

Evaluación físico química del polietileno de alta densidad procesado por el método de impresión 3D por modelamiento por fusión y deposición - FDM

Physical Chemistry analysis of the high density polyethylene processed by the 3D printing – fused and deposition modelling - FDM

Danny Chávez¹ | José D'Almeida²

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue estudiar la influencia de las condiciones de la impresión 3D en las propiedades finales del polietileno de alta densidad usando el modelamiento por fusión y deposición, FDM. Las muestras de polietileno de alta densidad (PEAD) fueron impresas por el método de modelamiento por fusión y deposición (FDM) en tres diferentes temperaturas. Las muestras impresas fueron caracterizadas por difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja, calorimetría diferencial de barrido, análisis termo gravimétrico, ensayo de tracción, índice de fluidez y ensayo de contracción. Las características térmicas, mecánicas y estructurales de esas muestras fueron comparadas con las del polietileno de alta densidad original. Los resultados mostraron que las condiciones de impresión usadas causaron apenas un leve cambio en las características estructurales de las muestras impresas en relación a la del material original. El enfriamiento desigual en la superficie y en el interior de las muestras impresas implicó en un grado de cristalinidad levemente mayor en el interior en relación a la superficie. Un leve cambio en el grado de cristalinidad no fue suficiente para causar modificación en las propiedades mecánicas en relación a la del polietileno de alta densidad original. Otros resultados indicaron que no ocurrió degradación del material por el efecto de las condiciones de impresión 3D utilizadas.

Palabras clave: Polietileno de alta densidad, Impresión 3D, Propiedades físico químicas.

ABSTRACT

The aim of this work was to study the influence of process conditions for 3D printing on the final properties of prototypes of high density polyethylene (HDPE) using the method of the fused deposition modeling. Prototypes for type-V tensile testing according to ASTM D 638 were printed; They were made to three processing temperatures: 220, 240 and 260°C. Control parameters for printing were kept constant in all the samples. The printed samples were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, tensile test, melt flow index test, and, shrinkage test. The results of the characterization of the printed samples and of the original material were compared. These results demonstrated that the printing conditions employed in this study caused a slight change in the structural characteristics of the printed samples compared to the unprocessed original material, there being a slight increase in crystallinity (about 1,3 to 3%) for HDPE which was printed. In addition, it has been proven that the degree of crystallinity was slightly greater on the inside than on the surface of the printed samples, because of uneven cooling on the surface and inside of these samples. The slight change in the degree of crystallinity was not enough to cause change in the elastic modulus and yield strength compared to the original HDPE. Other results showed that there was not significant change involving bond formation, break chains, and, thermal degradation by the effect of the processing conditions used during printing.

Keywords: High density polyethylene, 3D printing.

I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los plásticos se utilizan ampliamente en ingeniería, debido a su gran flexibilidad en el diseño de las piezas, fácil moldeo, durabilidad, etc. Desde hace muchas décadas, la industria de los plásticos ha dedicado grandes esfuerzos en propiciar la estabilidad de las formulaciones poliméricas con la finalidad de aumentar cada día el rango de aplicaciones y su tiempo de vida útil. Respecto a las innovaciones tecnológicas digitales, la impresora tridimensional es una de las que tienen un gran potencial de afectar el proceso de producción, con impacto directo en la vida cotidiana. La impresora 3D es buena para reparaciones puntuales y la fabricación de piezas para motores, electrodomésticos, bicicletas, accesorios de automóvil, equipo de pesca, pantallas de lámparas, materialización de dibujos infantiles, avatares, modelos, esculturas, grabados en relieve, el retrato y caricaturas, controles de videojuegos, conductos de aire, las perillas del gabinete, réplicas de estatuillas, trofeos¹.

Por lo tanto, la creación rápida de prototipos mediante impresión 3D es un proceso similar al de la impresión en impresoras comunes donde un cabezal chorrea tinta sobre un papel. En los equipos de impresión tridimensional el modelo se lleva a cabo en un sistema de Diseño Asistido por Computadora - CAD y luego es transportado al sistema de Manufactura Asistido por Computadora - CAM de la máquina donde se secciona geoméricamente para luego que la impresora la construya por capas, procedimiento similar para cualquier tipo de máquina de prototipado rápido.

El polietileno de alta densidad es uno de los materiales más utilizados dentro de la industria de los plásticos por ser económico y por tener propiedades específicas que lo hacen estar presente en una amplia gama de productos electrodomésticos, juguetes, enseres, piezas de dispositivos eléctricos, autopartes, etc. Aun así este material resulta poco utilizable por esta tecnología de impresión 3D puesto que hacía falta encontrar sus verdaderos parámetros de operación a fin de reducir sus altos niveles de contracción para que se reduzca su alteración dimensional producto de la solidificación. Otros materiales dentro de esta industria que viene siendo ampliamente utilizado es el poli (ácido láctico) (PLA) que está a la cabeza de esta ardua competencia desde 1990². Producido a partir de la síntesis del almidón de maíz, es un polímero rígido, reabsorbible y biodegradable que puede ser moldeado por extrusión o inyección, y cuyas características son similares al conocido polímero sintético poliestireno (PS). Es usualmente utilizado en aplicaciones médicas por su carácter biocompatible, y en empaques para alimentos por su condición de biodegradable. No obstante, debido a su alta fragilidad, rigidez y alto costo, el PLA no puede competir con polímeros commodities como las poliolefinas.

La tecnología de la impresión 3D por el método de modelamiento por fusión y deposición - FDM resulta ser el procedimiento más factible, viable y hasta más económico para la realización de prototipos de polímeros termoplásticos, a medida o a solicitud del cliente que en nuestra región podría tener la alternativa de emplear esta tecnología con solo diseñar en la computadora y la impresora la construye basada en las especificaciones dimensionales y geométricas con la que fueron diseñadas. Sectores como el calzado, la industria biomédica, agroindustria entre otras pudieron verse beneficiadas con esta tecnología pues ante la carencia de contar con un método alternativo, moderno y viable, los diseños de los productos son limitados³.

I.1. Objetivo

Este trabajo tiene como objetivo general: Estudiar la influencia de las condiciones de procesamiento de impresión 3D en las propiedades finales de prototipos de polietileno de alta densidad.

I.1.1. Objetivos específicos

Construir prototipos de polietileno de alta densidad usando la manufactura por impresión 3D mediante el procesamiento por modelaje por fusión y deposición (FDM). Además evaluar, mediante teste de tracción, la influencia de algunos parámetros de procesamiento (Temperatura y espesor de capa) sobre las propiedades mecánicas finales de las piezas fabricadas por FDM. Determinar, mediante la técnica experimental de difracción de rayos X (DRX) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la posible mudanza del grado de cristalinidad en la superficie y en el interior de las piezas impresas en relación a la de la materia prima, para investigar si actúa la influencia de algún enfriamiento desigual en la superficie en relación a la del interior de la pieza construida.

Identificar mediante caracterización por espectroscopia infrarroja (FTIR), las posibles alteraciones estructurales que podrían modificar las propiedades de las piezas impresas por FDM a diferentes temperaturas, esto con la finalidad de comprobar si existen, o no, formación de nuevos enlaces en el polímero estudiado. Estudiar por análisis térmica gravimétrica (TGA) la estabilidad térmica de muestras de polietileno de alta densidad procesada por FDM a diferentes temperaturas.

Determinar los niveles de contracción experimentados en las direcciones de la longitud, ancho y espesor, en las piezas impresas a diferentes temperaturas.

Evaluar la tasa de fluidez (MFI) de muestras de polietileno impresas a diferentes temperaturas y compararla con el material sin procesar para establecer si hubo alteración del índice de fluidez por causa de rotura

2. TÍTULO DE LA PRIMERA SECCIÓN

Procedimiento experimental

Preparación de muestras

La preparación de las muestras fueron hechas usando una impresora 3D con tecnología de modelaje por fusión y deposición FDM, marca BFB, modelo RAPMAN 3.2 proporcionado por la empresa ROBTEC-Brasil. En primer lugar fueron impresos probetas de PEAD con formato para ensayo de tracción con las características geométricas tipo V según la norma ASTM D638. Después que fueron impresos, algunas probetas fueron empleadas para el teste de tracción y otros fueron usados para retirar muestras en forma de polvo, para los ensayos de caracterización (DRX, FTIR, DSC, TG), y en forma de pellets para el ensayo de fluidez del polímero fundido (MFI). Para el proceso de impresión 3D con a RAPMAN 3.2 fue necesario diseñar previamente la geometría de la probeta usando programa solid work 2010; además de emplear el software AXON-2, que dispone de parámetros de control para configurar la condición de construcción y de corte rebanado previo de la geometría de las muestras.

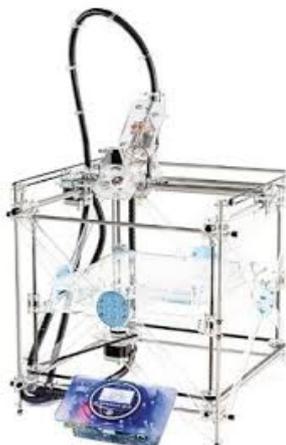
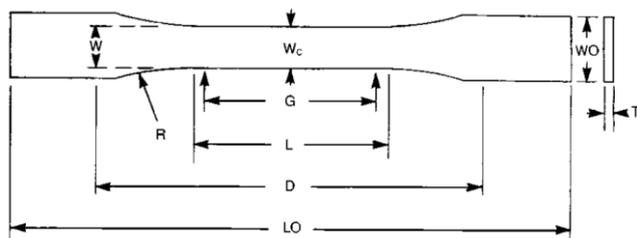


Figura 3.1. Máquina RAPMAN 3.2 tipo FDM para impresión 3D usada en la investigación.

Fuente: Elaboración propia



TYPES I, II, III & V

Tipo V, para T = 4 mm
ou menor. (mm)

Dimensões	Tipo V, para T = 4 mm ou menor. (mm)
W	3,18 ± 0,5
L	9,53 ± 0,5
WO	9,53 + 3,18
LO	63,5
G	7,62 ± 0,25
D	25,4 ± 5
R	12,7 ± 1,0

Figura 3.2. Formato de puerto para la prueba de tracción propuesto para la impresión en 3D

Fuente: Elaboración propia

Con el objetivo de establecer alguna relación de las propiedades del material con la temperatura de procesamiento, los cuerpos de prueba fueron construidos en la impresora 3D en tres temperaturas diferentes de extrusión, 220°C, 240°C e 260°C; para todas estas temperaturas, la impresora fue configurada para trabajar en las siguientes condiciones:

- Espesor de cordón fundido (capa): 0,50 mm
- Tasa de alimentación: 16 mm/s
- Flujo (en función de la velocidad del motor extrusor): 40 RPM
- Ancho de perímetro: 0,675 mm
- Ancho del cordón extrudado: 0,675 mm
- Densidad de relleno: 30%
- Estrategia de relleno: Dirección de barrido recorriendo a 45° en relación al perímetro, y 90° en relación al recorrido de la capa adyacente.
- Dirección de construcción: Eje Z a través del plano horizontal XY de la probeta.

Los ensayos realizados fueron los siguiente:

Difracción de rayos X (DRX): Muestras de la superficie y del interior del cuerpo de prueba de PEAD impresos a 220°C e 260°C y también el material original (PEAD) sin ser procesado, fueron analizadas por difracción de rayos X. El ensayo de difracción de rayos X fue realizado empleando el método de polvo. Para eso fue utilizado un difractómetro BRUKER serie D8 Discover con detector LYNXEYE operando con radiación $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5418\text{\AA}$, tensión de 40 kV y corriente de 40 mA. El barrido fue hecho entre ángulos $2\theta = 3^\circ$ e 90° con paso de $0,02^\circ$ y tiempo entre paso de 0,3 segundos. Los análisis fueron realizados en el Laboratorio de Rayos X del Departamento de Ingeniería de Materiales de la PUC-Rio. Um programa de ajuste de curva (Origin 8.0) fue utilizado en el análisis de los difractogramas obtenidos en el rango de ángulos 2θ desde 15° hasta 25° . los componentes cristalinos y amorfos fueron separados por deconvolución de las curvas usando función Gaussiana.

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier: El ensayo fue realizado con el objetivo de caracterizar las muestras en cuestión y evaluar si los grupos funcionales permanecen sin alteración y si ocurrieron formación de nuevas ligaciones después del procesamiento de impresión. Las muestras de la superficie y del interior de las probetas de PEAD impresos a 220°C y 260°C y también el material original (PEAD) sin procesamiento, fueron analizadas. Los espectros de las muestras fueron obtenidos en u2 equipamiento Perkin Elmer, modelo Spectrum 400 con una resolución de 4 cm^{-1} y 16 barridos, en el laboratorio de Química Inorgánica del Departamento de Química de la PUC-Rio. Las muestras fueron mezcladas con polvo fino de KBr y la mistura fue prensada obteniéndose la pastilla que fue llevada inmediatamente a la porta muestras para adquisición de los espectros. El rango del espectro

los espectros. El rango del espectro analizado varió entre 450 e 4000 cm^{-1} , que corresponde a la región del infrarrojo medio.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC): A través de este ensayo fueron medidas la temperatura de fusión, el calor de fusión y el grado de cristalinidad de las muestras de PEAD procesadas a 220°C e 260°C, además de la muestra sin procesamiento. El ensayo DSC fue realizado utilizando equipamiento Analizador Térmico Simultáneo marca Perkin Elmer modelo STA 6000 en la región de 25°C a 250°C, en atmósfera inerte de nitrógeno con flujo de 20 ml/min, con tasa de calentamiento de 10°C/min. Los pesos de las muestras variaron entre 4,3mg y 5,2 mg. El valor del calor de fusión fue obtenido a través del área de los picos de fusión, y el porcentual de cristalinidad fue calculado por la razón entre el valor de ΔH de las muestras y la entalpía de fusión de una muestra de polietileno 100 % cristalina.

$$W_{c,h} = \frac{\Delta H_{\text{fusão}}}{\Delta H_{\text{fusão,c}}} 100\% .$$

En el caso del polietileno, el valor generalmente utilizado para la entalpía de fusión de la muestra 100% cristalina es 69 cal/g^{4,9} que fue el valor usado para los cálculos. Los cálculos de temperatura y calor de fusión, hechos sobre las curvas DSC fueron obtenidos usando el software PYRES.

Teste de tracción: Las probetas fabricados a 220°C, 240°C y 260°C fueron ensayados en tracción. Con ayuda de un vernier con precisión de 0.01 mm fueron realizadas tres mediciones de ancho y espesor de las secciones útiles de cada cuerpo de prueba para la determinación del área transversal y luego, para el cálculo de la tensión a partir de cada valor de la fuerza registrado por el equipo. El ensayo de tracción fue realizado en una máquina de ensayo universal, modelo monocolumna de mesa AME – 2kN con celda de carga con capacidad de 200 Kgf, segundo la norma ASTM D638. La máquina fue controlada por el software DynaView Standard ProM que registraba valores de fuerza y tiempo de ensayo, donde los cuerpos de prueba fueron sometidos a tracción hasta la ruptura. La velocidad de ensayo empleada fue de 50 mm/min y la separación inicial de las mordazas fue de 25,4 mm. Los ensayos fueron realizados en el Laboratório de Microcaracterización de Materiales del Departamento de Ingeniería de Materiales de la PUC – Rio, en ambiente climatizado a temperatura en torno de 23°C y humedad de 50%. A través de este ensayo fueron obtenidos la tensión de fluencia y el módulo de elasticidad. Las dimensiones del cuerpo de prueba, corresponden a las del tipo V de la norma ASTM D638.

Ensayo de contracción: Usando un vernier marca Mitutoyo con precisión de 0.05 mm fueron medidas las dimensiones de los cuerpos de prueba 1 hora después de ser fabricados. Los cuerpos de prueba enfriaron en ambiente del laboratorio hasta la temperatura ambiente bajo dos condiciones: i) inicialmente con corriente media

de aire, disponible del ventilador pequeño ligado a la impresora en cuanto se producían las piezas y ii) enfriada naturalmente después de ser retirada de la bandeja de la impresora. Fueron obtenidas el promedio de al menos 4 lecturas realizadas en la medición de la longitud, ancho mayor y espesor de las probetas. Las dimensiones iniciales de las probetas, o sea, las dimensiones diseñadas del sistema CAD son las siguientes: X_{CAD} : Lo: 63.50 mm; X_{CAD} : Ao: 9.90 mm; X_{CAD} : eo: 4.00 mm

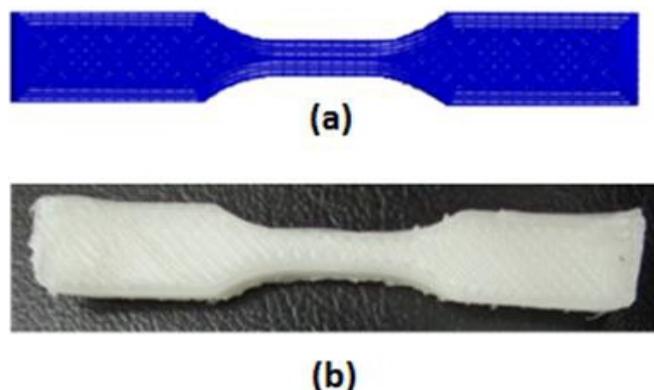


Figura 3.10. Cuerpos de prueba: (a) Diseñado por el sistema CAD, (b) Construido en la impresora 3D.

Índice de fluidez (MFI): Para el ensayo de fluidez fueron obtenidas muestras de PEAD extruidas, a partir de la impresora, en las temperaturas de 220°C e 260°C. Para este ensayo, las muestras procesadas y la muestra sin procesar fueron picadas en pellets. Fue empleado un plastómetro de extrusión Melt Flow Indexer- Tinius Olsen modelo MFI – 410, con temperatura de hasta 400°C, disponible para determinar la tasa de fluidez basada en el método del peso (MFR) y en el método del volumen (MVR). En este trabajo fue determinada la tasa de fluidez basada en el método del peso MFR, también conocido como índice de fluidez MFI, utilizando el procedimiento B de medición automática según la norma ASTM D1238³⁷. Tres gramos de muestra en pellets fueron ingresados en el barril del plastómetro y fueron usadas dos condiciones de ensayo:

- Temperatura: 190°C/Carga: 2,16 Kg./Intervalo de tiempo de corte: 240 seg.
- Temperatura: 190°C/Carga: 10,0 Kg./Intervalo de tiempo de corte: 120 seg.

El equipamiento cortó el material extruido en tiempos de corte programados (según condición de ensayo) consiguiendo obtener al menos cinco partes cortadas por condición de ensayo.

Las partes extruidas del plastómetro fueron recogidas y posteriormente pesadas en una balanza analítica con 0,001gr de precisión y el valor de cada peso fue alimentado al plastómetro para obtener el MFI. Así, fueron obtenidos los promedios del MFI de las muestras para cada condición de ensayo.

3. TÍTULO DE LA SEGUNDA SECCIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización por difracción de rayos X (DRX): La Figura 4.1(a) muestra el difractograma del PEAD antes de ser impreso. Se puede observar que el espectro presenta dos picos bastante intensos y característicos del PEAD, bien como una banda o halo amorfo entre 15° y 26° y otros picos menos intensos entre 26° y 55° . El pico de más alta intensidad a $2\theta = 21,6^\circ$ corresponde al plano (110) de mayor empaquetamiento de la estructura ortorrómbica del PEAD; el pico a $2\theta = 24,0^\circ$ corresponde al plano (200). Entre los ángulos 26° y 55° ocurren picos de baja intensidad, a saber: el pico 1 a $2\theta = 30,1^\circ$ correspondiente al plano (210), el pico 2 a $2\theta = 36,5^\circ$ correspondiente al plano (020) y el pico 3 a $2\theta = 40,9^\circ$ correspondiente al plano (310)¹⁰⁻¹⁴.

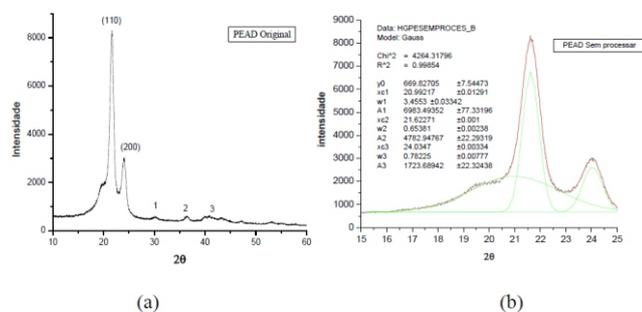


Figura 4.1 (a) Difractograma del PEAD antes de ser procesado, (b) Deconvolución del difractograma.
Fuente: Elaboración propia

La Figura 4.1 (b) muestra un ejemplo de cómo fue realizada la deconvolución de los picos cristalinos y del halo amorfo en rango de 15° a 25° empleando una función Gaussiana. Ese procedimiento fue realizado para el cálculo del grado de cristalinidad, conforme fue descrito anteriormente. Con el procedimiento usado se obtuvo una correlación (R^2) de 0,998, indicando un buen ajuste de las gaussianas con los puntos experimentales.

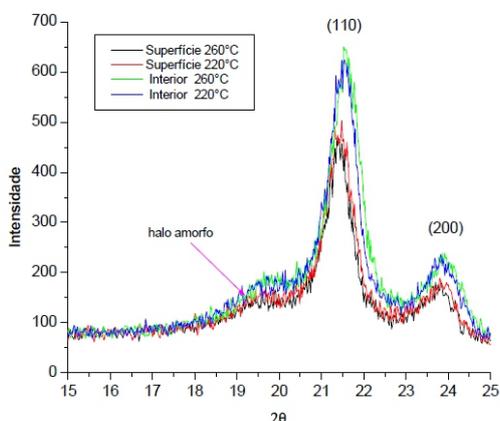


Figura 4.2: Difractograma de las muestras impresas a 220°C y 260°C .
Fuente: Elaboración propia

La Figura 4.2 muestra los difractogramas de la parte interna y de la superficie de las muestras impresas a 220°C y 260°C . En estos gráficos se puede observar también los picos correspondientes a los planos (110) y (200), además del halo amorfo. Todos los difractogramas tuvieron picos de muy baja intensidad en el rango 2θ de 26 hasta 55° , que en este trabajo no fueron considerados para el cálculo de la cristalinidad por causa de la dificultad de hacer la deconvolución en estos picos de baja intensidad. Se puede observar que los picos correspondientes a los planos (110) y (200) no presentaron considerable cambio en relación al difractograma de la muestra sin procesamiento.

Los resultados obtenidos para el grado de cristalinidad a partir de las áreas de los picos y del halo amorfo están mostrados en la Tabla 1. Se puede observar que el grado de cristalinidad de las muestras procesadas varió muy poco en relación al material sin procesamiento. Se puede observar también que, como es mostrado en la Tabla 1, el grado de cristalinidad del interior es un poco mayor de que experimental en la superficie. Esto podría ser causado por un enfriamiento más lento en el interior del cuerpo de prueba impreso, que posibilita un mejor empaquetamiento de las cadenas durante la cristalización del PEAD en relación a la superficie, donde hay mayor tasa de resfriamiento y con esto hay un tiempo un poco menor para la cristalización.

Tabla 1: Grado de cristalinidad de las muestras impresas obtenido por el método DRX.

N°	Amostra	Grau de cristalinidade, %
1	Sem procesar	48,2
2	Interior 220°C	47,9
3	Interior 260°C	47,9
4	Superficie 220°C	46,7
5	Superficie 260°C	47,1

Fuente: Elaboración propia

Calorimetría diferencial de barrido (DSC): Las curvas DSC de las muestras procesadas en la impresora 3D están mostradas junto con la curva del PEAD original en la Figura 4.3. Se observa que la temperatura de fusión de las muestras no presentó variación considerable, quedando en torno de 133°C . Los valores para el calor de fusión presentaron una variación un poco mayor, siendo más elevado para las muestras obtenidas de la región interna de los cuerpos de prueba.

La Tabla 2 muestra los valores para todas las muestras, así como el grado de cristalinidad calculado por la ecuación 2. Se puede observar que el grado de cristalinidad de las muestras obtenidas del interior de los cuerpos de prueba presenta un valor ligeramente mayor.

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR): Las bandas a 2915, 2847, 1472, 1462, 730 y 719 cm^{-1} son características de la porción parafínica del PEAD¹⁵ y

están identificadas en la Figura 4.4 para el PEAD sin procesamiento. Estas bandas son asociadas a los tres modos de vibración de los enlaces C – H del grupo metileno [15,16]. Normalmente los picos a 1471 cm-1 y 719 cm-1 son sub-divididos en picos adicionales a 1463 cm-1 y 728 cm-1, como es descrito en la literatura [17]. La banda entre 3250 cm-1 y 3580 cm-1 es debida al grupo funcional OH y es asociada a la humedad del PEAD [18]. La presencia de una banda entre 1625 e 1770 cm-1 ha sido relacionada al grupo C=O [18-21] y puede indicar oxidación de las cadenas poliméricas durante el proceso de fabricación.

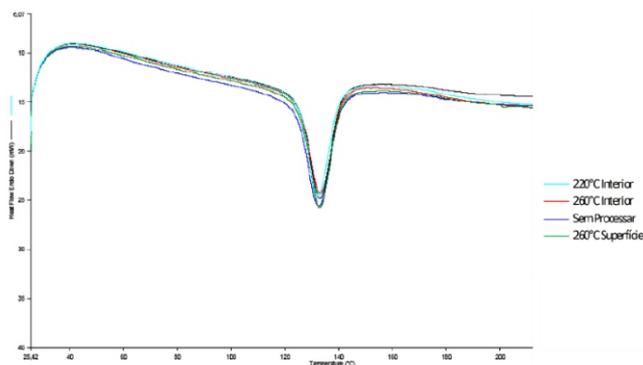


Figura 4.3: DSC de las muestras impresas 3D. Fuente: Elaboración propia

Tabla 2: Grado de cristalinidad de las muestras de PEAD procesadas y no procesadas.

Amostras	T _{fusao} , °C	ΔH _{fusao} , J/g	Grau de Cristalinidade, %
PEAD Sem processar	132,59	158,87	55,0
PEAD – 220° C Interior	132,54	169,49	58,7
PEAD – 220° C Superficie	133,15	163,13	56,5
PEAD – 260° C Interior	133,10	166,48	57,6
PEAD – 260° C Superficie	132,77	162,44	56,2

Fuente: Elaboración propia

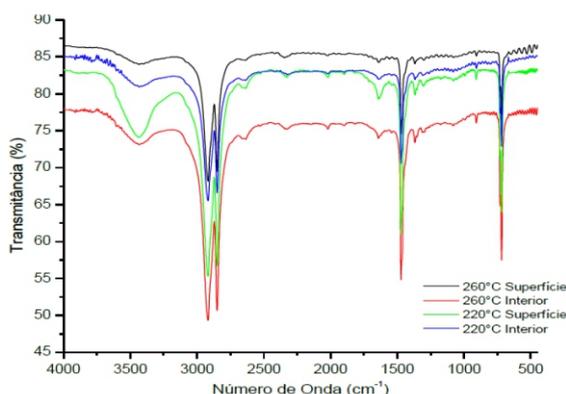


Figura 4.4: Espectro FTIR del PEAD impresos a 220 y 260°C. Fuente: Elaboración propia

Análisis termogravimétrica (TGA): La Figura 4.5 presenta las curvas del PEAD sin procesamiento e impreso a 220 e 260 °C, pudiendo ser observado que las curvas de las muestras impresas exhiben el mismo

comportamiento que la curva de la muestra sin procesamiento. Ese resultado confirma los análisis por FTIR, que indican que no ocurrieron variaciones significativas en la estructura del polímero en el proceso de la impresión 3D.

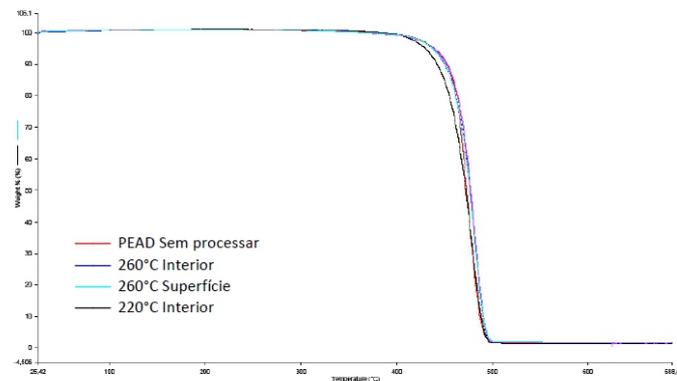


Figura 4.5: TG de las muestras impresas y no procesadas. Fuente: Elaboración propia

5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indican que, bajo las condiciones de procesamiento empleadas en este trabajo, no hubieron alteraciones significativas en la estructura macromolecular de las muestras impresas, cuando son comparadas a las muestras del PEAD original, conforme es indicado por los resultados de los análisis de TGA, FTIR, DSC y DRX. Se observó, entre tanto, que las muestras impresas presentaron leve variación de la cristalinidad de la region superficial en relación a la región interna. Este comportamiento fue asociado a las diferentes tasas de enfriamiento entre el interior y la superficie de las muestras. Las pequeñas variaciones en el grado de cristalinidad, medidas por DRX y DSC, no fueron suficientes para alterar el comportamiento mecánico de las muestras impresas, comparativamente al PEAD sin procesamiento, en el que se refiere a la región del comportamiento elástico.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CAPES e la FAPERJ Brasil por el apoyo financiero.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Walters, P.; Huson, D.; Parraman, C.; Stani, M. 3DP in colour: Technical evaluation and creative applications. In: Proc. of the Impact 6 International Multi-Disciplinary Printmaking Conference, Bristol – UK (2009).

[2] Scott, J.; Gupta, N.; Weber, C.; Newsome, S. Additive Manufacturing: Status and Opportunities. IDA -

- Science and Technology Policy Institute, USA (2012).
- [3] Wolff, J.; Foggiatto, J.A. Procedimentos para aplicação da prototipagem rápida na área da saúde. In: Anais do 6º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, p.225-233, Caxias do Sul - RS (2011).
- [4] Foggiatto, J.A. O uso da prototipagem rápida na área médico-odontológico. *Revista Tecnologia e Humanismo*, 20 (30): 60-68 (2006).
- [5] Ahn, S.-H.; Montero, M.; Odell, D.; Roundy, S.; Wright, P.K. Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS. *Rapid Prototyping Journal*, 8(4): 248-257, (2002).
- [6] Zhou, H. Structure-Property relationships: model studies on melt extruded uniaxially oriented high density polyethylene films having well defined morphologies. PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, USA, (1997).
- [7] Elias, H. An Introduction to Polymer Science. VCH, Weinheim, Alemanha, (1997).
- [8] Azeredo, A. Estudo e avaliação de diferentes nucleantes na morfologia e nas propriedades do polipropileno. Dissertação mestrado, UFRGS, Porto Alegre - RS, (2010).
- [9] Raff, R.A.V.; Ahmad, A.S. Dependence of properties on spherulite size in crystalline polymers. *Northwest Science*, 44(3): 184-205 (1970).
- [10] Munaro, M. Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico. Tese de Doutorado, UFPR, Curitiba - PR, (2007).
- [11] Bansal, R. Improving dimensional accuracy of FDM parts using response surface methodology. Trabalho de final de curso, National Institute of Technology, Rourkela, Índia, (2011).
- [12] Gabriel, M. Estudo do processamento de PEUAMM e PE-glicol por moagem de alta energia. Dissertação de mestrado, UEPG, Ponta Grossa - PR (2010).
- [13] Baker, A.M.E.; Windle, A.H. The effects of branching and fibre drawing on the crystal structure of polyethylene. *Polymer*, 42(2): 651-665 (2001).
- [14] Roe, R.J.; Gieniewski, C. Small-Angle X-Ray Diffraction Study of Chlorinated Polyethylene Crystallized from Melt. *Macromolecules*, 6(2): 212-217 (1973).
- [15] Fonseca, B. Reciclagem mecânica de PEAD obtido a partir de sacolas plásticas. Dissertação de mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro - RJ (2011).
- [16] Mark, J. *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2nd edition. Springer Verlag, New York, USA (2007).
- [17] Zbinden, R. *Infrared Spectroscopy of High Polymer*. Academic Press, New York, USA (1969).
- [18] Torres, A.A.U.; d'Almeida, J.R.M.; Habas, J.P. Avaliação do efeito de um óleo parafínico sobre o comportamento físico-químico de tubulações de polietileno de alta densidade. *Polímeros*, 20(5): 331-338 (2010).
- [19] Duque, L. Cualificación por FTIR del polietileno producido en ECOPETROL S.A. Tesis en Química Industrial, U. de Pereira, Colombia (2010).
- [20] Guimarães, J.R.; Chawla, K.K. Características de rigidez de máquina universal para ensaio de tração. *Metalurgia*, 34(249): 549-552 (1978).
- [21] Brydson, J. *Plastic Materials*, 7th Edition. Butterworth-Heinemann, London, UK (1999).

