

# Modelado por deposición fundida de polipropileno isotáctico reforzado con nanotubos de titanio (TiNTs). Fused deposition modeling of isotactic polypropylene filled with titania nanotubes (TiNTs).

J.A. Ramírez-Flores <sup>a,\*</sup>, D. Villarreal-Martínez <sup>a</sup>, R. Patiño-Almanza <sup>a</sup>, A. Almendarez-Camarillo <sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Departamento de Ingeniería Química, Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Celaya, Av. Tecnológico y Antonio García Cubas s/n. Celaya, 38010 Guanajuato, México.*

## Resumen

En este trabajo se evaluó el rendimiento de refuerzo de nanotubos de titanio (TiNTs) en una matriz de polipropileno isotáctico (iPP). Este refuerzo se añadió al 1,0 y 1,5% en peso en la matriz de polipropileno. Para verificar la síntesis exitosa (vía hidrotérmica) de estos nanotubos, se realizó un análisis infrarrojo, el cual mostró la presencia de bandas a 912 y 647  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a la región de frecuencia del esqueleto de los TiNTs. Se fabricó un filamento de iPP y de sus nanocompuestos a diferentes porcentajes en peso de TiNTs para ser posteriormente procesados mediante modelado por deposición fundida (MDF) con ayuda de una impresora Ender 3 Pro. Las propiedades termo-mecánicas de las probetas impresas por 3D fueron caracterizadas mediante análisis mecánico dinámico (ADM). Los resultados mostraron módulos de almacenamiento ( $E'$ ) superiores para los nanocompuestos con 1,0 y 1,5% en peso (66 y 157%, respectivamente). Los resultados de difracción mostraron la presencia del polimorfo  $\beta$ , responsable del incremento observado en el módulo de almacenamiento ( $E'$ ). El desplazamiento de la temperatura de transición vítrea observado en los nanocompuestos podría relacionarse con una buena interacción entre las cadenas poliméricas y los TiNTs empleados como refuerzo.

**Palabras Clave:** Polipropileno, FDM, Propiedades mecánicas.

## Abstract

This work evaluated the reinforcement performance of titanium nanotubes (TiNTs) in an isotactic polypropylene (iPP) matrix. This reinforcement was added at 1.0 and 1.5% by weight in the polypropylene matrix. FT-IR analysis was performed to verify the formation of the TiNTs, showing the presence of vibrations bands at 912 and 647  $\text{cm}^{-1}$ , which are related to the frequency region of the titanium nanotube skeleton. Specimens from filaments with different weight percentages of TiNTs were fabricated by FDM using an Ender 3 Pro printer. The thermo-mechanical properties of the 3D printed specimens were characterized by dynamic mechanical analysis (DMA). The results showed higher storage modulus ( $E'$ ) for the nanocomposites with 1.0 and 1.5 wt% of TiNTs (an increase of 66 and 157%, respectively). Diffraction results showed the presence of the  $\beta$ -polymorph, responsible for increased storage modulus ( $E'$ ). The shift of the glass transition to higher temperatures could be related to the good interaction between the polymer chains and the TiNTs used as reinforcement.

**Keywords:** Polypropylene, FDM, Mechanical properties.

## 1. Introducción

La manufactura aditiva (AM) es un proceso basado en la generación y diseño de piezas por medio de software de diseño asistido por ordenador (CAD), donde la planificación y diseño

de procesos comunes, pueden dejarse de lado para la generación de piezas. El funcionamiento y desarrollo de la manufactura aditiva, se basa principalmente en la fabricación de piezas añadiendo material por capas “*layer by layer*”. Cada capa se constituye de una fina sección transversal de la pieza

\*Autor para la correspondencia: [johann.ramirez@iqcelaya.itc.mx](mailto:johann.ramirez@iqcelaya.itc.mx)  
Correo electrónico: [johann.ramirez@iqcelaya.itc.mx](mailto:johann.ramirez@iqcelaya.itc.mx) (Johann Alberto Ramírez-Flores), [diego.villarreal@iqcelaya.itc.mx](mailto:diego.villarreal@iqcelaya.itc.mx) (Diego Villarreal-Martínez), [rodrigo.patino@iqcelaya.itc.mx](mailto:rodrigo.patino@iqcelaya.itc.mx) (Rodrigo Patiño-Almanza), [armando@iqcelaya.itc.mx](mailto:armando@iqcelaya.itc.mx) (Armando Almendarez-Camarillo).

derivada de los datos CAD. Entre las diferentes técnicas que engloba AM, la técnica de modelado por deposición fundida (FDM) es una técnica que muestra un alto potencial para la fabricación de piezas, así mismo como la capacidad de competir con técnicas convencionales en el procesamiento de polímeros (Tian *et al.*, 2022). En las últimas décadas, son pocos los estudios de investigación que se han enfocado en la adaptabilidad del proceso FDM para el iPP sin refuerzo y sus materiales compuestos, ya que dicho polímero al ser procesado por FDM sufre contracciones volumétricas y pandeos. Lo anterior se debe a que sus cadenas se orientan durante el flujo de la masa fundida (por ejemplo, durante la extrusión o la impresión) dando como resultado una diferencia de la contracción en la dirección de flujo paralelo y perpendicular generando anisotropía (Carneiro *et al.*, 2015; Spoerk *et al.*, 2017, 2018, 2020). De acuerdo con esto, la adición de rellenos de baja relación de aspecto tiende a disminuir la cantidad de orientación de las cadenas de polímero, reduciendo así, dichos fenómenos físicos durante el procesamiento por medio de FDM (Hertle *et al.*, 2016). Carneiro *et al.*, 2015 compararon la impresión del iPP sin relleno con la de uno reforzado con fibra de vidrio. Se observó un alto grado de contracción durante el enfriamiento de las piezas sin relleno como consecuencia de la naturaleza semicristalina este polímero. Se argumentó que una mejor compatibilidad química entre la superficie de impresión y la pieza impresa, y una dirección de impresión óptima (producida en orientación unidireccional) podrían ser beneficiosas para el control de la contracción de las piezas impresas. Posteriormente, Hertle *et al.*, 2016 y Bertolino *et al.*, 2021, obtuvieron resultados experimentales que evidenciaron como la modificación del iPP con rellenos inorgánicos tiene un impacto significativo en el comportamiento reológico. Estos rellenos le brindaron características críticas que permitieron mejorar la impresión del iPP ya que reducían la alta contracción volumétrica (minimizando la entalpía del material). De los resultados se concluyó que las matrices poliméricas con viscosidades elevadas provocan un alabeo significativo durante la deposición, ocasionando una impresión incompleta. Hasta este punto, solo un trabajo dentro de la literatura ha abordado el uso de nanoestructuras como el óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) en una matriz de iPP donde se incrementaron sus propiedades mecánicas con la introducción de nanoesferas de TiO<sub>2</sub> (Vidakis *et al.*, 2021). Así mismo la rugosidad del filamento aumento con la concentración de nanoesferas de TiO<sub>2</sub> afectando la procesabilidad de los nanomateriales. Por ello, este trabajo trata de evidenciar el efecto de nanotubos de titania (TiNTs) sobre las propiedades termo-mecánicas de un iPP procesado por medio de FDM (impresión 3D). Se analiza también, la capacidad de los nanocompuestos de retener y disipar energía. Además, se estudia la influencia del nanorefuerzo sobre la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) del polímero y su polimorfismo.

## 2. Materiales y métodos.

### 2.1 Síntesis de nanotubos de Titania.

Los TiNTs fueron sintetizados por medio de la ruta alcalina hidrotermal utilizando como precursor TiO<sub>2</sub> en fase anatasa.

Dichas partículas fueron tratadas con una solución acuosa de NaOH dentro de una autoclave de teflón de acero inoxidable. Los parámetros de temperatura, tiempo y relaciones estequiométricas para la reacción fueron tomados de literatura previa del grupo de investigación (Gonzalez-Calderon *et al.*, 2015, 2022). Para verificar la formación de la estructura tubular, se realizó un análisis FT-IR a las condiciones que marca la literatura (Gonzalez-Calderon *et al.*, 2015, 2022; Stribeck, 2014).

### 2.2 Generación de filamento de impresión y diseño de probetas.

Los gránulos de iPP homopolímero, Formolene 4100N, suministrado por Formosa Plastics (con un MFI de 12 gr/10 min) fueron tratados en un extrusor de doble usillo a temperaturas entre 190-210 °C en el cañón del extrusor y 110-120 °C en la boquilla. Dicho proceso se realizó dos veces para asegurar una buena dispersión de los TiNTs en la matriz polimérica. El diseño de las probetas de caracterización fue realizado en SolidWorks y Ultimaker Cura, donde este último fue utilizado para procesar y ajustar la sección transversal de la pieza (deposición de las capas). Las especificaciones geométricas de las probetas se han basado en la norma ASTM: D4065 para análisis de DMA. Los parámetros de impresión que a continuación se presentan en la Tabla 1 y los parámetros de fabricación de filamento se han tomado de investigaciones previas realizadas por el grupo de investigación (Patiño-Almanza *et al.*, 2022).

Tabla 1: Parámetros de impresión.

Parámetros	Valor	Unidades
Orientación de impresión	+/- 45	grados
Espesor de capa	0.12	mm
Temperatura de boquilla	240	°C
Temperatura de plataforma de construcción.	100	°C
Densidad de relleno.	100	%
Velocidad de impresión	100	mm/s
Patrón de relleno	Concéntrico	

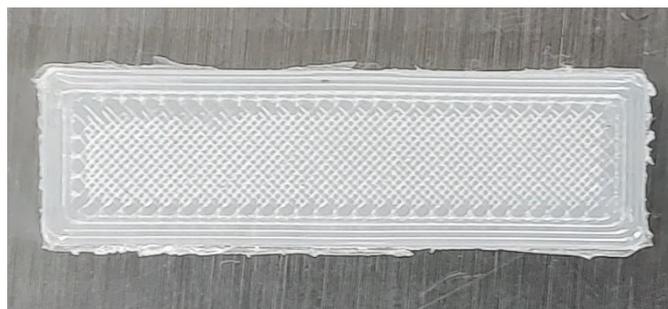


Figura 1: Probeta DMA, norma ASTM: D4065, geometría concéntrica de impresión.

### 2.3 Caracterización de polimorfo cristalino $\beta$ por medio de difracción de rayos-X de ángulo amplio para los nanocompuestos de iPP/TiNTs.

Para cuantificar la estructura cristalina  $\beta$  del iPP y de sus nanocompuestos, se llevaron a cabo mediciones de difracción de rayos-X de ángulos amplios de las probetas impresas por FDM. Las mediciones se realizaron en un difractómetro de rayos-X Anton Paar SAXSess mc2 en modo reflexión. El voltaje y la corriente de operación se ajustaron a 40KV y 50mA.

### 2.4 Análisis mecánico dinámico (ADM) para los nanocompuestos de iPP/TiNTs.

Las propiedades viscoelásticas se midieron mediante un analizador mecánico dinámico (modelo DMA-8000, Perkin Elmer). La influencia de la temperatura sobre el módulo de almacenamiento ( $E'$ ), el módulo de pérdida ( $E''$ ) y el factor de amortiguamiento ( $\tan \delta$ ) fue medida a 1 Hz en un rango de temperatura desde  $-40$  a  $120$  °C.

## 3. Resultados.

### 3.1 FT-IR.

Para verificar la formación de la estructura tubular, se realizó un análisis FT-IR (Figura 2), mostrando la presencia de las bandas a  $912$  y  $647$   $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a la región de frecuencia del esqueleto del nanotubo (Morgan, 2010; Muniyappan *et al.*, 2017; Gonzalez-Calderon *et al.*, 2022). La vibración a  $1637\text{cm}^{-1}$  se atribuye a la protonación de la superficie del TiNTs derivado del tratamiento posterior de la síntesis hidrotermal, formando así el enlace  $\text{Ti-OH}_2$  (Morgan, 2010; Gonzalez-Calderon *et al.*, 2015, 2022; Muniyappan *et al.*, 2017).

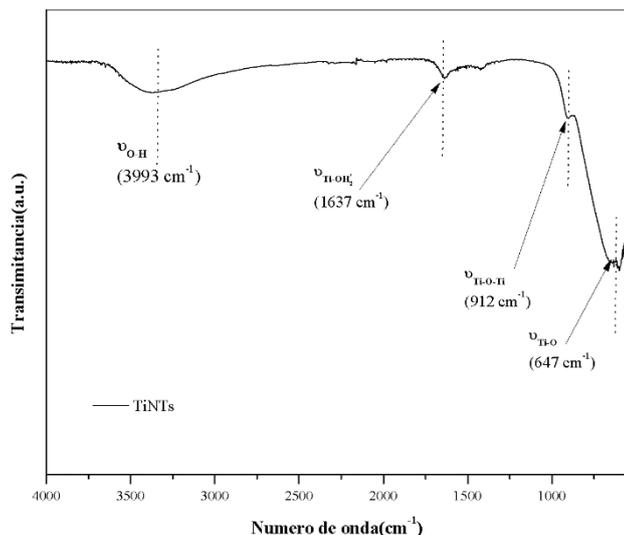


Figura 2: Espectro FT-IR de Los TiNTs.

### 3.2 MET.

Las micrografías de MET de los TiNTs sintetizados por medio de la ruta alcalina hidrotermal se muestran en la Figura 3. Se puede observar la forma tubular de dichas nanoestructuras con una longitud de  $160 \pm 60$  nm y un diámetro promedio de  $10 \pm 2$  nm, (L/D de 16). No se detectaron nanopartículas de anatasa a mayor escala. Por lo tanto, se puede afirmar que la mayoría del material de partida se transformó en TiNTs.

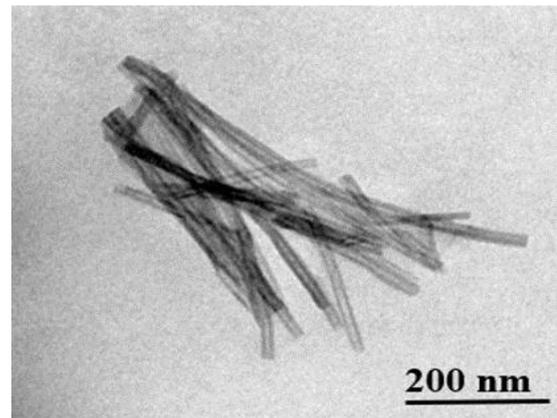


Figura 3 Micrografía TEM de los TiNTs sintetizados por medio de la ruta alcalina hidrotermal.

### 3.3 WAXD.

La Tabla 2 resume los valores del índice de  $k\beta$  que está asociado a la fracción de cristal  $\beta$  en la matriz polimérica de iPP. Estos índices fueron calculados por medio de la ecuación de Turner-Jones descrita en la literatura (Jones *et al.*, 1964). En la tabla 2, puede observarse como el iPP puro no presentó el polimorfo  $\beta$ , sin embargo, conforme se aumenta el porcentaje de TiNTs dentro de la matriz polimérica este valor de  $k\beta$  tiende a aumentar.

En un estudio realizado por el grupo de investigación (Gonzalez-Calderon *et al.*, 2015, 2022), se descartó la formación de cristales  $\beta$  en nanocompuestos a base de nanoestructuras de óxido de  $\text{TiO}_2$  en una matriz de iPP producida por métodos convencionales como extrusión. Sin embargo, dentro de la literatura se ha discutido un efecto de recristalización durante el proceso de impresión por FDM de piezas de iPP debido a gradientes de temperatura entre la boquilla de la impresora y la cama (Wang *et al.*, 2016, 2018, Wang y Gardner, 2017 y Jin *et al.*, 2020). Esta recristalización al parecer es capaz de promover un crecimiento de cristales  $\beta$ . Quizá este efecto influye en este trabajo de investigación, mostrando pequeñas cantidades de cristal  $\beta$  debido al gradiente de empleado durante la producción de las probetas de iPP.

### 3.3 ADM.

Las mediciones llevadas a cabo por ADM para seguir la respuesta viscoelástica del iPP y sus nanocompuestos en función de la temperatura se muestran en la Tabla 2. Los resultados muestran como la presencia de los TiNTs en la matriz polimérica incrementa significativamente el módulo de almacenamiento (C). Este aumento podría estar directamente relacionado con el refuerzo mecánico propiciado por los TiNTs dentro de la matriz, ya que el estrés puede transferirse de la matriz de iPP a los TiNTs, reduciendo la movilización y la deformación de la matriz polimérica. El incremento fue del 66 y 157% para los nanocompuestos a 1 y 1,5% en peso en comparación con el iPP puro. (Cheng *et al.*, 2009; Gonzalez-Calderon *et al.*, 2015; Bashir, 2021).

El estudio del módulo de pérdida ( $E''$ ) puede proporcionar información relacionada con la cantidad de energía disipada por un material en forma de fricción interna o movimientos moleculares (Gonzalez-Calderon *et al.*, 2015). Los resultados mostraron un incremento sistemático en la respuesta de  $E''$  para los nanocompuestos, mejorando las propiedades viscoelásticas del material, como se observa en la Tabla 2. Dicho aumento puede estar relacionado a la presencia de cristales  $\beta$  dentro de la matriz polimérica del iPP (observados por medio de difracción de rayos-X), ya que dicha fase cristalina cuenta con más barreras o puntos de ataduras interconectados que contribuyen a disipar la energía dentro del material presentando propiedades de impacto elevadas (Gonzalez-Calderon *et al.*, 2015; Fierro-Gonzalez *et al.*, 2018). Sin embargo, se ha demostrado en la literatura que pequeños porcentajes de  $k\beta$  no influyen de manera significativa en la respuesta del módulo de pérdida en comparación con el polímero puro (Striebeck, 2014; Muniyappan *et al.*, 2017; Zhang y Kraus, 2017; Fierro-gonza *et al.*, 2018; Gonzalez-Calderon *et al.*, 2022).

Tabla 2: Respuesta dinámica mecánica para los diferentes sistemas nanocompuestos y porcentaje de cristal  $\beta$  en la matriz.

Muestra.	Valores de análisis dinámico mecánico.			Valores de difracción.
	$E'$ (MPa).	$E''$ (MPa).	$T_g$ (°C).	$K_\beta$ (%).
iPP	21	0.97	10	0
iPP/TiNTs 1 p/p%	35	1.54	11	13
iPP/TiNTs 1.5 p/p%	54	2.45	12	15

Por otra parte, Hertle et al., 2016 y Spoerk et al., 2018, 2020, estudiaron la adición de rellenos de baja relación de aspecto a matrices poliméricas de iPP. Tales rellenos tendían a disminuir la cantidad de orientación de las cadenas de polímero, mejorando las propiedades mecánicas de piezas de iPP procesadas por medio de FDM. Gonzalez-Calderon *et al.*, 2022, determinaron que los TiNTs sintetizados por medio de la ruta alcalina hidrotermal contaban con una relación de aspecto baja. Quizá al procesar por medio de FDM nanocompuestos de iPP/TiNTs, dichas nanoestructuras tienden a disminuir las orientaciones de las cadenas amorfas del polímero. Lo anterior podría permitir una mejor difusión del

esfuerzo entre cada capa, donde quizá los nanotubos se encuentran incrustados, generando interconexiones a nivel macro (en los ejes Y y Z de la estructura) ayudando a la disipación de la energía. En la Tabla 2, se muestra el comportamiento de  $\tan \delta$ , donde del valor máximo del pico puede obtenerse la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) (calculado por el software pyris de la marca Perkin Elmer). Acorde a la literatura, si las interacciones interfaciales entre las matrices poliméricas y sus refuerzos son suficientemente fuertes, el valor de la  $T_g$  puede desplazarse hacia valores de temperatura elevados, sugiriendo una buena dispersión de los TiNTs en la matriz polimérica, interfiriendo en la movilidad de las cadenas adyacentes (Tajvidi *et al.*, 2006; Cheng *et al.*, 2009; Brostow *et al.*, 2011; Bashir, 2021). Los resultados muestran un incremento progresivo de la  $T_g$  a medida que se incrementa el porcentaje de TiNTs. Esta observación, aunada con el incremento de  $E'$  podría sugerir la existencia de una buena dispersión y adhesión en la interface entre la matriz polimérica y los TiNTs.

#### 4. Conclusiones.

La adición de TiNTs a una matriz polimérica de iPP contribuyeron de manera significativa en el aumento de las propiedades termo mecánicas ( $E'$  y  $E''$ ) de los nanocompuestos. El aumento de la rigidez en función de la adición de los TiNTs podrán ser indicios de una buena dispersión e interface entre matriz polimérica y nano refuerzo (mostrando una mejoría del 66 y 157%). Por otro, el aumento en la disipación de energía ( $E''$ ) dentro del material podría estar relacionada a la presencia del polimorfo  $\beta$  debido a posibles recristalizaciones durante la impresión 3D. El aumento progresivo de la  $T_g$  a temperaturas elevadas puede estar relacionado con una buena interacción entre las cadenas de iPP y la superficie de los TiNTs.

#### Agradecimientos

Este trabajo se llevó a cabo gracias al proyecto 14077.22-P financiado por el TecNM y a la beca de maestría 1104047 otorgada por el CONACyT.

#### Referencias.

- Bashir, M.A., 2021, Use of Dynamic Mechanical Analysis (DMA) for Characterizing Interfacial Interactions in Filled Polymers: Solids 2(1), 108–120. <https://doi.org/10.3390/solids2010006>
- Bertolino, M., Battagazzore, D., Arrigo, R., Frache, A., 2021, Designing 3D printable polypropylene: Material and process optimisation through rheology: Additive Manufacturing 40(October 2020), 101944. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.101944>
- Brostow, W., Lobland, H.E.H., Narkis, M., 2011, The concept of materials brittleness and its applications: Polymer Bulletin 67(8), 1697–1707. <https://doi.org/10.1007/s00289-011-0573-1>
- Carneiro, O.S., Silva, A.F., Gomes, R., 2015, Fused deposition modeling with polypropylene: Materials and Design 83, 768–776. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.053>
- Cheng, S., Lau, K. tak, Liu, T., Zhao, Y., Lam, P.M., Yin, Y., 2009, Mechanical and thermal properties of chicken feather fiber/PLA green composites: Composites Part B: Engineering 40(7), 650–654. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2009.04.011>

- Fierro-gonza, J.C., Velasco-santos, C., Martí, A.L., 2018, Modification of graphene oxide to induce beta crystals in isotactic polypropylene.: <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2866-3>
- Gonzalez-Calderon, J.A., Vallejo-Montesinos, J., Mata-Padilla, J.M., Pérez, E., Almendarez-Camarillo, A., 2015, Effective method for the synthesis of pimelic acid/TiO<sub>2</sub> nanoparticles with a high capacity to nucleate β-crystals in isotactic polypropylene nanocomposites: *Journal of Materials Science* 50(24), 7998–8006. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9365-6>
- Gonzalez-Calderon, J.A., Fierro-Gonzalez, J.C., Peña-Juarez, M.G., Perez, E., Almendarez-Camarillo, A., 2022, Influence of the chemical functionalization of titanium oxide nanotubes on the non-isothermal crystallization of polypropylene nanocomposites: *Journal of Materials Science* 57(10), 5855–5872. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07009-x>
- Hertle, S., Drexler, M., Drummer, D., 2016, Additive Manufacturing of Poly (propylene ) by Means of Melt Extrusion: 1–12. <https://doi.org/10.1002/mame.201600259>
- Jin, M., Neuber, C., Schmidt, H., 2020, Tailoring polypropylene for extrusion-based additive manufacturing: *Additive Manufacturing* 33(January), 101101. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101101>
- Jones, A.T., Aizlewood, J.M., Beckett, D.R., 1964, Crystalline forms of isotactic polypropylene: *Die Makromolekulare Chemie* 75, 134.
- Morgan, D.L., 2010, Alkaline Hydrothermal Treatment of Titanate: Queensland University of Technology (August), 172.
- Muniyappan, S., Solaiyammal, T., Sudhakar, K., Karthigeyan, A., Murugakoothan, P., 2017, Conventional hydrothermal synthesis of titanate nanotubes: Systematic discussions on structural, optical, thermal and morphological properties: *Modern Electronic Materials* 3(4), 174–178. <https://doi.org/10.1016/j.moem.2017.10.002>
- Patiño-almanza, R., Rivera-armenta, J.L., Strachota, A., 2022, 3D printing of a composite iPP / quill of chicken feathers functionalized with pimelic acid: (August), 1–11. <https://doi.org/10.1002/pc.27072>
- Spoerk, M., Sapkota, J., Weingrill, G., Fischinger, T., Arbeiter, F., Holzer, C., 2017, Shrinkage and Warpage Optimization of Expanded-Perlite-Filled Polypropylene Composites in Extrusion-Based Additive Manufacturing: *Macromolecular Materials and Engineering* 302(10), 1–13. <https://doi.org/10.1002/mame.201700143>
- Spoerk, M., Arbeiter, F., Raguž, I., Weingrill, G., Fischinger, T., Traxler, G., Schuschnigg, S., Cardon, L., Holzer, C., 2018, Polypropylene Filled With Glass Spheres in Extrusion-Based Additive Manufacturing: Effect of Filler Size and Printing Chamber Temperature: *Macromolecular Materials and Engineering* 303(7). <https://doi.org/10.1002/mame.201800179>
- Spoerk, M., Holzer, C., Gonzalez-Gutierrez, J., 2020, Material extrusion-based additive manufacturing of polypropylene: A review on how to improve dimensional inaccuracy and warpage: *Journal of Applied Polymer Science* 137(12), 1–16. <https://doi.org/10.1002/app.48545>
- Stribeck, N., 2014, Functionalization of multi-walled carbon nanotubes ( MWCNTs ) with pimelic acid molecules : effect of linkage on b -crystal formation in an isotactic polypropylene ( iPP ) matrix.: <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8706-1>
- Tajvidi, M., Falk, R.H., Hermanson, J.C., 2006, Effect of natural fibers on thermal and mechanical properties of natural fiber polypropylene composites studied by dynamic mechanical analysis: *Journal of Applied Polymer Science* 101(6), 4341–4349. <https://doi.org/10.1002/app.24289>
- Tian, X., Todoroki, A., Liu, T., Wu, L., Hou, Z., Ueda, M., Hirano, Y., Matsuzaki, R., Mizukami, K., Iizuka, K., Malakhov, A. v., Polilov, A.N., Li, D., Lu, B., 2022, 3D Printing of Continuous Fiber Reinforced Polymer Composites: Development, Application, and Prospective: *Chinese Journal of Mechanical Engineering: Additive Manufacturing Frontiers* 100016. <https://doi.org/10.1016/j.cjmeam.2022.100016>
- Vidakis, N., Petousis, M., Velidakis, E., Tzounis, L., Mountakis, N., Kechagias, J., Grammatikos, S., 2021, Optimization of the Filler Concentration on Fused Filament Fabrication 3D Printed Polypropylene with Titanium Dioxide Nanocomposites: *Materials* 14(11), 3076. <https://doi.org/10.3390/ma14113076>
- Wang, J., Xie, H., Weng, Z., Senthil, T., Wu, L., 2016, A novel approach to improve mechanical properties of parts fabricated by fused deposition modeling: *Materials and Design* 105, 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.05.078>
- Wang, L., Gardner, D.J., 2017, Effect of fused layer modeling (FLM) processing parameters on impact strength of cellular polypropylene: *Polymer* 113, 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.02.055>
- Wang, L., Sanders, J.E., Gardner, D.J., Han, Y., 2018, Effect of fused deposition modeling process parameters on the mechanical properties of a filled polypropylene: *Progress in Additive Manufacturing* 3(4), 205–214. <https://doi.org/10.1007/s40964-018-0053-3>
- Zhang, P., Kraus, T., 2017, Anisotropic nanoparticles as templates for the crystalline structure of an injection molded isotactic polypropylene/TiO<sub>2</sub> nanocomposite: *Polymer* 130, 161–169. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.09.067>