales obtenidos tras la impresión.

5.1 Fotocurado de los poliuretanos sintetizados

Los estudios fotorreológicos han demostrado ser de enorme importancia en el estudio de la capacidad que tienen los materiales para formar redes tridimensionales tras irradiarlos con luz UV [49]. El estudio fotorreológico de las resinas comerciales ha confirmado la existencia de una relación entre el punto de gel y el tiempo de exposición por capa. Por tanto, en el caso de los PU sintetizados, al no conocer las condiciones óptimas de tiempo de exposición por capa, resulta de especial interés el análisis fotorreológico. Este análisis se ha llevado a cabo realizando barridos de tiempo a diferentes intensidades de irradiación, para los PU de diferente PM, todos ellos a temperatura ambiente. Para ello, antes de nada, se han preparado las muestras siguiendo varios pasos para la adición del fotoiniciador (DMPA).

5.1.1 Análisis fotorreológico

Para poder llevar a cabo una polimerización radicalaria es indispensable el uso de un iniciador. Hay varios mecanismos de iniciación; no obstante, en este trabajo, al estar trabajando con una impresora que funciona con luz UV, el mecanismo de interés es el de una fotoiniciación, y para ello es necesaria la adición de un fotoiniciador, en este caso DMPA. En la Figura 59 se muestra el mecanismo mediante el cual se forman los radicales a partir del DMPA.

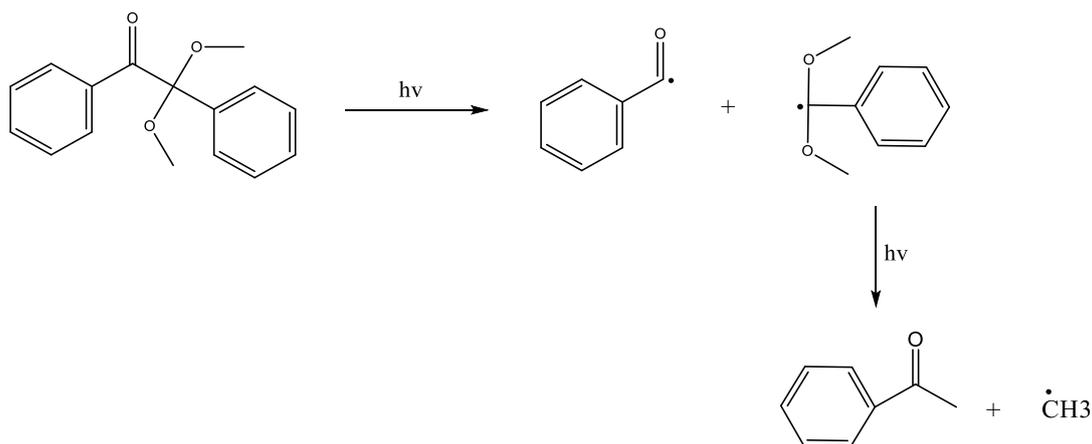


Figura 59: Mecanismo de generación de radicales a partir de la irradiación de 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA) [50].

Al tratarse de muestras con una viscosidad considerable, la adición directa del fotoiniciador no es viable, ya que no se disuelve. Es por este motivo por el cual se ha desarrollado un proceso para conseguir que se disuelva (Figura 60).



Figura 60: Proceso seguido para la disolución del fotoiniciador en los poliuretanos sintetizados.

Se mezcla el poliuretano con acetona, lo cual permite la disolución del DMPA. Posteriormente, el bajo punto de ebullición de la acetona permite su fácil eliminación con una pistola de aire, de modo que se obtiene el poliuretano con el DMPA disuelto, y con una muy pequeña o nula cantidad de compuestos orgánicos volátiles.

Una vez se ha preparado la muestra se procede a las medidas. En la Figura 61 se muestran los resultados obtenidos para el PU sintetizado con PPG de 1000 g/mol.

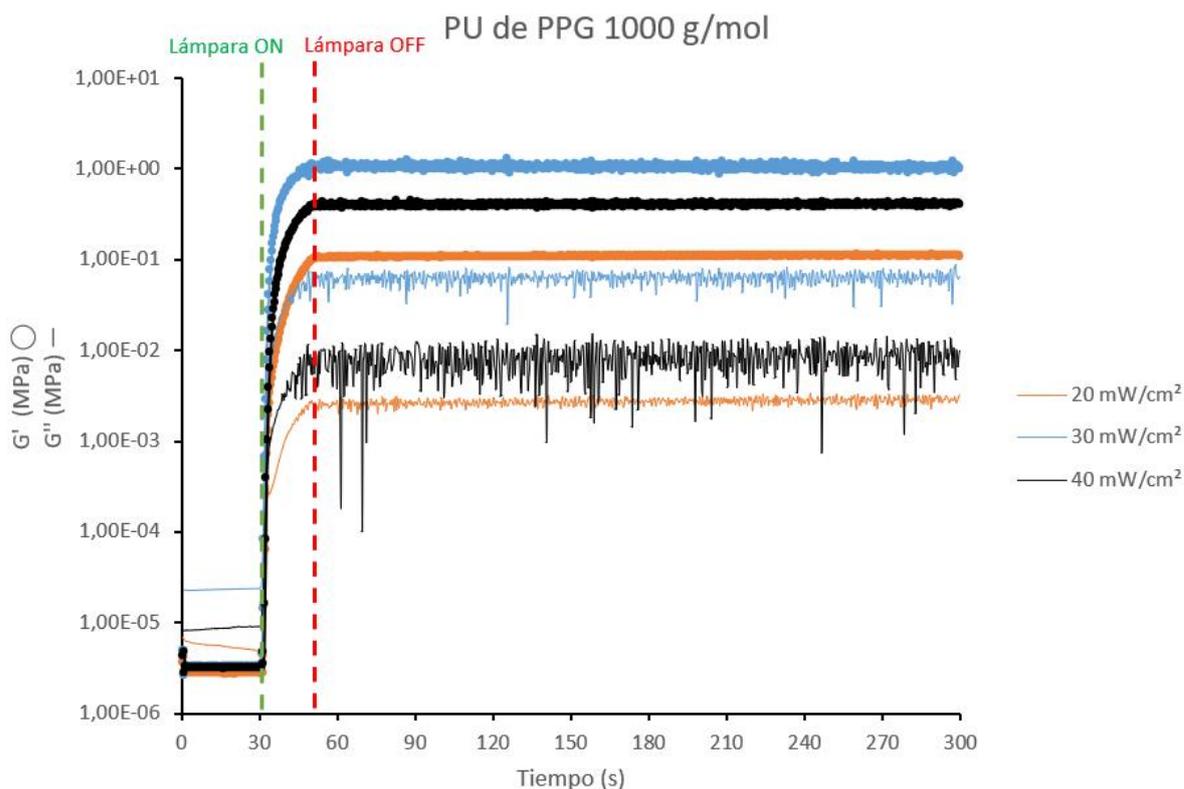


Figura 61: Comportamiento de reticulación del poliuretano de PPG 1000 g/mol a diferentes intensidades de irradiación.

Antes de encender la lámpara, el comportamiento de los poliuretanos es predominantemente viscoso ($G'' > G'$). Sin embargo, en el momento en el que la lámpara se enciende, los módulos comienzan a aumentar y, llegado un momento, se cruzan. De ese punto en adelante, ($G' > G''$), a causa de la naturaleza entrecruzada del material formado. Este entrecruzamiento sucede a todas las intensidades utilizadas en el ensayo, y la cinética es muy rápida. En la Tabla 5, se muestran los tiempos a los que se cruzan los módulos para cada valor de intensidad.

Tabla 5: Punto de gel del PU de PPG 1000 g/mol a diferentes intensidades de irradiación.

Irradiación (mW/cm ²)	Punto de Gel (s)
20 mW/cm ²	2,62 s
30 mW/cm ²	1,90 s
40 mW/cm ²	2,47 s

Como se observa, en este caso la cinética es tan rápida que apenas hay diferencia entre los resultados obtenidos para las diferentes intensidades. Además, el punto de gel es independiente de la intensidad de irradiación, al menos en las tres intensidades utilizadas en este trabajo. Llama mucho la atención que los tiempos en los que se da el punto de gel son muy similares a los de las resinas comerciales.

A continuación, en la Figura 62 se muestran los resultados obtenidos en este mismo ensayo para el PU sintetizado con PPG de 2000 g/mol.

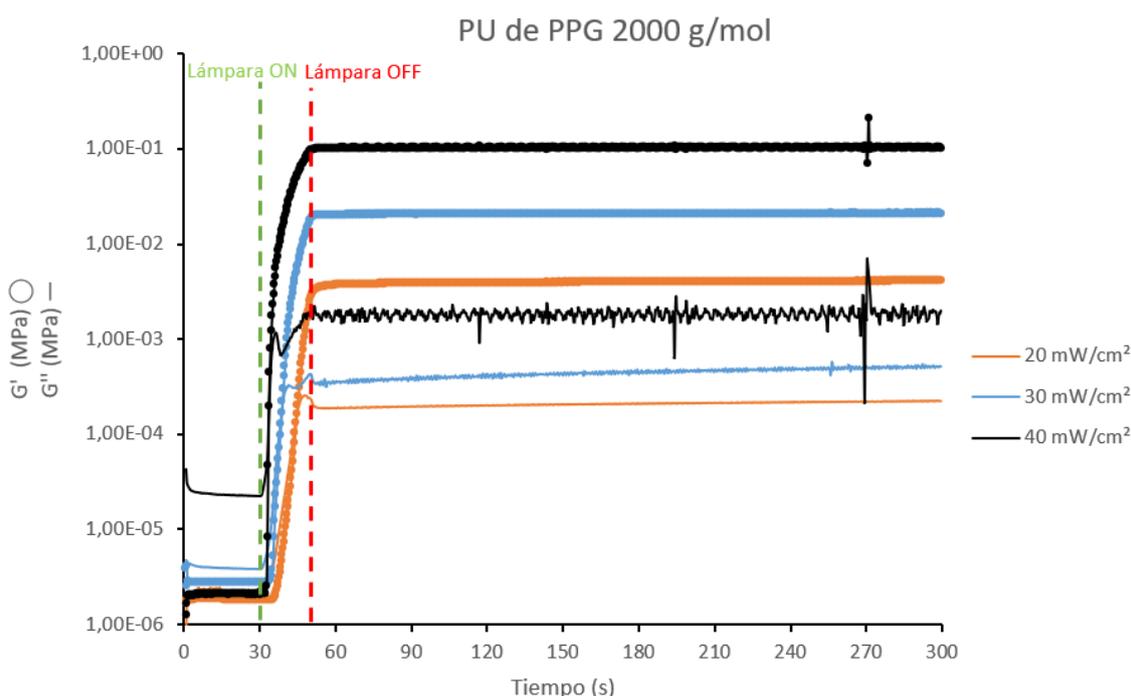


Figura 62: Comportamiento de reticulación del poliuretano de PPG 2000 g/mol a diferentes intensidades de irradiación.

Al igual que en el caso previo, los materiales antes de encender la lámpara muestran un comportamiento predominantemente viscoso, pero tras la irradiación, el comportamiento pasa a ser predominantemente elástico, debido al entrecruzamiento que se da. En la Tabla 6 se muestran los datos del punto de gel para cada valor de intensidad.

Tabla 6: Punto de gel del PU de PPG 2000 g/mol a diferentes intensidades de irradiación.

Irradiación (mW/cm ²)	Punto de Gel (s)
20 mW/cm ²	14,55 s

30 mW/cm ²	8,84 s
40 mW/cm ²	3,64 s

Se observa una dependencia del punto de gel con la intensidad de irradiación. Para una intensidad de irradiación de 20 mW/cm² el punto de gel se da a los 14 s; sin embargo, cuando la intensidad es de 40 mW/cm², el punto de gel pasa a darse a los 3 s. Es decir, que un cambio relativamente pequeño en la intensidad, tiene un gran efecto en el punto de gel. Por otro lado, la cinética en este caso es notablemente más lenta que en el caso previo y eso puede ser debido a que, en este poliuretano, hay una menor cantidad de dobles enlaces que en el previo, lo cual hace que la reacción de curado suceda más lentamente.

Se siguió el mismo procedimiento para el PU de PPG 4000 g/mol, sin embargo, debido a que la cantidad de dobles enlaces en el material es muy baja (Figura 26), no se logra el curado. Para solucionar este problema se le añade triacrilato de pentaeritritol al poliuretano ya sintetizado. Se trata de un monómero trifuncional que brinda un aporte extra de dobles enlaces al material, aumentando la concentración local de los mismos, y favoreciendo así su polimerización radicalaria [51]. La estructura del triacrilato en cuestión se muestra en la Figura 63.

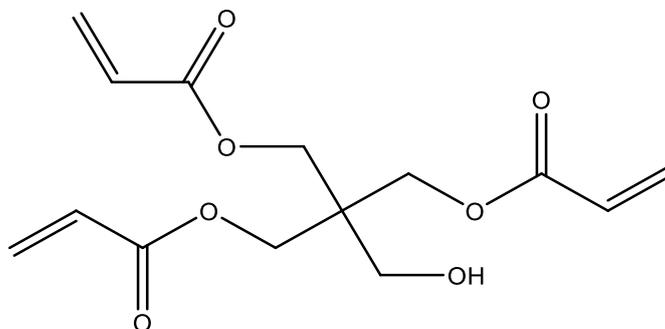


Figura 63: Estructura del triacrilato de pentaeritritol utilizado para aumentar la cantidad de dobles enlaces en el PU de PPG 4000 g/mol.

Como se observa, se trata de un monómero trifuncional, ya que cuenta con tres dobles enlaces, y por esta razón actúa como agente de entrecruzamiento durante el curado del poliuretano sintetizado. Para añadirlo, primero se disuelve el DMPA siguiendo exactamente el mismo procedimiento que para los demás poliuretanos y, posteriormente, se añade un 4% (en peso) del triacrilato.

Los resultados obtenidos para el PU sintetizado con PPG de 4000 g/mol tras añadirle el triacrilato se muestran en la Figura 64.

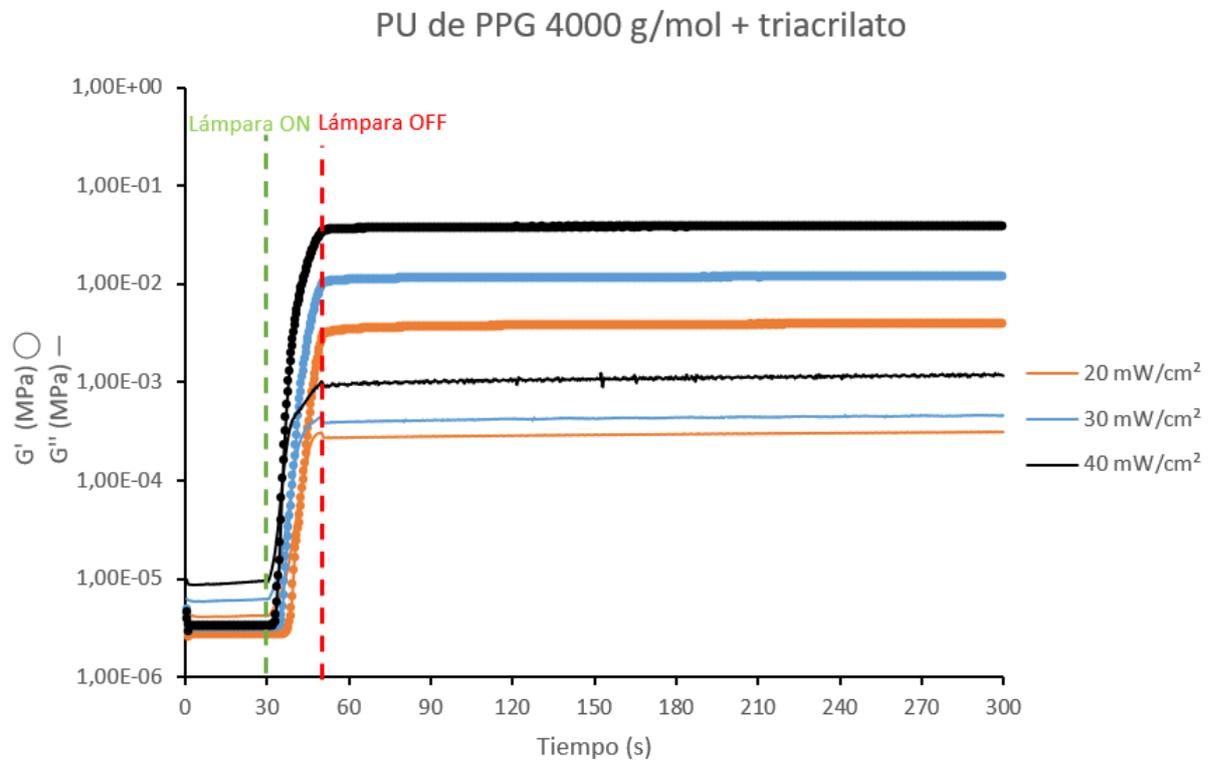


Figura 64: Comportamiento de reticulación del poliuretano de PPG 4000 g/mol con triacrilato a diferentes intensidades de irradiación.

Se observa que con la adición del triacrilato a la mezcla se logra la reticulación. Al igual que en los casos previos, los poliuretanos muestran un comportamiento predominantemente viscoso antes de encender la lámpara y predominantemente elástico tras la irradiación, debido al entrecruzamiento que se da. El entrecruzamiento se produce en todas las intensidades utilizadas. En la Tabla 7 se detallan los valores del punto de gel para cada intensidad.

Tabla 7: Punto de gel del PU de PPG 4000 g/mol con triacrilato a diferentes intensidades de irradiación.

Irradiación (mW/cm^2)	Punto de Gel (s)
20	13,29 s
30	9,35 s
40	5,77 s

La adición del triacrilato posibilita el curado, y se observa una dependencia del punto de gel con la intensidad de irradiación. La cinética no es tan rápida como para el PU de PPG 1000 g/mol, no obstante, para haber añadido tan solo un 4% de triacrilato es aceptable, sobre todo si se tiene en cuenta que sin el triacrilato el curado no se producía.

5.1.2 Foto DSC

Al igual que en el caso de las resinas comerciales, se han realizado los mismos dos experimentos. El primero, para estudiar la cinética a largos tiempos de exposición, y el segundo, para estudiar la cinética a tiempos cortos de reacción, acercándose más a las condiciones de impresión.

El cálculo de la conversión se realiza del mismo modo que con las resinas comerciales; sin embargo, en el PU de PPG 4000 g/mol debe tenerse en cuenta la adición del triacrilato a la hora de realizar los cálculos de la entalpía teórica, tal y como se muestra en la Ecuación 5.

$$\Delta H_t = \frac{\Delta H_r \times f}{M_w \text{ teórico}} = \frac{54700 \text{ J/mol} \times 2}{4704,56 \text{ g/mol}} \times 0,96 + \frac{54700 \text{ J/mol} \times 3}{298,29 \text{ g/mol}} \times 0,04 = 44,33 \text{ J/g} \quad (5)$$

Para el cálculo de la entalpía teórica, deben sumarse las entalpías teóricas del triacrilato y del PU multiplicadas por sus respectivas fracciones. También debe tenerse en cuenta que la funcionalidad del triacrilato es 3. Una vez aclarado esto, en la Figura 65 se muestran de forma comparativa los resultados obtenidos para cada poliuretano en ambos experimentos.

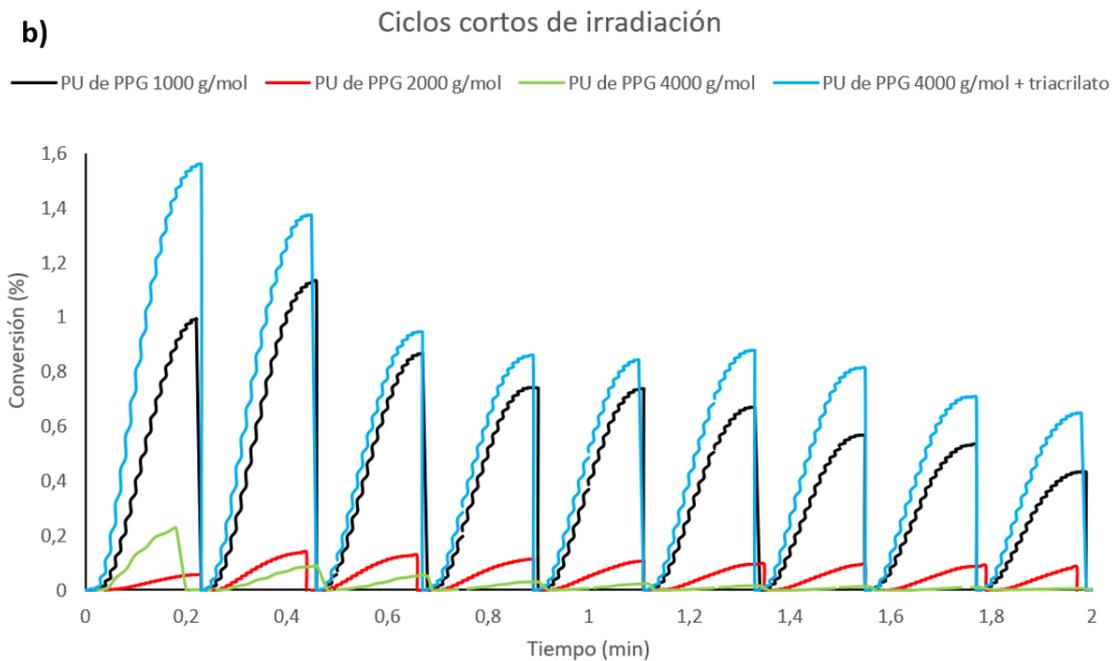
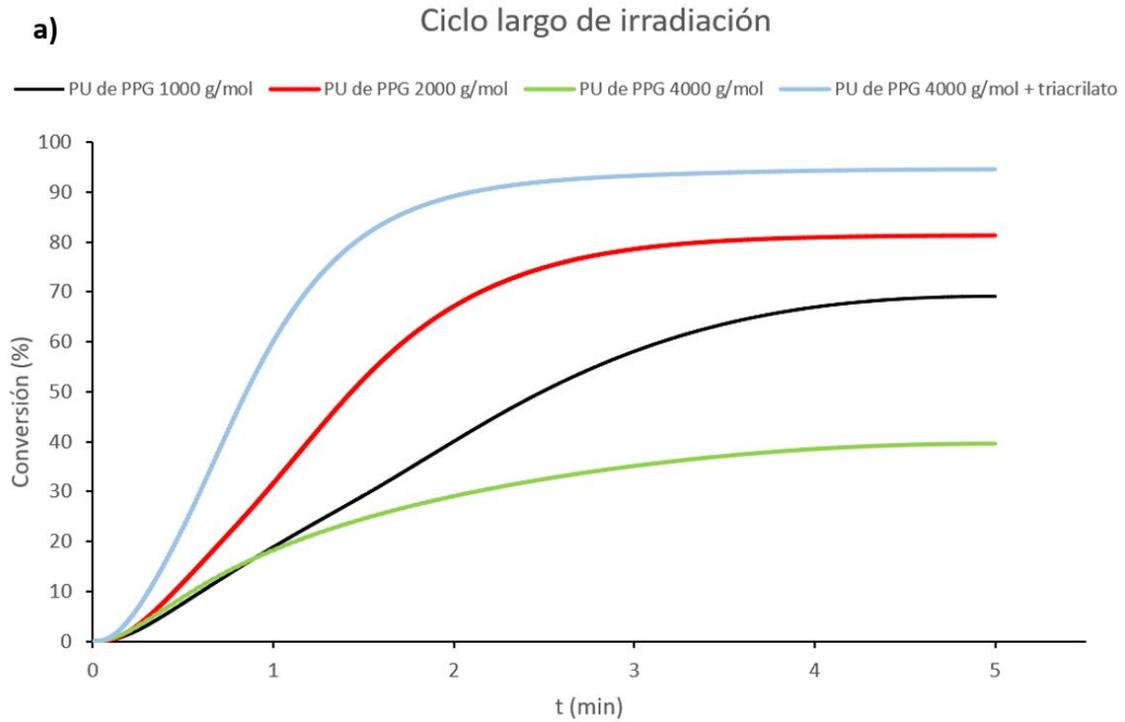


Figura 65: a) Curva de conversión del ciclo de 5 minutos para los distintos poliuretanos b) Curvas de conversión de los ciclos de 3 s para los distintos poliuretanos.

Para visualizar mejor los valores de conversión final, en la Tabla 8 se muestra la conversión lograda tras el ciclo largo y la conversión acumulada tras los ciclos cortos, obtenida por la suma de las conversiones de cada ciclo.

Tabla 8: Conversiones obtenidas para cada poliuretano en los dos tipos experimentos.

	PU de PPG de 1000 g/mol	PU de PPG de 2000 g/mol	PU de PPG de 4000 g/mol	PU de PPG de 4000 g/mol + triacrilato
Ciclo largo (Conversión %)	69,1 %	81,3 %	39,56 %	94,5 %
Ciclos cortos (Conversión %)	6,3 %	0,9%	0,436%	8,6%

A primera vista, parece no haber una concordancia entre ambos experimentos. En el experimento de los ciclos cortos, el PU de PPG de 1000 g/mol muestra una conversión superior, y a medida que el peso molecular aumenta, la conversión disminuye. Sin embargo, en el experimento del ciclo largo, se observa que el PU de PPG 2000 g/mol da una conversión mayor que el de PPG 1000 g/mol. Una posible hipótesis para explicar esto se basa en la baja viscosidad del PU de PPG 2000 g/mol (Figura 37). En la Figura 66 se trata de mostrar esquemáticamente esta hipótesis.

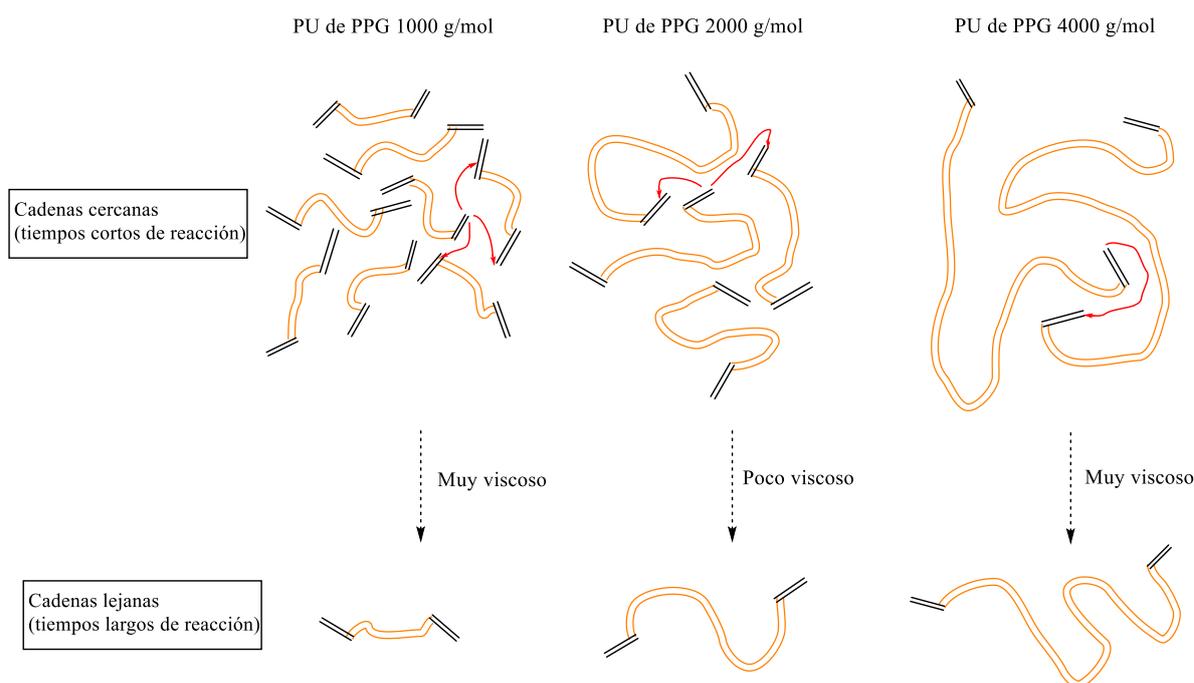


Figura 66: Representación del efecto de la viscosidad en la conversión.

Lo que se observa es que, a tiempos cortos de reacción, el PU de PPG 1000 g/mol tiene una gran concentración local de dobles enlaces, lo cual hace que, a tiempos cortos, la conversión sea rápida. Sin embargo, a medida que la reacción avanza, la elevada viscosidad del medio impide que la cadena pueda seguir reaccionando con tanta

facilidad con las cadenas que se encuentran más alejadas en el medio de reacción, deteniendo así la conversión.

Para el PU de PPG 2000 g/mol se observa que en el experimento de los ciclos cortos (tiempos cortos de reacción), la conversión es muy baja, debido a que la concentración local de dobles enlaces es baja. Por el contrario, a medida que la reacción avanza, como su viscosidad es menor, no tiene tanto impedimento para seguir reaccionando con cadenas alejadas en el medio de reacción, y eso hace que, en el experimento del ciclo largo, dé una conversión mayor.

Por último, en el caso del PU de PPG de 4000 g/mol, la concentración local de grupos funcionales es muy baja, lo cual explica que la conversión en el experimento de los ciclos cortos sea tan baja. Además, como su viscosidad es elevada, a tiempos largos de reacción tendrá un gran impedimento para reaccionar con cadenas alejadas en el medio, dando también valores de viscosidad bajos en el experimento del ciclo largo. Sin embargo, se observa que cuando se añade el triacrilato a la formulación de este PU, la conversión pasa a ser la más alta en ambos experimentos. Esto se debe a que el triacrilato que se añade actúa como agente de reticulación, favoreciendo enormemente el curado del material.

5.2 Proceso de impresión de los poliuretanos sintetizados

Después de todo el proceso de síntesis y de la puesta a punto de la impresora, en este apartado se busca la aplicación final de los materiales sintetizados: su impresión 3D. Para ello, primero deben prepararse las muestras añadiéndoles el fotoiniciador siguiendo el proceso descrito en el apartado 5.1.1 y, posteriormente, deben buscarse las condiciones de impresión adecuadas para cada PU sintetizado.

Pese a haber un enorme número de parámetros de impresión, los más importantes para la optimización de la pieza son los siguientes: el espesor de capa, el tiempo de exposición de la primera capa, el tiempo de exposición del resto de capas y la intensidad de la luz [48].

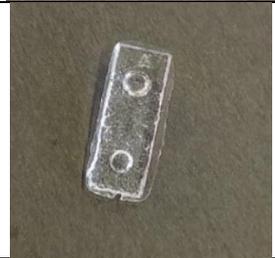
Para estudiar bien cómo afectan estos parámetros en el resultado final, se imprime una pieza con una geometría compleja y grandes detalles, que permita valorar si el resultado es adecuado (Figura 67).



Figura 67: Diseño tridimensional de geometría compleja utilizado para valorar la calidad de las piezas impresas.

En la Tabla 9 se muestran las condiciones utilizadas y los resultados que se han obtenido tras la impresión de cada poliuretano.

Tabla 9: Condiciones y resultados obtenidos en la impresión de cada poliuretano.

	Tiempo de irradiación de la primera capa (s)	Tiempo de irradiación del resto de capas (s)	Espesor de capa	Intensidad de irradiación	Foto del resultado
PU de PPG 1000 g/mol	55 s	1,7 s	0,075 mm	20 mW/cm ²	
	55 s	1,7 s	0,055 mm	20 mW/cm ²	
PU de PPG 2000 g/mol	55 s	3,7 s	0,055 mm	20 mW/cm ²	
PU de PPG 4000 g/mol + triacrilato	55 s	3,7 s	0,055 mm	20 mW/cm ²	

Como se observa, todos los poliuretanos se han conseguido imprimir. Para asegurar que la pieza se una bien al soporte, en todos los casos se utiliza un tiempo de exposición de 55 s para la primera capa; además, se utiliza una intensidad de 20 mW/cm². En cuanto a los demás parámetros, para el PU de PPG 1000 g/mol, en un primer intento se probó a imprimir con un espesor de capa de 0,075 mm y un tiempo de irradiación por capa de 1,7 s, pero como se puede observar en la Tabla 9, los resultados no fueron nada buenos. Visto eso, se optó por reducir el espesor de las capas a 0,055 mm y los resultados obtenidos fueron mucho mejores. Las condiciones utilizadas para los poliuretanos de PPG de 2000 y 4000 g/mol fueron las mismas, a excepción del tiempo de irradiación por capa, el cual fue algo superior, de acuerdo con los resultados obtenidos en los ensayos fotorreológicos(5.1.1). Como se observa, las piezas obtenidas también muestran un gran detalle.

En la Figura 68 se muestran algunas piezas obtenidas mediante la impresión de los poliuretanos.

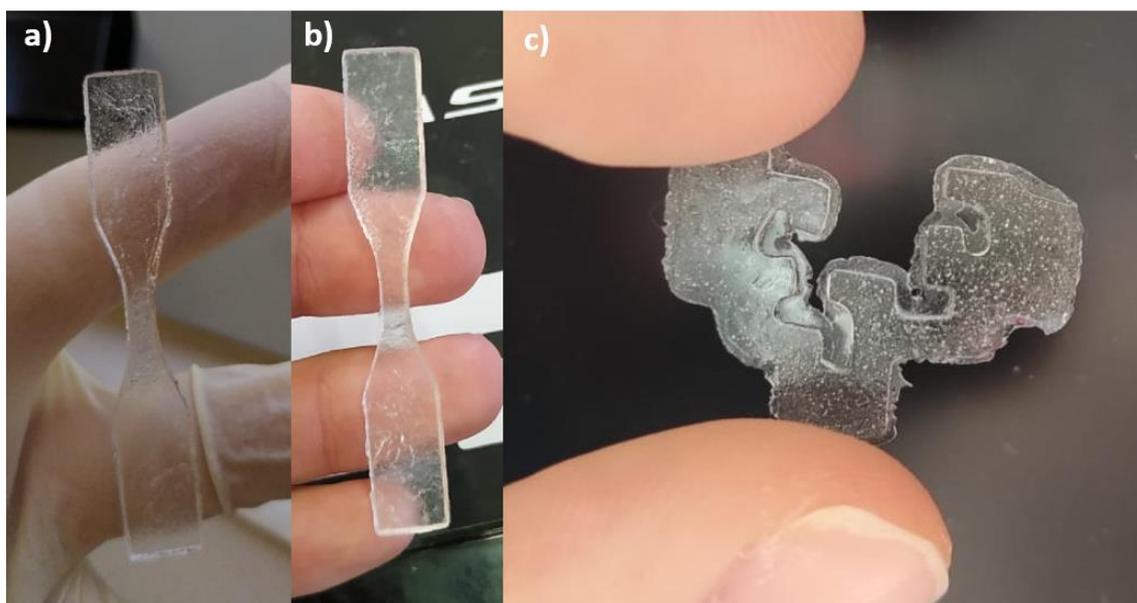


Figura 68: a) Probeta de tracción ASTM 5 impresa con el PU de PPG 1000 g/mol b) Probeta de tracción ASTM 5 impresa con el PU de PPG 2000 g/mol c) Logo de la UPV impreso con el PU de PPG de 1000 g/mol.

Como se puede apreciar, la calidad y el detalle de las piezas impresas con los poliuretanos sintetizados, es buena.

5.3 Caracterización de los poliuretanos sintetizados tras su curado

5.3.1 Contenido de gel

Esta medida se realiza con el objetivo de conocer el porcentaje de material que reticula en el proceso de impresión. En el proceso de curado, se forma un enlace covalente y las cadenas pasan de estar unidas físicamente (enmarañamientos) a estar unidas químicamente. Las cadenas que se unen químicamente formando la red, dan lugar a un material termoestable y, por tanto, insoluble. En cambio, las cadenas que quedan sin unir pueden ser disueltas con un disolvente adecuado. Así, si se deja el material en un disolvente, las cadenas que no formen parte de la red se disolverán, quedando solo la parte que ha formado la red. De esta manera, pesando el material antes y después de dejarlo en el disolvente, se podrá conocer el porcentaje del mismo que ha reticulado. Tras realizar ensayos de solubilidad se concluyó que el disolvente más adecuado en este caso es el THF. En la Figura 69 se muestran esquemáticamente los pasos seguidos.

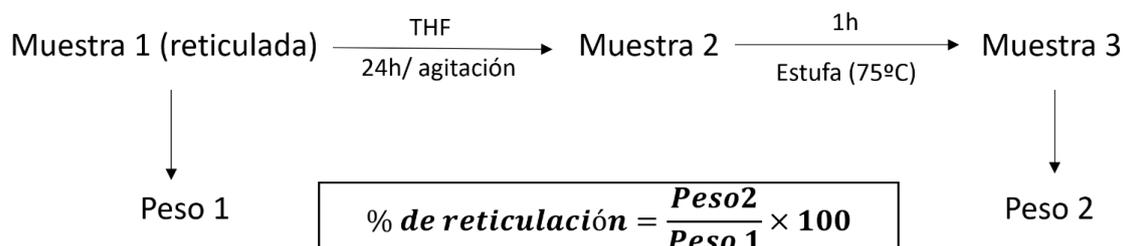


Figura 69: Pasos seguidos para el cálculo del contenido en gel.

Estas medidas se realizaron tres veces para cada poliuretano y, tras calcular el promedio de las tres medidas, en la Tabla 10 se muestran los porcentajes de reticulación obtenidos para cada poliuretano, con sus respectivas desviaciones estándar.

Tabla 10: Porcentaje de reticulación de cada poliuretano tras la impresión.

PU	% de reticulación
PU de PPG 1000 g/mol	80,2 ± 1,7%
PU de PPG 2000 g/mol	78,8 ± 3,3%

PU de PPG 4000 g/mol (con triacrilato)	84,2 ± 1,0%
--	-------------

Los resultados obtenidos no difieren demasiado entre un poliuretano y otro. El PU de PPG 4000 g/mol con el triacrilato es el que tiene un mayor porcentaje de reticulación, y eso es debido al aporte de puntos de entrecruzamiento que ofrece el triacrilato. Por otro lado, no hay diferencias significativas entre el PU de PPG 1000 y 2000 g/mol lo cual indica que en ambos casos el porcentaje de material que reticula es similar.

5.3.2 Ensayos de tracción

Para conocer las propiedades mecánicas de las resinas comerciales, se han realizado ensayos de tracción. Para ello, previamente se han impreso probetas de tracción ASTM 5 como las que se muestran en la Figura 68, y posteriormente se ha procedido a su ensayo.

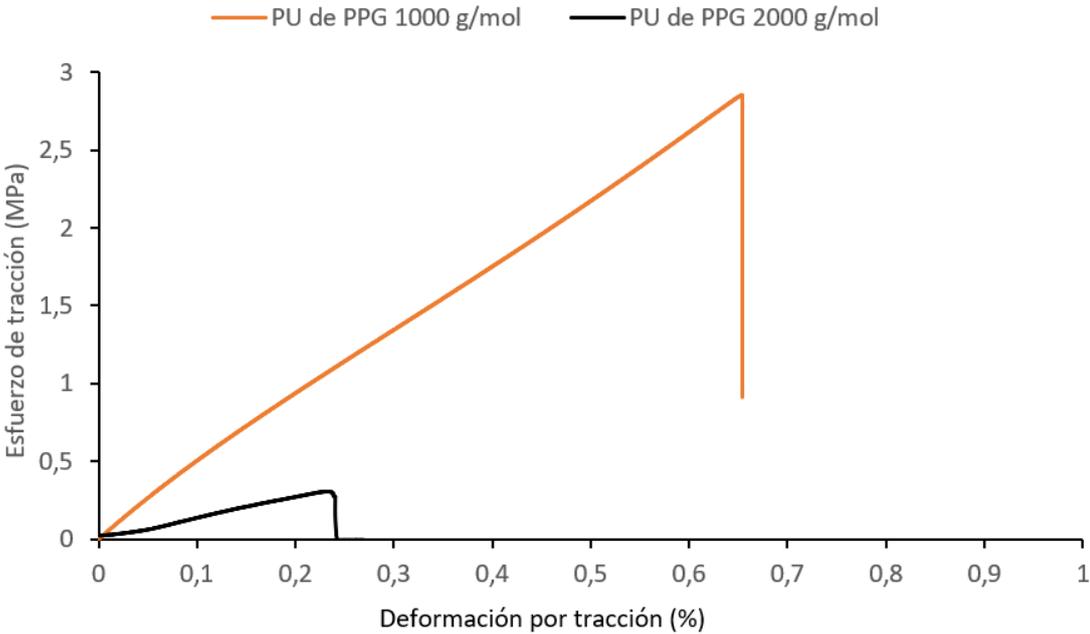


Figura 70: Curva de tensión deformación de los PU de 1000 y 2000 g/mol.

En la Figura 70 se aprecia que la pendiente de la recta correspondiente a la deformación elástica, es decir, el módulo elástico, es mayor en el PU de PPG de 1000 g/mol. El módulo elástico de este PU es de 5,22 MPa y en cambio el del PU de PPG de 2000 g/mol es de 1,58 MPa. Por tanto, se puede afirmar que la rigidez es algo mayor

en el PU de PPG de 1000 g/mol, aunque en los dos casos la rigidez es extremadamente baja.

Por otro lado, atendiendo al valor máximo de la curva, es decir, la resistencia a la tracción, se observa que es superior en el caso del PU de PPG de 1000 g/mol.

Además, en ambos casos se observa que la rotura sucede antes de sufrir una deformación plástica y los valores de deformación a rotura son bajos, indicando que se trata de materiales frágiles.

5.3.3 DMTA

Las medidas para el cálculo de la temperatura de transición vítrea de los poliuretanos tras su impresión se realizaron mediante DMTA y, del mismo modo que con las resinas comerciales, se calculó en términos del máximo de $\tan \delta$ ($\tan \delta = E''/E'$). A continuación, se muestra en la Figura 71 el termograma de DMTA de los poliuretanos de diferente peso molecular.

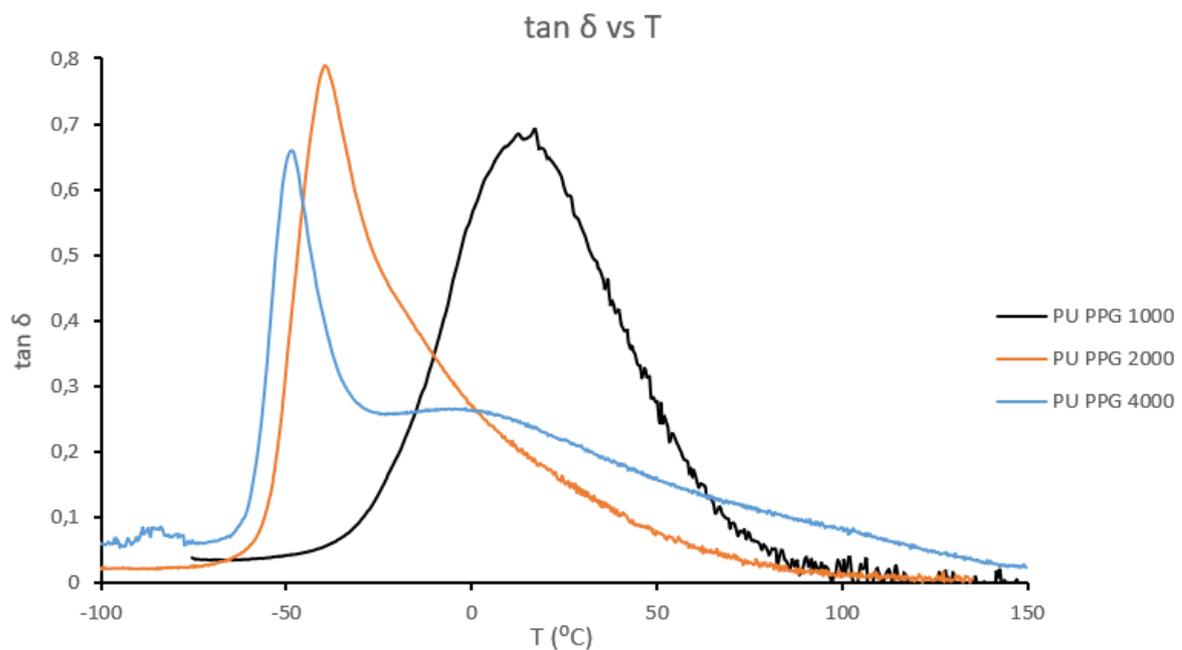


Figura 71: Termograma de DMTA de los diferentes poliuretanos sintetizados ($\tan \delta$).

Observando el valor de la temperatura en el máximo de dichas curvas, se obtiene la T_g de los tres de poliuretanos tras el curado (Tabla 11).

Tabla 11: Valor de la T_g de cada PU tras su curado.

Material	T_g (°C)
PU de PPG 1000 g/mol	15 °C
PU de PPG 2000 g/mol	-40 °C
PU de PPG 4000 g/mol (con triacrilato)	-48 °C

Se puede observar claramente que, a temperatura ambiente, los tres tipos de poliuretanos se encuentran por encima de su T_g , lo cual explica el hecho de que sean materiales muy flexibles y poco rígidos. La T_g varía significativamente de un poliuretano a otro, y eso puede ser debido a que la consistencia de las redes tridimensionales formadas en el curado es muy diferente para cada poliuretano. Para entenderlo mejor, conviene visualizar lo que pasa en el proceso de reticulación (Figura 72).

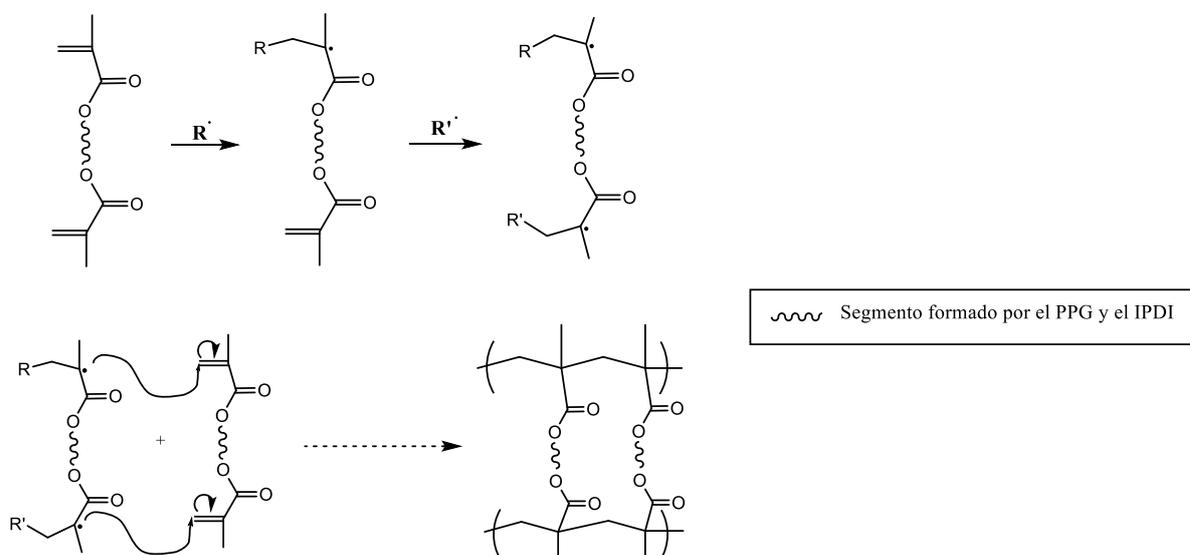


Figura 72: Mecanismo mediante el cual se forma la red entrecruzada durante la polimerización radicalaria que se da en la impresión.

Como se observa, el hecho de que la macromolécula contenga dos dobles enlaces posibilita su reticulación. Cuanto más largo sea el segmento formado por el PPG, más grandes serán los retículos de la red formada y, por tanto, la consistencia será menor. En la siguiente figura se representan esquemáticamente las estructuras de las redes obtenidas para cada poliuretano tras el curado (Figura 73).

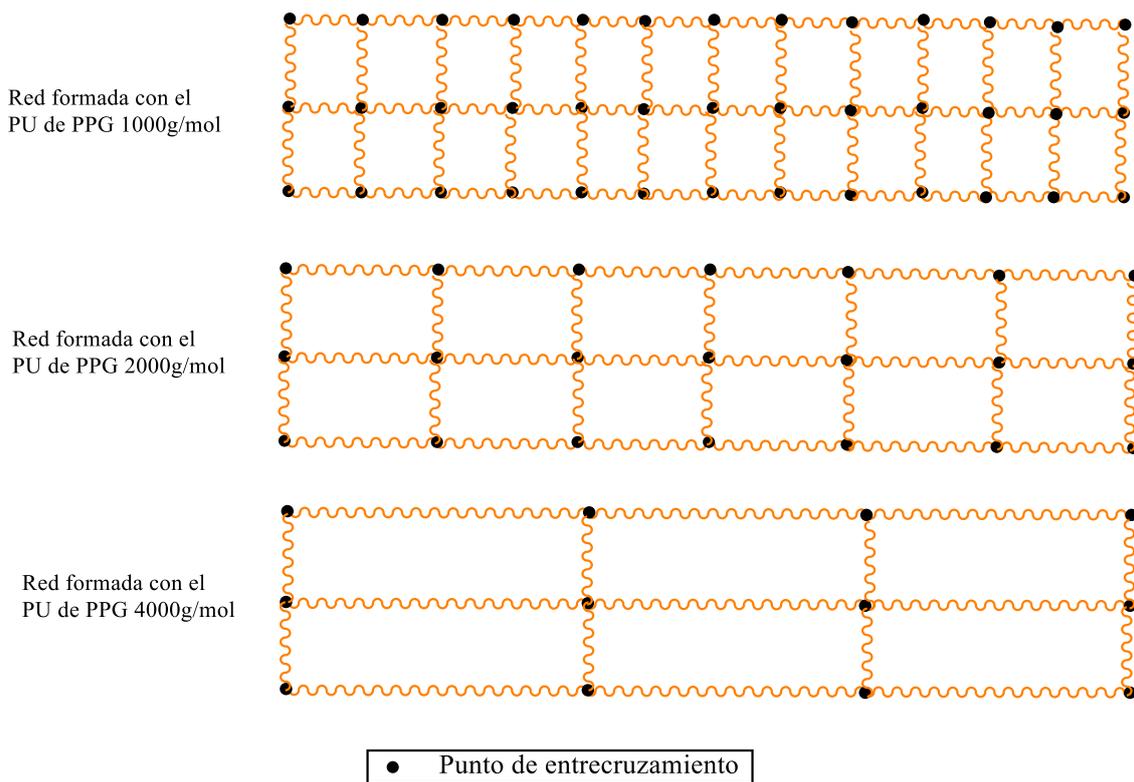


Figura 73: Estructura de las redes formadas con cada poliuretano tras la reticulación.

Se puede apreciar que cuanto mayor es el peso molecular del PPG, la frecuencia de los puntos en los que sucede la reticulación será menor, dando como resultado una red que no cuenta con la suficiente consistencia como para aumentar la T_g y dar un material estable. Sabiendo esto, los resultados obtenidos cobran mucho sentido, ya que se observa un aumento de la T_g a medida que disminuye el PM del PPG.

Algo que llama la atención, es que el PU sintetizado con PPG de 4000 g/mol tiene una T_g menor tras el curado que la que tenía antes de ser curado (observada mediante DSC en el apartado 3.4.3). A priori, esto parece sorprendente, teniendo en cuenta que el proceso de curado genera una estructura más rígida, reduciendo así de la movilidad de las cadenas y aumentando la T_g . No obstante, debe tenerse en cuenta que los poliuretanos son sistemas que se separan en fases. Así, al tener un sistema miscible, la T_g resultante está entre medias de las T_g correspondientes a los dos segmentos; sin embargo, cuando el sistema se separa en fases, cada fase actúa independientemente con una T_g propia, más cercana a los correspondientes homopolímeros.

6 Conclusiones

Conclusiones generales

Los diferentes estudios y análisis realizados a lo largo de este trabajo han permitido desarrollar nuevos materiales para su impresión por fotopolimerización en tanque. Paralelamente, dichos estudios realizados han permitido llegar a las siguientes conclusiones generales:

- Gracias a la flexibilidad de la síntesis, los poliuretanos han demostrado ser materiales con potenciales aplicaciones en el campo de la impresión 3D por fotopolimerización en tanque. Así, el uso de diferentes pesos moleculares del segmento flexible o la incorporación de grupos acrílicos modifican el comportamiento de estas resinas en esta tecnología.
- Los parámetros de impresión más importantes que deben controlarse para que la impresión se dé de forma correcta son: el tiempo de exposición de la primera capa, el tiempo de exposición del resto de capas, la intensidad de irradiación y el espesor de capa.
- El número de dobles enlaces por unidad de masa presentes en el polímero debe ser grande para asegurar la formación de una red tridimensional lo suficientemente consistente como para aumentar la T_g y dar lugar a un material estable tras su impresión. Además, se ha confirmado que la adición de un agente de entrecruzamiento puede ayudar a la formación de redes más consistentes y, por tanto, permitir la impresión de ciertos materiales.
- Las medidas fotorreológicas y los estudios realizados mediante Foto-DSC resultan de gran utilidad para la comprensión de la cinética de curado. Las medidas fotorreológicas han confirmado que, tras una irradiación con luz UV, los materiales analizados pasaban de tener un comportamiento predominantemente viscoso a un comportamiento predominantemente elástico, confirmando que se da una reacción de reticulación. Los tiempos de gel obtenidos en los barridos de tiempo han permitido escoger los tiempos de exposición por capa adecuados para la impresión de cada material. Por otro lado, el Foto-DSC ha sido de gran utilidad para comprender cómo se comportan los materiales estudiados en función del tiempo y las veces que

son irradiados, permitiendo así aproximar ese comportamiento al comportamiento que tienen durante la impresión.

- Las medidas de flujo han confirmado que hay un efecto de la temperatura en la viscosidad, y los cálculos realizados mediante la representación de la ecuación de Arrhenius han servido para cuantificar dicho efecto, en función de las energías de activación.
Además, la comparación de las curvas de viscosidad de los poliuretanos de diferente peso molecular ha permitido sospechar de la presencia de puentes de hidrógeno. Estas sospechas se han podido corroborar gracias a la espectroscopía infrarroja.
- El estudio de la temperatura de transición vítrea antes y después del proceso de impresión ha sido de utilidad para confirmar que la estructura de los materiales cambia totalmente en el proceso de impresión.

Además, a lo largo de esta labor de investigación, han ido apareciendo nuevas ideas en las que, por cuestiones de tiempo, no se ha podido ahondar, pero que en un futuro merece la pena investigar.

Por un lado, el estudio más detallado de los materiales impresos tiene gran interés para, posteriormente, buscarles alguna aplicación útil en función de sus propiedades.

Por otro lado, visto que el proceso de impresión de los poliuretanos de elevado peso molecular está dificultado, se propone una síntesis con Bis-MPA-metacrilato para aumentar el número de dobles enlaces en la cadena y favorecer así su impresión 3D mediante fotopolimerización en tanque [52].

Por último, también merece la pena asentar las bases reológicas de estos materiales mediante la reiteración de medidas, con el objetivo de perfeccionar su impresión.

General conclusions

The different studies and analyses carried out throughout this work, have made it possible to develop new materials for printing by VAT photopolymerization. In parallel, these studies have led to the following general conclusions:

- Thanks to the flexibility of the synthesis, polyurethanes have proven to be materials with potential applications in the field of 3D printing by VAT photopolymerization. Thus, the use of different molecular weights of the flexible segment or the incorporation of acrylic groups, modify the behaviour of these resins in this technology.
- The most important printing parameters that must be controlled for the correct printing are: the exposure time of the first layer, the exposure time of the rest of the layers, the intensity of irradiation and the layer thickness.
- The number of double bonds per unit mass present in the polymer must be large to ensure the formation of a three-dimensional network that is consistent enough to increase the T_g and result in a stable material after printing. Furthermore, it has been confirmed that the addition of a crosslinking agent can aid in the formation of more consistent networks and therefore allow the printing of certain materials.
- Photorheological measurements and studies carried out using Photo-DSC, are very useful for understanding curing kinetics. Photorheological measurements have confirmed that after irradiation with UV light, the analysed materials went from having a predominantly viscous behaviour to a predominantly elastic behaviour, confirming that a crosslinking reaction occurs. The gel times obtained in the time sweeps have made it possible to choose the appropriate exposure times per layer for the printing of each material. On the other hand, the Photo-DSC has been very useful to understand how the studied materials behave as a function of time and the number of times they are irradiated, thus allowing us to approximate this behaviour to the behaviour they have during the printing.

- **Flow measurements have confirmed that there is an effect of temperature on viscosity, and calculations made by representing the Arrhenius equation have served to quantify this effect, as a function of activation energies. Furthermore, the comparison of the viscosity curves of polyurethanes of different molecular weight, has allowed us to suspect the presence of hydrogen bonds. These suspicions have been corroborated thanks to infrared spectroscopy.**
- **The study of the glass transition temperature before and after the printing process has been useful to confirm that the structure of the materials changes completely in the printing process.**

In addition, throughout this research work, new ideas have been appearing in which, due to time issues, it has not been possible to delve into, but which in the future are worth investigating.

On the one hand, the more detailed study of printed materials is of great interest, to later find some useful application based on their properties.

On the other hand, since the printing process of high molecular weight polyurethanes is difficult, a synthesis with Bis-MPA-methacrylate is proposed to increase the number of double bonds in the chain and thus favour their 3D printing by VAT photopolymerization [52].

Finally, it is also worth establishing the rheological bases of these materials, through the reiteration of measures, with the aim of perfecting their printing.

7 Bibliografía

- [1] S. A. M. Tofail, E. P. Koumoulos, A. Bandyopadhyay, S. Bose, L. O'Donoghue, and C. Charitidis, "Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities," *Mater. Today*, vol. 21, no. 1, pp. 22–37, 2018, doi: 10.1016/j.mattod.2017.07.001.
- [2] A. Haleem and M. Javaid, "Additive Manufacturing Applications in Industry 4.0: A Review," *J. Ind. Integr. Manag.*, vol. 04, no. 04, p. 1930001, 2019, doi: 10.1142/s2424862219300011.
- [3] D. I. Wimpenny, P. M. Pandey, and L. Jyothish Kumar, *Advances in 3D Printing & additive manufacturing technologies*. 2017.
- [4] G. Cerchiari, S. Erlewein, P. Yzombard, M. Zimmermann, and A. Kellerbauer, "Vat polymerization-based bioprinting—process, materials, applications and regulatory challenges," *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, pp. 0–14, 2019.
- [5] M. Javaid and A. Haleem, "Additive manufacturing applications in orthopaedics: A review," *J. Clin. Orthop. Trauma*, vol. 9, no. 3, pp. 202–206, 2018, doi: 10.1016/j.jcot.2018.04.008.
- [6] X. Wang *et al.*, "Topological design and additive manufacturing of porous metals for bone scaffolds and orthopaedic implants: A review," *Biomaterials*, vol. 83, pp. 127–141, 2016, doi: 10.1016/j.biomaterials.2016.01.012.
- [7] R. Leal *et al.*, "Additive manufacturing tooling for the automotive industry," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 92, no. 5–8, pp. 1671–1676, 2017, doi: 10.1007/s00170-017-0239-8.
- [8] F. Cooper, "Sintering and additive manufacturing: 'additive manufacturing and the new paradigm for the jewellery manufacturer,'" *Prog. Addit. Manuf.*, vol. 1, no. 1–2, pp. 29–43, 2016, doi: 10.1007/s40964-015-0003-2.
- [9] G. B. Kannan and D. K. Rajendran, *A review on status of research in metal additive manufacturing*. 2016.
- [10] ISO/ASTM, "ISO/ASTM 52900: Additive manufacturing - General principles - Terminology," *Int. Stand.*, vol. 5, pp. 1–26, 2015, [Online]. Available: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:69669:en%0Ahttps://www.iso.org/standard/69669.html%0Ahttps://www.astm.org/Standards/ISOASTM52900.htm>.

- [11] "Vat Polymerization." <http://www.fabricacionaditiva.online/102.htm> (accessed Jun. 19, 2021).
- [12] F. Calignano *et al.*, "Overview on additive manufacturing technologies," *Proc. IEEE*, vol. 105, no. 4, pp. 593–612, 2017, doi: 10.1109/JPROC.2016.2625098.
- [13] P. K. Gokuldoss, S. Kolla, and J. Eckert, "Additive manufacturing processes: Selective laser melting, electron beam melting and binder jetting-selection guidelines," *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 6, 2017, doi: 10.3390/ma10060672.
- [14] Y. Zhang *et al.*, "Additive Manufacturing of Metallic Materials: A Review," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 27, no. 1, pp. 1–13, 2018, doi: 10.1007/s11665-017-2747-y.
- [15] C. A. Chatham, T. E. Long, and C. B. Williams, "A review of the process physics and material screening methods for polymer powder bed fusion additive manufacturing," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 93, pp. 68–95, 2019, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2019.03.003.
- [16] A. Dass and A. Moridi, "State of the Art in Directed Energy Deposition : From," *Coatings*, 2019.
- [17] C. W. Hull, "Method of and apparatus for production of three dimensional objects by stereolithography," 1993.
- [18] D. M. Kalaskar, "Stereolithography," pp. 3–22, 2018, doi: 10.5772/intechopen.78147.
- [19] W. L. Ng *et al.*, "Vat polymerization-based bioprinting—process, materials, applications and regulatory challenges," *Biofabrication*, vol. 12, no. 2, p. 022001, Feb. 2020, doi: 10.1088/1758-5090/ab6034.
- [20] L. J. Hornbeck, T. Instruments, D. Imaging, and P. O. Box, "A Digital Light Processing™ update - status and future applications," vol. 3634, no. January, pp. 158–170, 1999.
- [21] P. Fiedor, M. Pilch, P. Szymaszek, A. Chachaj-Brekiesz, M. Galek, and J. Ortyl, "Photochemical study of a new bimolecular photoinitiating system for vat photopolymerization 3D printing techniques under visible light," *Catalysts*, vol. 10, no. 3, 2020, doi: 10.3390/catal10030284.
- [22] W. A. Braunecker and K. Matyjaszewski, "Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives," *Prog. Polym.*

- Sci.*, vol. 32, no. 1, pp. 93–146, 2007, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2006.11.002.
- [23] S. Peng *et al.*, "3D Printing Mechanically Robust and Transparent Polyurethane Elastomers for Stretchable Electronic Sensors," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 5, pp. 6479–6488, 2020, doi: 10.1021/acsami.9b20631.
- [24] S. C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, and R. Mülhaupt, "Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing," *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 15, pp. 10212–10290, 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00074.
- [25] J. O. Akindoyo, M. D. H. Beg, S. Ghazali, M. R. Islam, N. Jeyaratnam, and A. R. Yuvaraj, "Polyurethane types, synthesis and applications—a review," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 115, pp. 114453–114482, 2016, doi: 10.1039/c6ra14525f.
- [26] V. Chiono *et al.*, "Synthetic biodegradable medical polyurethanes," *Sci. Princ. Biodegrad. Bioresorbable Med. Polym. Mater. Prop.*, pp. 189–216, 2017, doi: 10.1016/B978-0-08-100372-5.00006-4.
- [27] H. W. Engels *et al.*, "Polyurethanes: Versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 36, pp. 9422–9441, 2013, doi: 10.1002/anie.201302766.
- [28] M. Hesse, H. Meier, and B. Zeeh, *Métodos espectroscópicos en Química Orgánica*, 2nd ed. Madrid: Editorial Síntesis, 2005.
- [29] B. WUNDERLICH, *The Basis of Thermal Analysis*. ACADEMIC PRESS, INC., 1981.
- [30] O. Llorente, M. J. Fernández-Berridi, A. González, and L. Irusta, "Study of the crosslinking process of waterborne UV curable polyurethane acrylates," *Prog. Org. Coatings*, vol. 99, pp. 437–442, 2016, doi: 10.1016/j.porgcoat.2016.06.020.
- [31] A. Nikolaidis and T. P. Labuza, "Use of Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA): Glass transitions of a cracker and its dough," *J. Therm. Anal.*, vol. 47, no. 5, pp. 1315–1328, 1996, doi: 10.1007/BF01992830.
- [32] D. Roylance, "STRESS-STRAIN CURVES," pp. 1–14, 2001.
- [33] I. Etxaniz, O. Llorente, J. Aizpurua, L. Martín, A. González, and L. Irusta, "Dispersion Characteristics and Curing Behaviour of Waterborne UV Crosslinkable Polyurethanes Based on Renewable Dimer Fatty Acid

- Polyesters," *J. Polym. Environ.*, vol. 27, no. 1, pp. 189–197, 2019, doi: 10.1007/s10924-018-1334-0.**
- [34] **J. K. Stille, "Step-Growth Polymerization," 1981.**
- [35] **R. Lomölder, F. Plogmann, and P. Speier, "Selectivity of isophorone diisocyanate in the urethane reaction influence of temperature, catalysis, and reaction partners," *J. Coatings Technol.*, vol. 69, no. 868, pp. 51–57, 1997, doi: 10.1007/bf02696250.**
- [36] **H. K. Ono, F. N. Jones, and S. P. Pappas, "Relative Reactivity of Isocyanate Groups of Isophorone Diisocyanate. Unexpected High Reactivity of the Secondary Isocyanate Group," *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, vol. 23, no. 10, pp. 509–515, 1985, doi: 10.1002/pol.1985.130231003.**
- [37] **A. De Lucas, "Síntesis y formulación de nuevas espumas de poliuretano flexibles con propiedades mejoradas," vol. 102, pp. 133–143, 2018, [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.03.024>.**
- [38] **H. Sardon, L. Irusta, and M. J. Fernández-Berridi, "Synthesis of isophorone diisocyanate (IPDI) based waterborne polyurethanes: Comparison between zirconium and tin catalysts in the polymerization process," *Prog. Org. Coatings*, vol. 66, no. 3, pp. 291–295, 2009, doi: 10.1016/j.porgcoat.2009.08.005.**
- [39] **R. H. Colby, L. J. Fetters, and W. W. Graessley, "Melt Viscosity-Molecular Weight Relationship for Linear Polymers," *Macromolecules*, vol. 20, no. 9, pp. 2226–2237, 1987, doi: 10.1021/ma00175a030.**
- [40] **L. L. Blyler and T. W. Haas, "The influence of intermolecular hydrogen bonding on the flow behavior of polymer melts," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 13, no. 12, pp. 2721–2733, 1969, doi: 10.1002/app.1969.070131219.**
- [41] **L. Irusta, J. J. Iruin, M. J. Fernández-Berridi, M. Sobkowiak, P. C. Painter, and M. M. Coleman, "Infrared spectroscopic studies of the self-association of ethyl urethane," *Vib. Spectrosc.*, vol. 23, no. 2, pp. 187–197, 2000, doi: 10.1016/S0924-2031(00)00059-X.**
- [42] **A. Rekondo, M. J. Fernández-Berridi, and L. Irusta, "Synthesis of silanized polyether urethane hybrid systems. Study of the curing process through hydrogen bonding interactions," *Eur. Polym. J.*, vol. 42, no. 9, pp. 2069–2080, 2006, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2006.03.024.**

- [43] H. Stutz, K. Hillers, and J. Mertes, "A generalized theory for the glass transition temperature of crosslinked and uncrosslinked polymers," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 28, no. 9, pp. 1483–1498, 1990, doi: 10.1002/polb.1990.090280906.
- [44] R. W. Nunes, J. R. Martin, and J. F. Johnson, "Influence of molecular weight and molecular weight distribution on mechanical properties of polymers," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 22, no. 4, pp. 205–228, 1982, doi: 10.1002/pen.760220402.
- [45] P. Identification *et al.*, "Safety data sheet B9R-1-Red," vol. 1, pp. 1–8, 2017.
- [46] D. M. Solutions, "Safety data sheet DentaMODEL," pp. 2–7, 2011.
- [47] scikit-learn developers, "Asiga MAX UV user Guide," vol. 0, no. September, pp. 169–232, 2020, [Online]. Available: www.impact-test.co.uk.
- [48] M. Tirado, A. Kundu, L. Tetard, and S. Rajaraman, "Digital Light Processing (DLP) 3D Printing of Millimeter-Scale High-Aspect Ratio (HAR) Structures Exceeding 100:1," *Proc. IEEE Int. Conf. Micro Electro Mech. Syst.*, vol. 2020-Janua, no. c, pp. 889–892, 2020, doi: 10.1109/MEMS46641.2020.9056208.
- [49] R. H. Aguirresarobe, F. E. Iraizoz, H. Sardon, and A. Santamaría, "Photo Rheometry of Waterborne Polyurethanes for Its Implementation in Vat Photopolymerization," pp. 127–131, 2020, doi: 10.1007/978-3-030-27701-7_27.
- [50] V. Mucci and C. Vallo, "Efficiency of 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone for the photopolymerization of methacrylate monomers in thick sections," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 123, no. 1, pp. 418–425, 2012, doi: 10.1002/app.34473.
- [51] B. S. Rao and A. Palanisamy, "Synthesis, photo curing and viscoelastic properties of triacrylate compositions based on ricinoleic acid amide derived from castor oil," *Prog. Org. Coatings*, vol. 63, no. 4, pp. 416–423, 2008, doi: 10.1016/j.porgcoat.2008.07.001.
- [52] L. I. Ronco *et al.*, "Temperature responsive PEG-based polyurethanes 'à la carte,'" *Polymer (Guildf)*, vol. 122, pp. 117–124, 2017, doi: 10.1016/j.polymer.2017.06.043.

8 Anexo

- Seguimiento de las reacciones de síntesis mediante FTIR

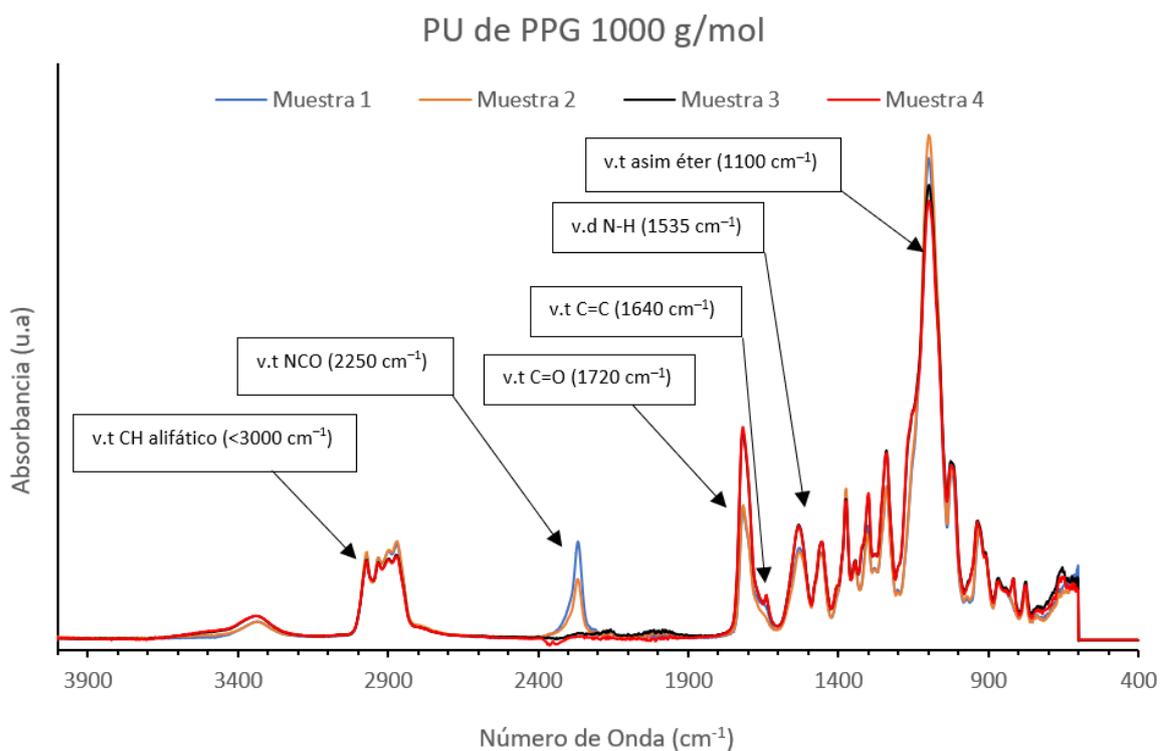


Figura A. 1: Espectros infrarrojos de las muestras tomadas a diferentes tiempos de la síntesis del PU de PPG 1000 g/mol para el seguimiento de la reacción.

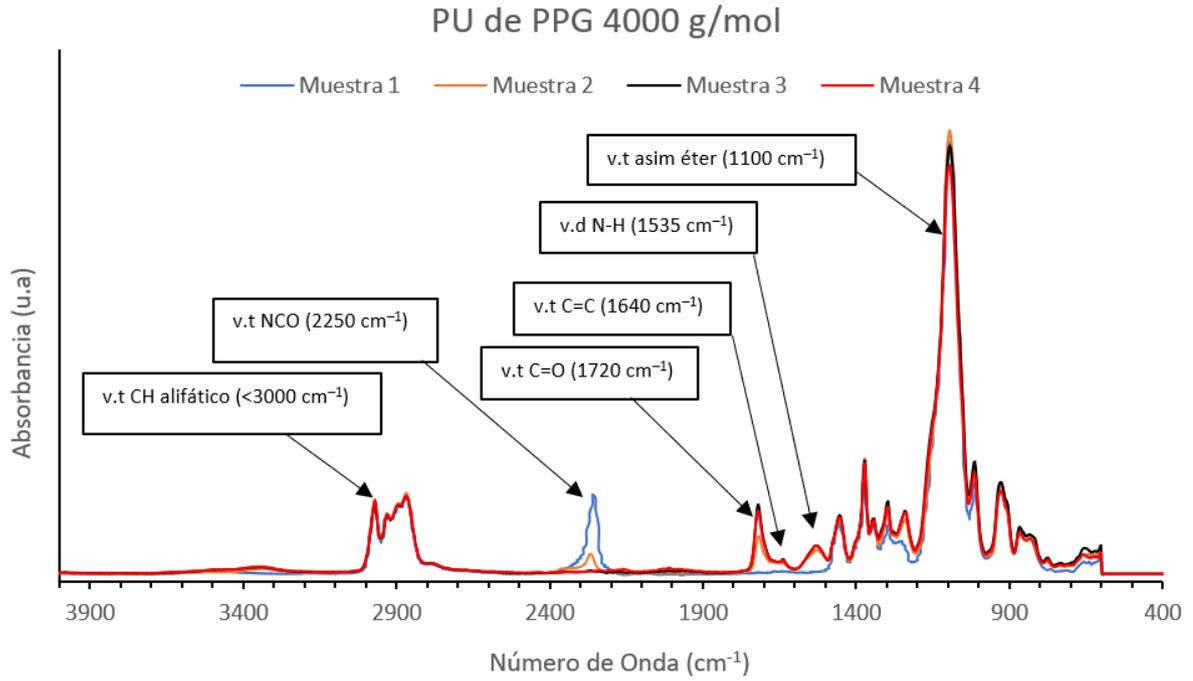


Figura A. 2: Espectros infrarrojos de las muestras tomadas a diferentes tiempos de la síntesis del PU de PPG 4000 g/mol para el seguimiento de la reacción.

- RMN

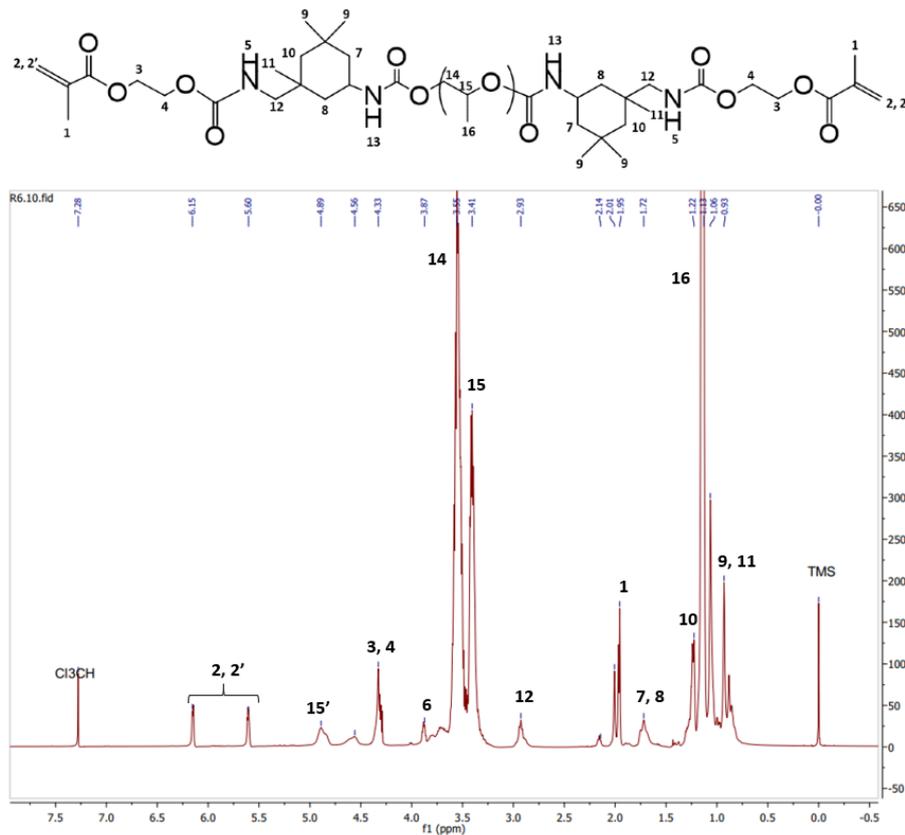


Figura A. 3: Espectro de RMN ^1H del PU con PPG de 2000 g/mol.

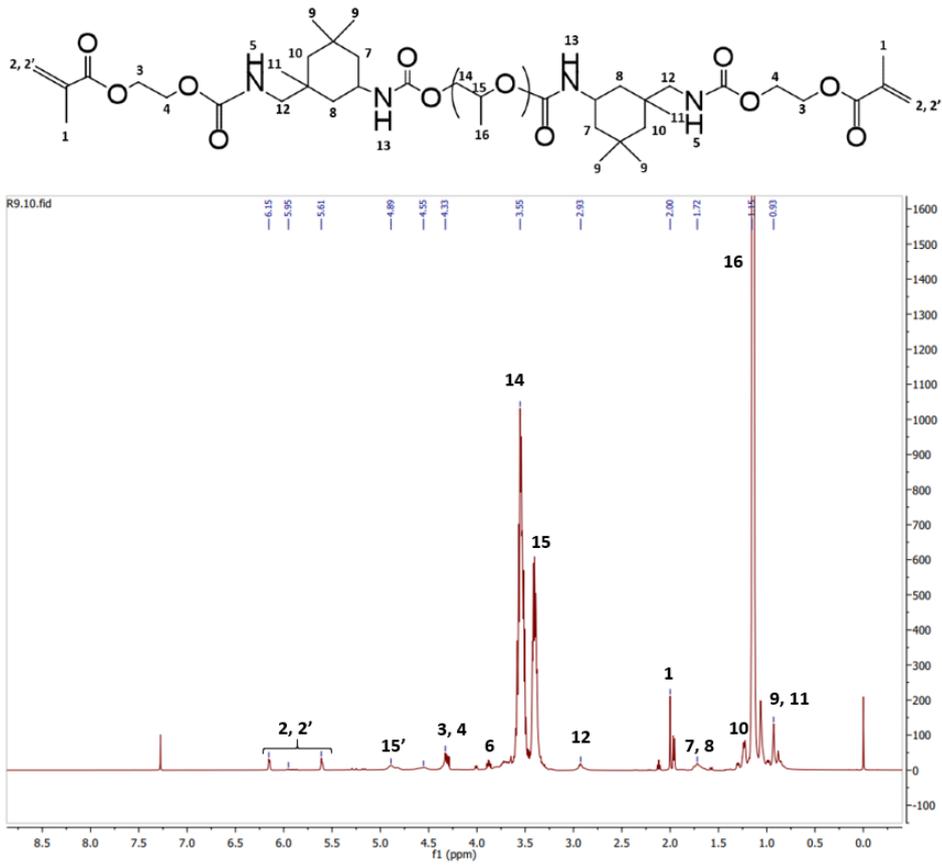


Figura A. 4: Espectro de RMN ¹H del PU con PPG de 4000 g/mol.

- Curvas de viscosidad

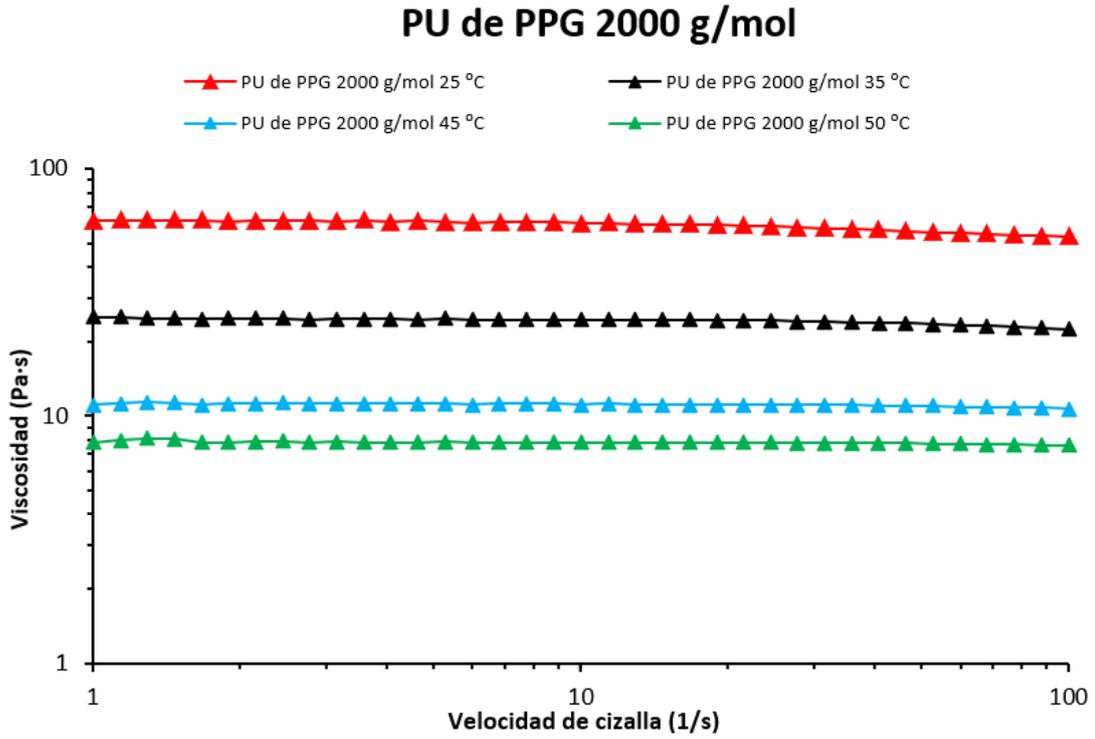


Figura A. 5: Curva de viscosidad del PU de PPG 2000 g/mol a cuatro temperaturas diferentes.

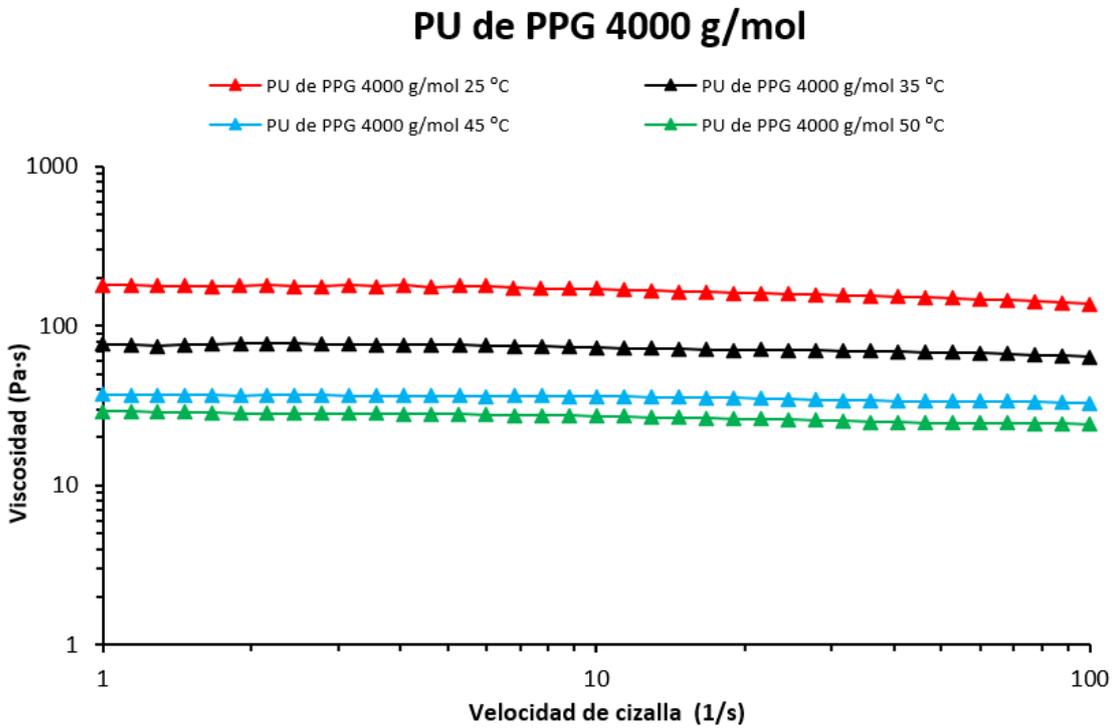


Figura A. 6: Curva de viscosidad del PU de PPG 4000 g/mol a cuatro temperaturas diferentes.

