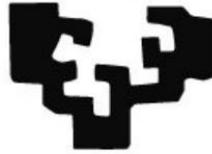


eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Composites Poliméricos Conductores y Piezorresistivos Integrados mediante Procesos de Fabricación Avanzada

Memoria para optar al Grado de Doctor por la Universidad del
País Vasco (UPV/EHU) presentada por

Jose Ramón Dios Peón

Leioa, enero 2021



Este trabajo de investigación para optar al Grado de Doctor por la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) se ha realizado en colaboración entre el Centro Tecnológico GAIKER, el Centro de Excelencia BERC BCMaterials de la UPV/EHU y el grupo *Electroactive Smart Materials* (ESMG) del Centro de Física de la Universidad de Miño (Braga) – Portugal, donde se desarrolló una estancia científica.

Agradecer especialmente al Departamento de Desarrollo Económico e Infraestructuras del GOBIERNO VASCO a través del Programa ELKARTEK, gracias al cual proyectos como ACTIMAT 2018 – 2019 “Materiales Inteligentes para productos y procesos de Fabricación Avanzada” e IDEA 2019 – 2020 “Investigación y Desarrollo en Electrónica Aditiva 3D”, han soportado las actividades de investigación en las cuales se ha desarrollado la presente Tesis.

RESUMEN

En las últimas décadas, el interés por los composites poliméricos funcionales ha crecido sustancialmente por su gran potencial para la integración y simplificación de dispositivos multifuncionales de los productos y procesos de la Industria 4.0.

La obtención de propiedades funcionales como la piezorresistividad en materiales poliméricos está ampliamente documentada en la bibliografía científica y aunque su adaptación a las nuevas tecnologías de impresión ya se vislumbraba como alcanzable en superficies planas a través de nuevas tintas piezorresistivas, todavía suponía todo un reto en impresión 3D. Hace tan solo cinco años se disponía de muy pocos materiales hábiles comerciales para impresión por fusión de filamento y era muy arriesgado considerar la posibilidad de poder disponer de nuevos materiales con funcionalidad conductora eléctrica y sensora para tal impresión.

Para lograr dotar de propiedades piezorresistivas a la pieza impresa polimérica ha sido necesario, considerar el conocimiento previo y analizar la influencia en la piezorresistividad de tres factores fundamentales, a saber, la naturaleza de la matriz polimérica, la naturaleza y tipo de carga empleada para dotar al polímero de capacidad conductora eléctrica y los efectos del proceso de transformación sobre la dispersión de la carga.

Analizado el efecto de estos tres factores, ha sido necesario estudiar las propiedades reológicas de los materiales para impresión 3D con el objeto de ajustar las propiedades funcionales de los composites a las necesidades del proceso de impresión. Además, junto a las dificultades propias relacionadas con los materiales se ha sumado la dificultad técnica de adecuar el proceso de impresión en dos cabezales, para poder combinar materiales estructurales y funcionales en un mismo proceso de impresión.

Finalmente se han desarrollado demostradores que permiten visualizar mejor el alcance de los resultados obtenidos, que confiamos que inciten e inviten a llevar a cabo nuevas investigaciones en colaboración.

LABURPENA

Azken hamarkadetan, 4.0 Industriako produktu eta prozesuetako gailu multifuntzionalak integratzeko eta sinplifikatzeko duten ahalmen handia dela eta, konposite polimeriko funtzionalekiko interesa nabarmen hazi egin da.

Material polimerikoetan piezoresistibitatea bezalako propietate funtzionalen lorpena oso dokumentatuta dago literatura zientifikoan, eta nahiz eta tintaz piezoresistibo berrien bidez inprimatzeko teknologia berrietara egokitzea gainazal lauetan lor daitekeela ematen du, 3D inprimaketa oraindik erronka bat da. Duela bost urte soilik komertzialki gai ziren harizko fusio inprimaketarako material gutxi zegoen eta inprimatze horretarako eroale elektrikoa eta sentsore funtzionalitatea duten material berriak edukitzeko aukera oso saila zen.

Inprimatutako pieza polimerikoari propietate piezoresistenteak gehitzeko, beharrezkoa izan da ezagupenaren egoera ondo ezagutzea eta piezoresistibitatean oinarritzko hiru faktoreen eragina aztertzea, hau da, matrize polimerikoaren izaera, polimero eroale elektrikoa izateko karga izaera eta mota eta karga barreiatzean eraldaketa prozesuaren efektuak.

Hiru faktore horien eragina aztertu ondoren, beharrezkoa izan da 3D inprimaketarako materialen propietate erreologikoak aztertzea, konpositeen propietate funtzionalak inprimatze prozesuaren beharretara egokitzeke. Gainera, materialek berezko dituzten zailtasunekin batera, inprimatze prozesua bi burutan egokitzeke zailtasun teknikoak gehitu da, inprimatze prozesu berean material estrukturalak eta funtzionalak konbinatzeko.

Azkenean, lortutako emaitzen garrantzia hobeto ikusteko erakustaldiak garatu egin dira, zeinek lankidetzak-ikerketak berriak gonbidatuko eta bultzatuko dutela espero dugu.

ABSTRACT

In the last decades, the interest in functional polymeric composites has increased substantially due to their strong potential to integrate and simplify multifunctional devices used in the Industry 4.0 products and processes.

The achievement of functional properties such as the piezoresistivity in polymeric materials is widely documented in the scientific literature and its adaptation to new printing technologies has already been considered as achievable on flat surfaces through new piezoresistive inks. Nevertheless, it has been an important challenge with respect 3D printing technologies. Only five years ago, there were very few commercially available materials for filament fusion printing, and it was very risky to consider the possibility of getting new materials with electrically conductive and sensing functionalities available for printing.

In order to bring the piezoresistive properties to the polymeric printed part, it has been necessary to know the state of the art and analyse the influence on piezoresistivity of three essential factors: the nature of the polymeric matrix, the nature and type of filler used to provide the polymer with electrically conductive properties and the effects of the transformation process on the filler's dispersion.

After analysing the effect of these three factors, it has been also necessary to study the rheological properties of the 3D printing materials to adjust the functional properties of the composites to the needs of the printing process. In addition to the difficulties inherent to the materials, the technical difficulty of adapting two extruders in the printing process has been considered, to be able to combine structural and functional materials in the same printing process.

Finally, demonstrators have been developed to better visualize the potential of the obtained results. We hope that the result of the present work will encourage to carry out new collaborative research in this important field.

Agradecimientos

Sin duda son muchas las personas a las que, de modo consciente o inconsciente por mi parte, debo agradecer el poder desarrollar y presentar la tesis. Por ello en primer lugar, quiero de modo general agradecer a todas las personas que hayan apoyado, permitido, soportado y hecho realidad de algún modo el que pueda haber dedicado 4 años a la realización del trabajo que se presenta. No es para mí el primer intento de finalización del trabajo de una tesis, por lo que sé bien lo que cuesta mantener la voluntad de continuar y llevar a buen puerto el trabajo realizado, por lo que agradezco de todo corazón a todas las personas que me habéis ayudado de un modo u otro en poder hacerlo posible.

A mi familia más directa Pilar y Nahia, las primeras consultadas para poder acometer esta andadura y sin duda las más afectadas por mis horas de ausencia. Las primeras en animarme en el emprendimiento de esta difícil singladura, la cual me ha aportado nuevo conocimiento profesional y enorme valor humano a través de las personas con las que he podido trabajar.

Continuando en orden cronológico a los compañeros de GAIKER que me aconsejaron y me pusieron delante la idea de hacer una tesis. Lo que en principio me pareció una locura innecesaria, resultó ser el remedio a muchos de los problemas por entonces y el mejor camino a seguir. Compañeros y amigos de proyectos como ACTIMAT, Jon Gutiérrez y Manu Barandiarán, por su apoyo incondicional desde el principio y por ponerme en contacto con la mejor persona para dirigir la tesis, Senentxu Lanceros-Méndez. Estaré siempre agradecido a Senentxu por su confianza, apoyo y generosidad al permitirme entrar en un entorno de trabajo de investigación que me ha permitido aprender y volver a disfrutar de la química y la física de los materiales. Toda una fuente de nuevo conocimiento y colaboración con grandes investigadores para los cuales no tengo palabras de agradecimiento suficientes. Beatriz Gonzalo, codirectora de tesis y compañera de trabajo en GAIKER, referencia fundamental agradecerle su apoyo y tesón durante todos estos años.

A la Universidad del País Vasco sus profesores y sus gentes, muy especialmente a Luis León y a Matilde, al igual que Senentxu su enorme generosidad y amor a los polímeros dio lugar a toda una familia en el Departamento de Química Macromolecular de la cual estoy orgulloso de pertenecer. Mi vida profesional en GAIKER la debo en gran medida a Luis León y todo su equipo y siempre por ello estarán para mí muy presentes. Que decir

de Jose Luis Vilas, tutor de tesis, pero sobre todo amigo y compañero de promoción y aventuras. A todos los “*Químico Físicos de Macromoléculas del 87*” decirles que tenemos aún mucho por lo que brindar y celebrar.

GAIKER, siempre me apoyó en mi formación como profesional. El apoyo tanto afectivo en lo personal como en la disponibilidad de recursos en materiales y equipamiento ha sido siempre al máximo nivel. Quiero destacar su valor más importante, las personas y compañeros con los que he compartido actividades y sin los cuales no hubiese sido posible realizar todo este trabajo. Quiero agradecer especialmente algunas personas como Juan Carlos Manchado, Juan José Campo, William Greaves, Lina Matellanes, Ane Alonso, Laura Domínguez y Gorka Diaz entre otros, los cuales que me han ayudado en muchos de los análisis y actividades relacionadas con la presente investigación.

También agradecer al BCMaterials todo su apoyo, tanto en medios como en personal, muy especialmente la excelente ayuda por parte de Clara García-Astrain, Carmen Rial, Nikola Perinka y Eduardo Fernández. Muchas gracias a todas las personas que componen el BCMaterials y del cual ya me considero parte.

Guardo un especial agradecimiento para Pedro Costa del Centro de Física de la Universidad de Miño en Braga (Portugal) por su apoyo incondicional. Su aportación magistral ha sido constante desde el principio hasta el final, un honor poder aprender directamente de una de las personas que mejor conoce la física y química de los materiales piezorresistivos y siempre desde la colaboración más abierta y colaborativa. Ha sido un placer poder conocer el enorme equipo humano que compone el grupo de materiales electroactivos del Centro de Física en Braga y Guimaraes, los cuales me acogieron como uno más y espero poder seguir manteniendo el contacto con todos ellos a través del BCMaterials.

También agradecer a todos los investigadores que han participado en el proyecto ACTIMAT en cualquiera de sus ediciones (germen de esta tesis) y que desde siempre me han apoyado y animado en seguir investigando en los materiales poliméricos funcionales, gracias a los cuales resulta un placer adentrarse en los secretos de estos materiales tan singulares y en los cuales queda tanto aún por investigar.

Muchas gracias a todos,

*Lo que se oye se olvida,
lo que se ve se recuerda,
lo que se hace se aprende.
(Confucio, siglo V a.C.)*

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. Introducción.....	1
1.1 Introducción.....	3
1.1.1 <i>Fabricación Avanzada y Materiales Avanzados</i>	3
1.1.2 <i>Sensores</i>	5
1.1.3 <i>Materiales sensores de deformación</i>	6
1.2 Piezorresistividad: principios básicos.....	10
1.2.1 <i>Grado de percolación</i>	11
1.2.2 <i>Dispersión de la carga</i>	13
1.2.3 <i>Efecto piezorresistivo</i>	16
1.2.4 <i>Sensor piezorresistivo</i>	20
1.3 Objetivos.....	22
1.3.1 <i>Innovación</i>	22
1.3.2 <i>Objetivo Principal</i>	24
1.4 Metodología.....	25
1.5 Estructura de la Tesis.....	27
1.6 Referencias.....	28
CAPÍTULO 2. Materiales y métodos experimentales.....	33
2.1 Materiales.....	35
2.1.1 <i>Matrices termoplásticas</i>	35
2.1.2 <i>Matrices elastoméricas</i>	38
2.1.3 <i>Disolventes</i>	41
2.1.4 <i>Cargas conductoras</i>	43
2.2 Procesado de composites.....	48
2.2.1 <i>Dispersión en disolución</i>	48
2.2.2 <i>Extrusión</i>	50
2.3 Técnicas de caracterización y condiciones de ensayo.....	52
2.3.1 <i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	52
2.3.2 <i>Análisis químico por Espectroscopía de Infrarrojos</i>	53
2.3.3 <i>Termogravimetría</i>	53
2.3.4 <i>Calorimetría Diferencial de Barrido</i>	54
2.3.5 <i>Propiedades reológicas</i>	54
2.3.6 <i>Propiedades eléctricas</i>	61
2.3.7 <i>Propiedades dieléctricas</i>	67

2.3.8	<i>Propiedades mecánicas</i>	67
2.3.9	<i>Propiedades electromecánicas</i>	68
2.4	Referencias	73
CAPÍTULO 3. Influencia de la matriz en la piezorresistividad.		75
3.1	Introducción	77
3.2	Preparación de muestras	79
3.3	Resultados	81
3.3.1	<i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	81
3.3.2	<i>Análisis químico por Infrarrojos</i>	84
3.3.3	<i>Termogravimetría</i>	87
3.3.4	<i>Calorimetría Diferencial de Barrido</i>	91
3.3.5	<i>Propiedades eléctricas</i>	97
3.3.6	<i>Propiedades mecánicas</i>	100
3.3.7	<i>Propiedades electromecánicas</i>	106
3.4	Conclusiones	112
3.5	Referencias	115
CAPÍTULO 4. Efecto del tipo de carga en la piezorresistividad.		119
4.1	Introducción	121
4.2	Preparación de composites	123
4.2.1	<i>Dispersión líquida</i>	123
4.3	Caracterización de los composites	124
4.3.1	<i>Caracterización morfológica</i>	124
4.3.2	<i>Análisis químico por infrarrojos</i>	125
4.3.3	<i>Análisis térmico</i>	126
4.3.4	<i>Propiedades eléctricas</i>	129
4.3.5	<i>Propiedades mecánicas</i>	130
4.3.6	<i>Tratamiento térmico</i>	135
4.3.7	<i>Propiedades electromecánicas</i>	137
4.4	Conclusiones	139
4.5	Referencias	140
CAPÍTULO 5. Efecto del proceso en la piezorresistividad		143
5.1	Introducción	145
5.2	Preparación de composites por fundido	146
5.2.1	<i>Dispersión en fundido por extrusión</i>	148
5.2.2	<i>Procesado por laminación</i>	150
5.2.3	<i>Procesado por inyección</i>	151

5.3	Caracterización de los compounds obtenidos	153
5.3.1	<i>Caracterización morfológica de la dispersión en fundido</i>	153
5.3.2	<i>Análisis por espectroscopía de infrarrojos</i>	155
5.3.3	<i>Análisis térmico TG y DSC</i>	156
5.3.4	<i>Propiedades eléctricas</i>	158
5.3.5	<i>Propiedades reológicas</i>	161
5.3.6	<i>Propiedades mecánicas</i>	172
5.3.7	<i>Propiedades electromecánicas</i>	176
5.4	Conclusiones	182
5.5	Referencias	186
CAPÍTULO 6. Impresión 3D de polímeros piezorresistivos.		189
6.1	Introducción	191
6.1.1	<i>El proceso de impresión</i>	192
6.1.2	<i>Materiales para impresión por Fusión de Filamento</i>	195
6.2	Preparación de filamentos para impresión	196
6.3	Resultados en el proceso de impresión	199
6.3.1	<i>Impresión de filamentos de policarbonato</i>	199
6.3.2	<i>Impresión de filamentos elastoméricos de base estirénica</i>	202
6.3.3	<i>Impresión de filamentos de ácido poliláctico</i>	203
6.4	Propiedades de las piezas impresas	205
6.4.1	<i>Aspectos morfológicos</i>	205
6.4.2	<i>Propiedades eléctricas</i>	206
6.4.3	<i>Propiedades reológicas</i>	207
6.4.4	<i>Propiedades mecánicas</i>	209
6.4.5	<i>Propiedades electromecánicas</i>	212
6.5	Conclusiones	220
6.6	Referencias	223
CAPÍTULO 7. Aplicación funcional de materiales piezorresistivos.		227
7.1	Introducción	229
7.2	Demostrador 1: Registro de la huella al caminar	231
7.2.1	<i>Preparación del demostrador</i>	231
7.2.2	<i>Circuito eléctrico</i>	233
7.2.3	<i>Respuesta de los sensores de presión</i>	234
7.3	Demostrador 2: Endoscopio con monitorización de la deformación	235
7.3.1	<i>Simulación por elementos finitos</i>	235
7.3.2	<i>Monitorización del movimiento del endoscopio</i>	238

7.4	Demostrador 3: Impresión 3D piezorresistiva para monitorización estructural	240
7.4.1	<i>Simulación por elementos finitos</i>	241
7.4.2	<i>Resultados experimentales</i>	242
7.4.3	<i>Modelo de ala con sistema de interrogación integrado</i>	245
7.5	Conclusiones	247
7.6	Referencias	249
CAPÍTULO 8. Conclusiones y trabajos futuros.		253
8.1	Conclusiones	255
8.2	Trabajos futuros de investigación	259
8.3	Referencias	265

Lista de Abreviaturas

A

A	Área o Constante de Arrhenius
ABS	<i>Acrylonitrile Butadiene Styrene</i> , Poliacrilonitrilo butadieno estireno
AC	<i>Alternating Current</i> , Corriente Alterna
AM	<i>Additive Manufacturing</i> , Manufactura Aditiva
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i> , Reflectancia Total Atenuada

B

BET	<i>Brunauer, Emmett y Teller</i> , Método de análisis de Área Superficial
BCM	BCMaterials

C

C	Capacitancia
cc	Centímetros cúbicos
CCVD	<i>Catalytic Chemical Vapor Deposition</i> , Deposición Química de Vapor
CB	<i>Carbon Black</i> , Negro de Humo o partículas de carbono.
CNF	<i>Carbon Nanofibers</i> , Nanofibras de carbono
CNT	<i>Carbon Nanotubes</i> , Nanotubos de carbono
CPC	<i>Conductive Polymer Composite</i> , Composite polimérico conductivo
CPME	<i>Cyclopentyl Methyl Ether</i> , Ciclopentil metil éter

D

d	Distancia
DAQ	<i>Data Acquisition</i> , Aduisición de datos
DC	<i>Direct Current</i> , Corriente continua
DCM	<i>Dichloromethane</i> , Diclorometano
DLP	<i>Digital Light Processing</i> , Procesamiento por luz digital
DMF	<i>Dimethylformamide</i> , Dimetilformamida
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> , Calorimetría Diferencial de Barrido

E

E	Energía, Módulo de elasticidad o Módulo de Young
ESD	Electrostatic discharge, Descargas electrostáticas
EMI	Electromagnetic interference, Interferencias electromagnéticas

F

F	Fuerza
FA	Fabricación Avanzada
FCR	<i>Fractional Change in Resistivity</i> , Cambio Fraccional de Resistividad
FDA	<i>Food and Drug Administration (USA)</i> , Regulación de Alimentos y Medicinas en USA.
FDM	<i>Fused Deposition Modeling</i> , Procesado por Fusión de Filamento
FEM	<i>Finite Element Method</i> , Análisis por elementos finitos

FE-SEM	<i>Field Emission Scanning Electron Microscope</i> , Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo
FFF	<i>Fused Filament Fabrication</i> , Fabricación por Fusión de Filamento
FFM	<i>Fused Filament Modeling</i> , Modelado por fusión de filamento
FG	Factor de galga de un sensor, sensibilidad
FLM	<i>Fused Layer Modelling</i> , Modelado por capas en fundido
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> , Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

G

G	Grafeno
---	---------

H

h	<i>Hight</i> , Altura
H _c	Entalpia del pico de cristalización
H _m	Entalpia del pico de fusión
HEPA	<i>High Efficiency Particle Arresting</i> , Filtrado de alta eficacia

I

I	Intensidad
IA	<i>Instrumentation Amplifier</i> , Amplificador Instrumental
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> , Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente
IoT	<i>Internet of Things</i> , Internet de las cosas
IME	<i>In Mold Electronics</i> , Moldeado de electrónica en molde.
IR	<i>Infrared</i> , Infrarrojo
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> , Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

J

J	Julios
---	--------

K

k	Kilo
---	------

L

L	Inductancia
l	Longitud

M

M	Mega
M _n	Peso molecular promedio en número
M _w	Peso molecular promedio en peso
m	Metro, Masa
mm	Milímetro
MEX	<i>Additive Manufacturing technology material extrusión</i> , Tecnología de fabricación aditiva por extrusión de materiales

MFI *Melt Flow Index*, Índice de Fluidez
MWCNT *Multi Wall Carbon Nanotubes*, Nanotubos de Carbono Multipared

N

N Newton
NI *National Instruments*
nm Nanómetro

P

PANI *Polyaniline*, Polianilina
PC *Polycarbonate*, Policarbonato
PCTI Plan de Ciencia Tecnología Innovación
PDI *Polydispersity Index*, Índice de polidispersidad
PET *Polyethylene terephthalate*, Tereftalato de polietileno
PLA *Polylactic acid*, Ácido poliláctico
PP *Polypropylene*, Polipropileno
PPy *Polypyrrole*, Polipirrol
PS *Polystyrene*, Poliestireno
Ps *Pressure sensibility*, Sensibilidad a la presión
PTh *Polythiophene*, Politiofeno
PVDF *Polyvinylidene Fluoride*, Polifluoruro de vinilideno

Q

Q Calor

R

R Resistencia eléctrica
RIS3 *Research and Innovation Strategy for Smart Specialisation*, Estrategia de Especialización Inteligente

S

S Siemens
SAOS *Small Amplitude Oscillatory Shear*, Cizalla de Oscilación de baja Amplitud.
SBS *Poly (styrene-butadiene-styrene)*, Copolímero de Estireno-Butadieno-Estireno
SEBS *Poly (styrene-ethylene-butylene-styrene)*, Copolímero de Estireno-Etileno-Butileno-Estireno
SEM *Scanning Electron Microscope*, Microscopía Electrónica de Barrido
SHM *Structural Health Monitoring*, Monitorización de la Salud Estructural
SLA *Stereo Lithography Apparatus*, Estereolitografía
SLS *Selective Laser Sintering*, Sinterizado Selectivo por Láser
SWCNT *Single Wall Carbon Nanotube*, Nanotubo de una sola pared.

T

t Espesor
T_c Temperatura de cristalización

T_g	<i>Glass Transition Temperature</i> , Temperatura de transición vítrea
T_m	<i>Melt temperature</i> , Temperatura de fusión
T_{onset}	Temperatura de inicio de los procesos de degradación térmica.
T_{max}	Temperatura en la cual se produce la máxima degradación térmica
TEDS	<i>Transducer Electronic Data Sheet</i> , Hoja de Datos Electrónicos del Transductor
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> , Microscopía Electrónica de Transmisión
TGA	<i>Thermal Gravimetric Analysis</i> , Análisis Termogravimétrico
TPE	<i>Thermoplastic elastomers</i> , Elastómeros Termoplásticos
TPS	<i>Styrenic thermoplastic elastomer</i> , Elastómeros Termoplásticos en base Estirénicos
TPU	<i>Thermoplastic polyurethane</i> , Elastómeros Termoplásticos en base Poliuretano

U

UART	<i>Universal Asynchronous Receiver-Transmitter</i> , Receptor-Transmisor Asíncrono Universal.
UAV	<i>Unmanned Aerial Vehicle</i> , Vehículo aéreo no tripulado
UPV/EHU	Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea
USB	<i>Universal Serial Bus</i>
USP	<i>United States Pharmacopeia and National Formulary (USP-NF)</i> , Listado de medicamentos de los Estados Unidos
UTS	<i>Ultimate tensile strength</i> , valor de resistencia máxima.
UV	Ultravioleta

V

V	Voltaje, tensión eléctrica.
VGA	<i>Automatic Guided Vehicle</i> , Vehículos de Guiado Autónomo

W

W	<i>Watt</i> , Watio
w	<i>Width</i> , Anchura
wt%	<i>Weight percent</i> , Porcentaje en peso

X

X	Eje cartesiano, abscisas, en el espacio eje de longitud.
x	Variable

Y

Y	Eje cartesiano, ordenada espacial, en el espacio eje de profundidad
y	Función

Z

Z	Impedancia
z	Eje espacial, altura

Lista de Símbolos

α	proporcional
$\dot{\gamma}$	gradiente de velocidad “ <i>shear rate</i> ”
Δ	incremento, variación
ε	deformación
ε_0	deformación inicial
ε_m	constante dieléctrica del material
η	viscosidad dinámica
λ	longitud de onda, o tiempo de relajación (reología)
$1/\lambda$	número de onda
μm	micrómetro, micra
ν	coeficiente de Poisson
ρ	resistividad específica o resistividad
ρ_s	resistividad superficial
ρ_v	resistividad volumétrica
σ	tensión mecánica, conductividad eléctrica
τ	tensión de cizalla “ <i>shear stress</i> ”
ϕ_f	fracción de carga conductiva (en volumen v/v o % en peso)
ϕ_c	concentración crítica del umbral de percolación
Ω	ohmio

CAPÍTULO 1. Introducción.

El capítulo de introducción presenta la apuesta y el entorno estratégico que representa actualmente las nuevas tecnologías de Fabricación Avanzada y la necesidad del desarrollo de nuevos materiales multifuncionales. Siendo los materiales multifuncionales una de las piedras angulares para el desarrollo de nuevos sensores necesarios para la revolución digital de la Industria 4.0, se presentan los materiales que componen los distintos sensores actuales de fuerza y deformación para posicionar de modo diferenciado a los materiales denominados piezoresistivos. Así como los principios básicos de la piezorresistividad y las principales variables físicas y químicas a considerar de cara a la obtención de polímeros con propiedades piezorresistivas.

Se presentan los objetivos de la Tesis orientados al logro de nuevos materiales piezorresistivos de base polimérica procesables mediante tecnologías de fabricación avanzada como la impresión 2D y 3D. Se muestra también la metodología para el logro consecutivo de cada uno de los objetivos específicos y la estructura de la Tesis, de cara a facilitar su lectura y comprensión.

1.1 Introducción

1.1.1 Fabricación Avanzada y Materiales Avanzados

Los recursos son limitados y por ello los Gobiernos establecen prioridades y tratan de sincronizar sus capacidades productivas y de investigación con las necesidades sociales e industriales de cada región. Se establecen así estrategias de impulso y apoyo a la investigación y a la producción en determinados ámbitos concretos. Esta estrategia a nivel europeo está definida desde 2014 en el “*Research and Innovation Strategy for Smart Specialisation*” (RIS3) y es aplicable a todos los países y regiones de Europa. De este modo España y el País Vasco han definido ya su estrategia RIS3 y en ambas estrategias, se ha identificado la Fabricación Avanzada (FA) como uno de los ámbitos más importantes[1], (Figura 1.1).

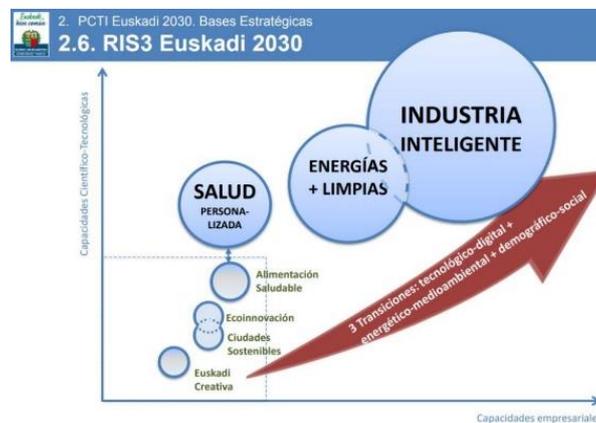


Figura 1.1.- Principales bases para la estrategia RIS3 en Euskadi[2].

La Fabricación Avanzada, también denominada en Euskadi “*Basque Industry 4.0*” es renombrada como Industria Inteligente en el nuevo Plan de Ciencia Tecnología Innovación (PCTI) 2030 del Gobierno Vasco[3]. Es un ámbito que identifica un conjunto de tecnologías y aplicaciones necesarias para el logro de una nueva revolución industrial, la revolución industrial 4.0., (Figura 1.2).



Figura 1.2.- Revolución Industrial en base a la estrategia RIS3 de Euskadi[2].

De este modo la Fabricación Avanzada adquiere una nueva dimensión convirtiéndose en una necesidad para la consecución de los principales objetivos del mercado; incrementar la producción, reducir costes de fabricación y operación, flexibilizar el proceso productivo y habilitar la escalabilidad en costes y funcionalidad. Las principales tecnologías, para alcanzar estos objetivos son:

- La inteligencia artificial.
- La realidad aumentada y realidad virtual. Tecnologías de visión y movilidad para la optimización de procesos en el ámbito industrial. Gemelos digitales.
- Vehículos aéreos no tripulados “*Unmanned Aerial Vehicle*” (UAV) o drones. Vehículos sin tripulación, capaces de mantener de manera autónoma un nivel de vuelo controlado y sostenido.
- Vehículos de Guiado Autónomo (VGA). Vehículos sin conductor, que se dirigen a su destino de manera automática y cuya función principal es el movimiento de materiales, asistir a determinados procesos y gestión de almacenes. Cobots, robots colaborativos fácilmente programables.
- *Wearable*. Dispositivos portátiles muy poco intrusivos y totalmente adaptados a las necesidades de los usuarios.
- Impresión 3D o fabricación aditiva. Forma de fabricación en la que se crean objetos en tres dimensiones a partir de la superposición aditiva de sucesivas capas de material,

Todas estas tecnologías orientadas al logro de una industria flexible, conectada y eficiente tienen como denominador común la necesidad de sensórica en los procesos de monitorización para el control de los productos, estructuras, procesos y personas. Se requieren sensores para la toma del dato, unidad elemental sobre la que se construyen las tecnologías y servicios digitales. La tendencia es incluso a la conectividad de todos los productos en un entorno global denominado el Internet de las cosas “*Internet of Things*” (IoT) [4] que, junto a las tecnologías de Big Data, permitirán interconectar todo promoviendo innumerables oportunidades de nuevos servicios basados en el dato, como monitorizar estructuras, procesos y hacer mantenimientos preventivos, entre otras muchas posibilidades.

Sensorizar, además de la obtención de una señal que posteriormente se convertirá en un dato tras un proceso de digitalización, también permite otras funciones tales como el sentido del tacto. Dentro de la Fabricación Avanzada, la robótica, los sistemas interface de comunicación entre la máquina y el hombre o la industria de precisión, entre otras, requieren de nuevas herramientas basadas en el sentido del tacto. Los materiales orgánicos con capacidades sensoras también están abriendo la puerta hacia el desarrollo de piel electrónica o sistemas táctiles avanzados[5], [6].

Por todo ello, los materiales avanzados representan una de las cuatro líneas de trabajo fundamentales que se desarrollan durante toda la cadena de valor dentro de la Fabricación Avanzada. De este modo, la investigación en nuevos materiales funcionales de base polimérica para el desarrollo de una nueva generación de sensores más integrables y procesables por tecnologías de proceso como la Fabricación Aditiva, es una de las líneas de investigación más alineada con las necesidades de las tecnologías de Fabricación Avanzada.

1.1.2 Sensores

Un sensor o “sonda” es un dispositivo que interactúa con la magnitud física o química que se desea evaluar y que al hacerlo sufre cambios en sus propiedades dando una respuesta proporcional al estímulo. En la industria, en el ámbito de la automatización, se prefiere manejar señales eléctricas dadas las ventajas que ofrece la electrónica actual. Por ello es necesario tratar la respuesta del sensor y traducirla a una magnitud que podamos manejar más fácilmente. Los transductores son los dispositivos que se encargan de dicha traducción y existe una gran variedad en función de las distintas propiedades y necesidades. Un transductor es un dispositivo capaz de transformar o convertir una determinada manifestación de energía de entrada en otra de salida. Muchos sensores de temperatura presentan de modo directo una variación en su resistencia eléctrica ante la temperatura, pero los sistemas de control no trabajan típicamente con señales de variación de resistencia sino con tensión o intensidad de corriente por lo que se requiere algún tipo de conversión. Se dispone en la industria de una amplia variedad de sensores para poder medir distintas propiedades químicas y físicas, tal como temperatura, la fuerza, el desplazamiento, el sonido, vibraciones, o luz, siendo necesario conocerlos para poder seleccionar el adecuado para cada caso. Todos los sensores se basan en materiales funcionales que responden de un modo preciso, reproducible y estable ante un estímulo físico determinado.

La respuesta del material sensor es una señal que requiere ser tratada y registrada en forma de dato. Para poder obtener información del elemento sensor se requiere un sistema de alimentación (fuente), un circuito eléctrico de tratamiento de la señal (amplificación, filtrado, análisis de la señal analógica, un sistema de digitalización de la señal) y un software con un sistema de registro y almacenamiento de datos. Los instrumentos de adquisición de datos, “Data Acquisition” (DAQ) (Figura 1.3) no solo reúnen muchas de estas acciones del tratamiento de la señal, sino que también permiten configurar el sistema a la medida de los parámetros de trabajo de cada sensor, rango de medida, niveles de excitación del sistema, o impedancia del sistema, parámetros que incluso pueden ser configurados de modo automático si se trata de un sensor o transductor dotado del sistema “*Transducer Electronic Data Sheet*”(TEDS), que

permite hacer una configuración de modo automático y contienen todo lo necesario para realizar una medida con el sensor. Un sistema DAQ conectado a un ordenador puede ser programable para la gestión de la toma de medidas proporcionando una solución muy potente y flexible tanto para la industria como para la investigación.



Figura 1.3.- Unidades necesarias para registrar datos a partir de un sensor[7].

El rendimiento de un sensor genérico generalmente se evalúa en los siguientes términos:

- Linealidad: cuán lineal es la salida con respecto a la solicitud de entrada.
- Deriva / estabilidad: cómo varía la salida si se aplica una solicitud constante (de larga duración).
- Histéresis: cuánto puede afectar un ciclo de carga y descarga a la salida en una solicitud determinada.
- Homogeneidad: qué tan similares son las respuestas de dos muestras del mismo sensor.
- Repetibilidad: cómo varía la respuesta si se somete a la misma solicitud en las mismas condiciones de prueba.

1.1.3 Materiales sensores de deformación

La variedad de materiales sensores es tan amplia como magnitudes físicas o químicas se desean medir, si bien una de las propiedades más generales a controlar en los productos, estructuras y procesos son las propiedades mecánicas, principalmente deformación ϵ , tensión mecánica σ , módulo elástico E y las fuerzas que soporta. Para la medida de fuerzas, deformaciones y presiones, se clasifican los materiales sensores en función de la propiedad inherente al material que responde ante el estímulo mecánico y pueden ser:

- Materiales capacitivos. Se basa en la variación de la capacidad dieléctrica del material (C) ante un esfuerzo mecánico en función de la aproximación de los electrodos del sistema condensador. El principio de la medición capacitiva se realiza cuando una de las placas del sistema condensador sufre una deformación o desplazamiento inducido por una fuerza, reduce la distancia entre las dos placas con el efecto de un aumento de la capacidad, manteniendo igual la

superficie y la constante dieléctrica del material (ϵ_m), (Figura 1.4). Esta variación de la capacidad se expresa generalmente, como la atenuación de una señal de corriente alterna o como un desplazamiento de frecuencia en un circuito resonante. Este tipo de sistemas permite la medición de presión con elevada sensibilidad y por lo tanto la medición de rangos muy bajos de hasta unos pocos milibares.

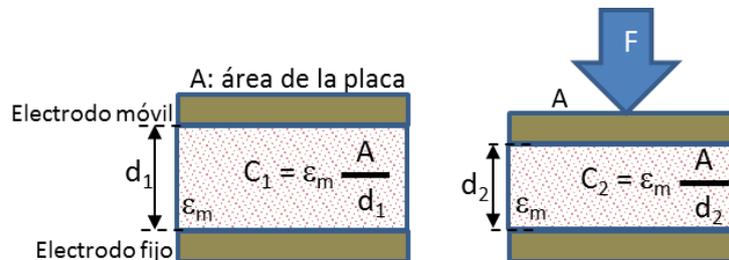


Figura 1.4.- Variación de la capacitancia ante una presión en un sistema capacitivo.

- Materiales piezoeléctricos. Son materiales que, al someterse a una acción mecánica, produce una variación de la polarización eléctrica. La deslocalización de la estructura cristalina genera una variación del momento dipolar que se refleja en una (aparente) carga superficial. Esta tensión eléctrica generada por la carga en superficie puede captarse y amplificarse, (Figura 1.5). La intensidad de la carga es proporcional a la presión ejercida y la polaridad depende de la dirección, siendo este efecto reversible. Por tanto, aplicando una tensión eléctrica provocamos una deformación en el material, obteniéndose así el efecto contrario y el dispositivo funcionaría como un actuador. El efecto piezoeléctrico como sensor es apto principalmente para la medida de cargas dinámicas y por ello se emplean en el desarrollo de acelerómetros para la medida de impactos y vibraciones.

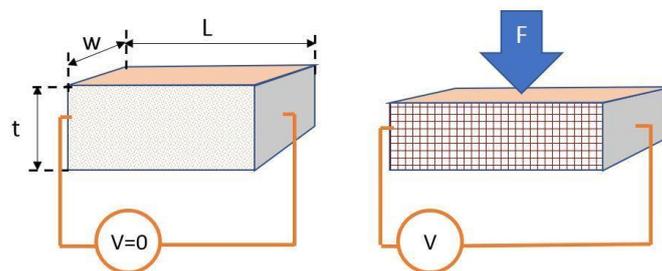


Figura 1.5.- Generación por presión de señal eléctrica en un material piezoeléctrico.

- Materiales resistivos. Son prácticamente todos los materiales conductores eléctricos. Su principio se basa en que su resistencia eléctrica R varía al ser deformados, por lo que se establece una relación entre las tensiones o deformaciones y la señal eléctrica, (Figura 1.6). En el caso de medidas mecánicas, los sensores más habituales son las galgas extensométricas o bandas

de deformación “*strain gauges*”. La respuesta que ofrecen es una pequeña variación de su resistencia eléctrica (Ω) que es necesario traducir a una variación de la diferencia de potencial (V) mediante un Puente de Wheatstone, amplificar y tratar adecuadamente.

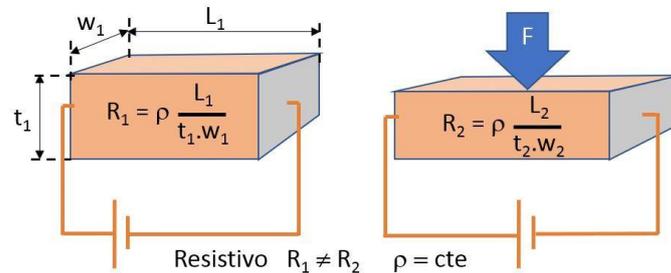


Figura 1.6.- Variación de la resistencia eléctrica en un material resistivo.

- Materiales piezorresistivos. La etimología de la palabra compuesta "piezorresistivo" incluye dos palabras de diferente origen lingüístico: "piezo", del griego "piezein" que significa presionar, comprimir y "resistivo" del latín "resistere" que significa, parar.

El descubrimiento de la piezorresistividad se remonta a 1856 y se atribuye a Lord Kelvin (Sir William Thomson, Belfast, 1824-1907)[8]. En 1954, se dio un paso adelante en el desarrollo de dispositivos piezorresistivos con el descubrimiento del efecto piezorresistivo en silicio (Si) y germanio (Ge). La contribución de la tecnología de circuitos integrados llevó al desarrollo de la primera generación de sensores de deformación comerciales, en forma de galgas extensiométricas a fines de la década de 1950.

Un material es piezorresistivo cuando es sometido a un esfuerzo mecánico, varía su resistencia eléctrica debido a la variación geométrica (como los resistivos) y además presenta una variación en su resistencia eléctrica específica o resistividad $\rho(\Omega\text{m})$ [9], como se presenta en la Figura 1.7. Dicho cambio en su resistividad es debido a la variación de la distancia interatómica (en el caso de los metales) y a la variación de la concentración de portadores de carga eléctrica (en el caso de los semiconductores). Las variaciones de la concentración de portadores de carga, en el caso de los polímeros se debe a la elasticidad de la matriz, siendo más acusado en el caso de los materiales elastoméricos (siliconas, cauchos, y elastómeros termoplásticos). Este efecto piezorresistivo en semiconductores es de un factor de hasta 100 veces mayor que los sistemas resistivos, lo cual les hace especialmente indicados para señales pequeñas (bajas presiones) y en el caso de los polímeros permiten una máxima integración en productos plásticos. Los sistemas piezorresistivos, a mayor sensibilidad serán más sensibles a las deformaciones de pequeñas fuerzas, sin embargo, se

colapsan o llegan a un mínimo de variación de resistencia cuando actúan fuerzas grandes. En el caso de grandes fuerzas, se aplican de modo indirecto posicionándolos sobre un soporte más rígido que soporte las tensiones y transmita al material piezorresistivo deformaciones más pequeñas.

La resistencia eléctrica depende de la temperatura (especialmente en los semiconductores), por lo tanto, es necesario compensar el efecto de la temperatura en condiciones alejadas de las condiciones ambientales normales, tanto en los sensores resistivos como en los piezorresistivos.

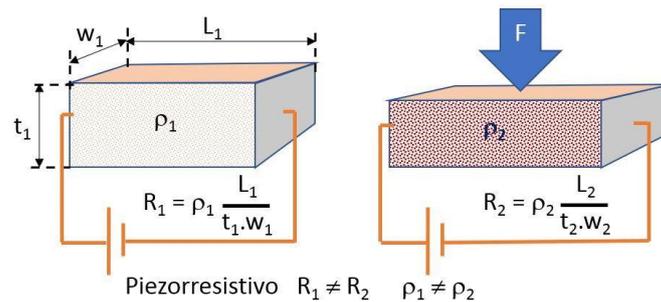


Figura 1.7.- Variación de la resistencia eléctrica en un material piezorresistivo.

La piezorresistividad, supone una variación inherente de las propiedades del material. En el caso de un composite polimérico conductor, se produce esta variación, debido a un cambio en su naturaleza, concentración del material conductor o en su nivel de percolación. Esta propiedad, generalmente incrementa la sensibilidad del material por encima de la derivada de su deformación geométrica, como sucede en el caso de una galga extensométrica. Lo cual les hace interesantes para el desarrollo de sensores.

En el caso de piezorresistivos de naturaleza polimérica, se parte del desarrollo de polímeros conductores como la polianilina o polipirrol, con aplicaciones mediante tintas o técnicas de recubrimiento[10], o bien polímeros extrínsecamente conductores, que son composites poliméricos cargados con materiales conductores (micro o nanomateriales metálicos, o materiales carbonosos como nanotubos, nanofibras de carbono, grafeno, ..., los cuales se transforman mediante las técnicas habituales de extrusión, inyección y compresión[11].

Los nuevos procesos de Fabricación Avanzada, como la Fabricación Aditiva en plásticos, permiten entre otras ventajas:

- Generar productos directamente desde el diseño al producto, sin necesidad del empleo de utillajes y moldes, lo cual libera al diseño industrial de las restricciones propias del moldeo como son las contrasalidas y ángulos de desmoldeo.

- Permite combinar en el mismo proceso de fabricación distintos materiales como, por ejemplo, un material estructural junto con un material sensor, material conductor o con otras funcionalidades.
- Permite una máxima gestión de los materiales, al depositar el material en la cantidad y modo adecuado en la pieza.
- Reduce las operaciones de sobremoldeo y montaje de componentes.

En lugar de añadir los sensores a los productos y procesos como se hace actualmente, con las galgas o acelerómetros que es necesario pegar o instalar y cablear, la oportunidad que brinda el desarrollo de materiales sensores piezorresistivos imprimibles, permitiría incorporarlos en el propio proceso de diseño y fabricación, con lo cual la integración y simplificación serían óptimas.

Las tendencias actuales y futuras del mercado, como el internet de las cosas (IoT) y los nuevos procesos de producción, control y personalización (Industria 4.0), conllevan el desarrollo de productos cada vez más sensorizados. Sensorización de productos, estructuras y procesos, demandan materiales sensores que permitan una máxima integración, sensibilidad, ligereza, flexibilidad y menor coste[12], lo que conlleva a nuevos desarrollos de materiales poliméricos termoestables, termoplásticos y elastoméricos piezorresistivos. La necesidad de sensar y obtener datos es cada vez mayor, pero no se dispone aún de materiales adecuados a las técnicas de procesado aditivas. Los materiales ajustados para otros procesos como inyección, extrusión, o calandrado, no son válidos para ser aplicados de modo directo en los procesos de impresión debido a problemas de adherencia entre capas, contracciones durante el proceso de impresión, entre otros factores, por lo que se requiere del desarrollo de nuevos materiales adecuados a los nuevos procesos de Fabricación Avanzada. Por lo tanto, se requiere de nuevos materiales conductores eléctricos y materiales con propiedades sensoras, como pueden ser los piezorresistivos y otras funcionalidades, adecuados a estos nuevos procesos de Fabricación Avanzada[13].

1.2 Piezorresistividad: principios básicos

De un modo general, un material sometido a una deformación mecánica es piezorresistivo cuando experimenta una variación de su resistividad ρ de modo proporcional a la deformación ε . Un material de base polimérica puede ser piezorresistivo a cualquier valor de resistividad, pero para que esta piezorresistividad sea aplicable tecnológicamente es necesario alcanzar al menos un nivel mínimo de conductividad eléctrica σ , necesario por encima de 10^{-5} S/m, o resistividades inferiores a $10^5 \Omega\text{m}$.

Los polímeros son, en general, materiales aislantes presentando resistividades eléctricas del orden de $10^{12} \Omega\text{m}$. La conductividad eléctrica σ (S/m) es la inversa de la resistividad y se pueden clasificar los materiales de la siguiente manera:

- Conductores: $\sigma > 10^4$ S/m, el cobre presenta una conductividad de $5,96 \cdot 10^7$ S/m a 20°C .
- Semiconductores: $10^4 > \sigma > 10^{-5}$ S/m, el germanio presenta a 20°C una conductividad de $2,22$ S/m.
- Aislantes: $10^{-5} > \sigma > 10^{-15}$ S/m, el polipropileno (PP) presenta una conductividad del orden 10^{-14} S/m a 20°C .

En el caso de los polímeros son materiales principalmente aislantes, si bien en algunos casos son semiconductores y en casos más especiales pueden llegar a ser:

- Polímeros intrínsecamente conductores, los desarrollados a través de procesos de síntesis de modo que el propio polímero es conductor. Gracias, por ejemplo, a disponer en su estructura de sistemas conductivos como los electrones π conjugados. Estos polímeros son la polianilina (PANI), el polipirrol (PPy) o el politiofeno (PTh), entre otros. Estos polímeros permiten presentar matrices directamente conductoras.
- Polímeros extrínsecamente conductores, se generan al dispersar materiales conductores en la matriz aislante, de tamaño macro, micro o nano, de modo que se establezcan caminos conductivos a través de la matriz aislante.

Se denomina composite, al sistema formado por una matriz polimérica y cargas o refuerzos dispersos en dicha matriz. Uno de los nombres más comunes que reciben estos compuestos poliméricos son “*Conductive filler/polymer composites*”(CPCs)[14]. Se han estudiado en las últimas décadas, tanto en matrices de polímero como en matrices de hormigón[15], los efectos de la dispersión de las cargas para alcanzar el efecto piezorresistivo[16]. Se requiere alcanzar una buena dispersión de las cargas en la matriz para obtener una respuesta eléctrica con la menor cantidad posible de carga. Cuanta menos carga, más cercanas serán las propiedades del composite a las del polímero matriz original y sus parámetros de procesado se verán menos afectados.

1.2.1 Grado de percolación

La cantidad óptima de carga a través de una buena dispersión viene definida por el grado de percolación.

Esta se define como la concentración mínima necesaria para poder establecer conductividad eléctrica. El nivel o grado de percolación se representa como la fracción

en volumen crítico (ϕ_c)[17] por debajo del cual hay una baja conductividad y a partir de ese punto, se tiende hacia un nivel de saturación, en el cual el incremento de la conductividad del composite, es cada vez menor como se aprecia en la Figura 1.8. Siendo ϕ_c el umbral de percolación (expresado en fracción en volumen v/v o % en peso).

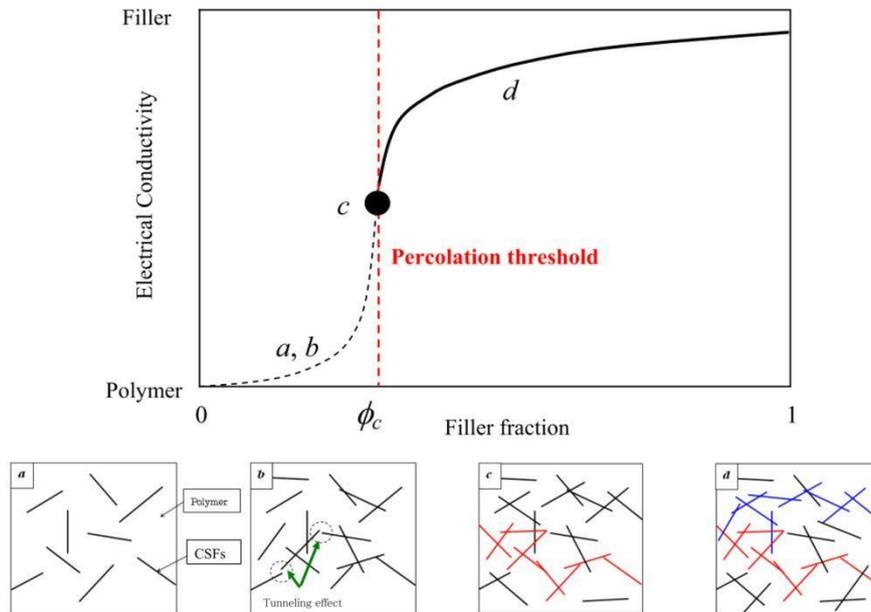


Figura 1.8.- Conductividad en composites y su evolución con la concentración de carga[18].

La teoría clásica del grado de percolación indica que la conductividad de un composite se puede expresar de un modo sencillo siguiendo el modelo propuesto por Kirkpatrick and Zallen en función del grado de percolación como se indica en la siguiente expresión[19][20]:

$$\sigma_c = \sigma_0(\phi_f - \phi_c)^t \quad (1.1)$$

Donde:

- σ_c : es la conductividad del composite (S/cm).
- σ_0 : es la conductividad de la carga conductora.
- ϕ_f : es la fracción de carga conductiva (en volumen v/v o % en peso).
- ϕ_c : es el umbral de percolación (en volumen v/v o % en peso).
- t: es un parámetro de ajuste, denominado el exponente crítico universal que depende de la dimensionalidad del sistema[21]:
 - para una red 2D: $1,0 < t < 1,3$
 - para una red 3D: $1,5 < t < 2,0$

La teoría de la percolación clásica predice un valor "universal" de $t = 1,94$ para la dispersión tridimensional de objetos. Este valor se basa en la suposición de una distribución uniforme e isotrópica de la carga conductora. Sin embargo, varios valores experimentales de t medidos en sistemas reales no están de acuerdo con este valor

teórico[17]. En una teoría clásica, se necesita un contacto físico entre las cargas para realizar la conducción a través del composite, pero en los sistemas reales los electrones pueden hacer efecto túnel desde una partícula conductora a otra separada por una capa de polímero aislante. En los sistemas de polímero reales con CNT, el valor de los rangos de exponente crítico pueden ir desde 1,3 a 4 [22].

1.2.2 *Dispersión de la carga*

El grado de percolación depende de la dispersión de la carga. Es importante obtener un grado de percolación bajo para no encarecer el composite y para no variar significativamente las propiedades iniciales de la matriz (mecánicas, reológicas y térmicas). Para lograrlo, se requiere conseguir una buena dispersión de la carga conductora en la matriz.

La calidad de la dispersión de las cargas en la matriz del composite afectará a sus propiedades y especialmente a la piezorresistividad. Los principales factores que afectan a la dispersión son.

- El tipo de nanocarga conductora empleada. Los parámetros de las nanocargas que más afectan son:
 - “*Aspect ratio*”, la relación de dimensiones de la partícula entre largo y ancho. En el caso de partículas redondas su valor será 1. Una relación de aspecto mayor en la carga genera una sensibilidad mayor en los composites poliméricos[23][24]. Una relación alta como en el caso de las fibras favorece, pero si las fibras son demasiado largas tiende a aglomerarse y dificulta su procesado. Se dispersan mal, por lo que termina generando niveles de percolación más altos de lo debido.
 - La rigidez o curvatura de las fibras, en el caso de nanofibras o nanotubos, cuanto más curvadas más tienden a aglomerarse.
 - Funcionalización de la carga o recubrimientos que favorezcan las interacciones entre las cargas o la interacción carga matriz, con grupos funcionales específicos[25][26] o mediante recubrimientos de nanofibras con polímeros conductores[27][28].
 - La orientación o alineación de las nanocargas, bien por características de flujo del proceso [29], o bien debido a tratamientos externos mediante campos eléctricos[30], que permite alcanzar antes el grado de percolación[31].

La teoría de la percolación predice que, para las fibras con forma aproximada a un cilindro con tapa, se forman los siguientes límites para el umbral de percolación[32]:

$$1 - e^{\frac{-1,4V}{(v_c)}} \leq \phi_c \leq 1 - e^{\frac{-2,8V}{(v_c)}} \quad (1.2)$$

Donde:

(v_c) : es el volumen libre, el volumen alrededor de un objeto en el que no se permite que penetre el centro de otro objeto de forma similar, promediado sobre la distribución de orientación.

ϕ_c : es la concentración crítica.

1,4: corresponde al límite inferior para cilindros infinitamente delgados.

2,8: corresponde a esferas.

V: es el volumen de la partícula.

Para las cargas de alta relación de aspecto, la red percolativa se puede formar a concentraciones más bajas, produciendo un composite con propiedades eléctricas y mecánicas más elevadas.

- El tipo de matriz influye en el tipo de disolvente y la interacción matriz – carga y las fuerzas de “*Van der Waals*”. Siendo importante considerar para mejorar dicha interacción:
 - Aditivos dispersantes. Agentes favorecedores de la dispersión de la carga en la matriz.
 - La funcionalización química, de las nanocargas de modo afín a la matriz para incrementar la adherencia, su conductividad y mejorar su dispersión.
- El proceso de dispersión empleado. El tipo del sistema de agitación o dispersión y sus condiciones de proceso (la temperatura y la velocidad). Para obtener una buena dispersión se emplean distintas técnicas como son:
 - Polimerización in situ. Dispersión de la carga en el mismo proceso de polimerización de la matriz. Es muy efectiva pero difícil de aplicar en la industria[33].
 - Técnicas de dispersión mediante cizalla. Se requiere alcanzar un nivel de cizalla adecuado para que disperse los aglomerados de carga que tienden a unirse mediante fuerzas de Van der Waals, pero sin dañar o degradar los componentes del composite. Se emplean procesos como[34]:
 - La extrusión mediante doble husillo corotantes.
 - Calandrado en rodillos de mezcla bi y tricilíndrico.

Se considera que la señal eléctrica a través del composite se debe a los siguientes factores principales:

- Conductividad por contacto directo entre cargas conductoras. R_{contacto}

- Efecto túnel. Se produce conductividad debido al paso de electrones entre dos conductores muy próximos sin necesidad de contacto físico. Este efecto ya se describió mediante una expresión en el artículo de Simmoms de 1963 [35].

$$R_{tunnel} = \frac{V}{I} = \frac{V}{AJ} \quad (1.3)$$

donde:

V: diferencia de potencial generado.

A: sección del túnel (área de la sección del MWCNT).

J: densidad de corriente por efecto túnel.

La resistencia asignada al efecto túnel entre dos CNT muy cercanos también se puede estimar usando la siguiente ecuación[29]:

$$R_{tunnel} = \frac{h^2 d}{Ae^2 \sqrt{2m\lambda}} \exp\left(\frac{4\pi d}{h} \sqrt{2m\lambda}\right) \quad (1.4)$$

donde:

m: la masa del electrón.

h: constante de Plank.

d: distancia entre MWCNT.

e: la carga eléctrica del electrón, $-1,6 \times 10^{-19}$ °C.

λ : es la altura de la barrera de potencial de la matriz (0,5 – 2,5 eV).

El efecto túnel puede ser mayor al incrementarse la temperatura porque las dilataciones de los materiales hacen que se aproximen y se reduzcan las distancias entre los elementos conductores, disminuyendo la resistencia eléctrica[28]. Al parecer en los CNT se da por debajo de distancias de separación de 1,8 nm por lo que los composites en base CNT presentan esta aportación al efecto de la piezorresistividad. El efecto túnel se puede mejorar recubriendo los CNT con polímeros o materiales conductores. Se estima en los composites de epoxi/MWCNT que la resistencia por el efecto túnel se incrementa de modo exponencial, lo que implica un comportamiento piezorresistivo no lineal[18].

- Efecto hopping. Se consideran posibles saltos de carga a través del sistema por lo que está fuertemente influenciado por las características fisicoquímicas de la matriz del polímero. Este efecto permite explicar cómo es posible obtener niveles de percolación a niveles muy bajos de fracciones volumétricas de carga, especialmente en los composites de CNT. Este efecto ha sido estudiado mediante simulación y se han obtenido resultados satisfactorios equiparables a los de la experimentación [31][36].

1.2.3 Efecto piezorresistivo

La piezorresistividad es la variación proporcional de la resistividad eléctrica del material ante una determinada deformación mecánica (ε).

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (1.5)$$

En los compuestos de CNT / polímero, puede atribuirse principalmente a los siguientes factores que afectan a la conductividad eléctrica[32]:

- Las variaciones de las redes conductivas bajo los efectos de la tensión mecánica que genera una variación por pérdida o favorecimiento de contacto directo entre las cargas.
- El efecto túnel que se establece entre las cargas muy cercanas sin contacto.
- El cambio de conductividad por un efecto resistivo y piezorresistivo debido a la deformación de los propios CNT.

Una forma de cuantificar la piezorresistividad es a través del factor de galga (FG o k) y está determinado por la pendiente entre la variación de resistencia eléctrica con respecto a la resistencia inicial ($\Delta R/R_0$) y la deformación mecánica, ε tal y como se define en la siguiente ecuación[28]:

$$FG = k = \frac{\frac{\Delta R}{R_0}}{\frac{\Delta L}{L_0}} = \frac{\Delta R}{R_0} \cdot \frac{L_0}{\Delta L} \quad (1.6)$$

$$\frac{\Delta R}{R_0} = k \cdot \varepsilon = k \frac{\Delta L}{L_0} \quad (1.7)$$

Para calcular cuantitativamente la piezorresistividad, habitualmente se compara el factor de galga (FG) y la variación de la resistencia residual entre ciclos.

Conocido el FG de un material sensor, midiendo la variación de resistencia (dR/R) ante un esfuerzo mecánico, podemos determinar la deformación (ε), (Figura 1.9). Si la deformación se produce en la zona elástica del material, conocido su módulo de deformación (E) se determina la tensión (MPa) y, considerando la sección, se puede determinar la Fuerza (N) que está soportando.

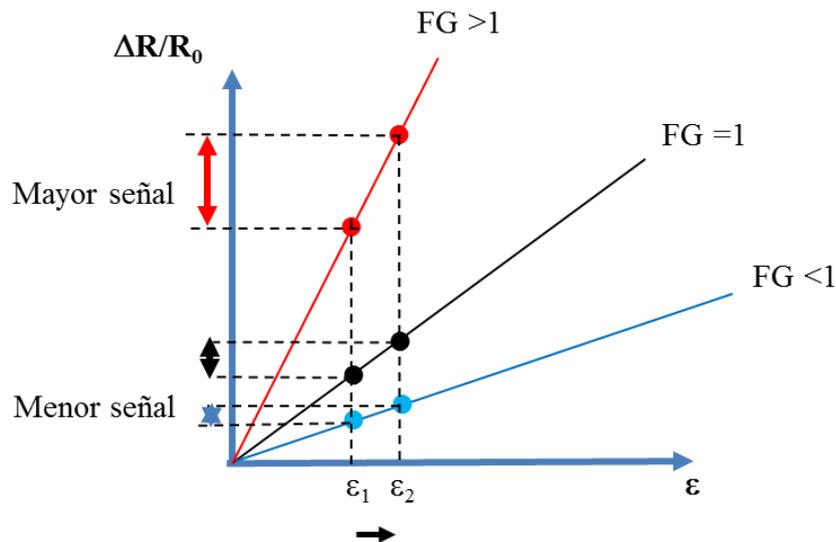


Figura 1.9.- El factor de galga y la sensibilidad del material.

El valor de FG es la sensibilidad del sensor:

- Ante una misma deformación (ϵ cte.), un sensor con un FG alto dará lugar a una mayor señal y variación de la señal que un material con un FG menor.
- Ante una determinada señal, un material con FG alto será capaz de determinar antes una deformación, que un material de FG menor. Es más sensible.

El valor del factor de galga depende de:

- La matriz, alcanzando el FG valores muy altos, dependiendo del material:
 - o Termoplásticos 1,4 – 15,3 [11][24].
 - o Resinas epoxi 0,6 - 6 [11][37].
 - o Elastómeros 1 – 1000 [11][38][39].
- El tipo y cantidad de carga conductora. Existe una relación clara entre la calidad de la red MWCNT y la magnitud y variación del efecto piezorresistivo. Una red robusta, bien dispersa y altamente conductora dará como resultado un efecto piezorresistivo bajo y estable. Sin embargo, las redes de nanocargas que son fácilmente interrumpidos por las tensiones aplicadas, presentan fuertes efectos piezorresistivos y suelen estar cercanos al umbral de percolación (menor conductividad).
- Las condiciones de proceso. Estas condiciones influyen en la dispersión, y una buena dispersión puede dar altos niveles de conductividad, lo cual ante una deformación se modificarán en menor medida que cuando los caminos conductivos son más débiles. Este último caso suele darse cuando el composite se encuentra cerca del umbral de percolación.

Considerando la resistencia de un material de resistividad volumétrica ρ , de longitud l , con una sección de espesor t y anchura w como en la Figura 1.10:

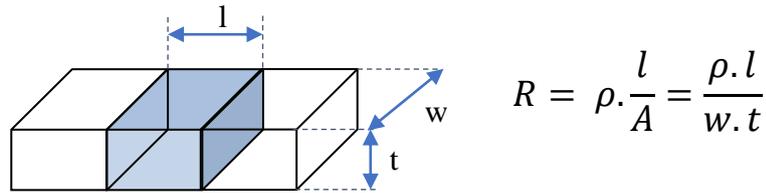


Figura 1.10.- Resistencia de un determinado volumen del material.

el cambio global de la resistencia se definirá como el cambio debido a la variación de la resistividad, más el cambio debido a las variaciones geométricas:

$$\frac{dR}{R} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{dl}{l} - \frac{dw}{w} - \frac{dt}{t} \quad (1.8)$$

En caso de deformaciones pequeñas, se puede considerar:

$$\frac{dl}{l} = \varepsilon \quad \frac{dt}{t} = \frac{dw}{w} = -\nu \cdot \varepsilon \quad (1.9)$$

Donde ν es el coeficiente de Poisson, por lo que nos queda:

$$\begin{aligned} \frac{dR}{R} &= \frac{d\rho}{\rho} + \varepsilon - (-\nu \cdot \varepsilon) - (-\nu \cdot \varepsilon) = \frac{d\rho}{\rho} + \varepsilon + \nu \cdot \varepsilon + \nu \cdot \varepsilon \\ &= \frac{d\rho}{\rho} + \varepsilon \cdot (1 + 2\nu) \end{aligned} \quad (1.10)$$

Y dividiendo entre la deformación longitudinal nos queda el factor de galga, como:

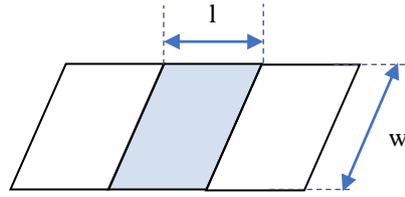
$$FG = k = \frac{\frac{\Delta R}{R_0}}{\varepsilon} = \frac{\frac{\Delta \rho}{\rho_0} + \varepsilon(1 + 2\nu)}{\varepsilon} = \frac{\Delta \rho}{\rho_0 \varepsilon} + 1 + 2\nu \quad (1.11)$$

$$FG = k = \frac{d\rho}{\rho \cdot \varepsilon} + 1 + 2\nu \quad (1.12)$$

Donde se aprecian los términos de aportación al factor de galga:

- Debido al cambio de geometría $(1+2\nu)$.
- y la aportación debida al cambio de la resistividad volumétrica del material.

Considerando para la resistencia de un material la resistividad superficial ρ_s , con electrodos superficiales de longitud w y separados una distancia entre electrodos l , la resistividad superficial se expresa como[11]:



$$R_S = \rho_S \frac{l}{w} \quad \rightarrow \quad \rho_S = \frac{R_S \cdot w}{l} \quad \text{si } l = w \quad R_S = \rho_S (\Omega/sq) \quad (1.13)$$

$$\frac{dR_S}{R_S} = \frac{d\rho_S}{\rho_S} + \frac{dl}{l} - \frac{dw}{w} \quad (1.14)$$

Si en la deformación mecánica tenemos una deformación pequeña ϵ_l en la dirección de l , se puede considerar:

$$\frac{dl}{l} = \epsilon_l \quad \frac{dw}{w} = -\nu \cdot \epsilon_l \quad (1.15)$$

donde ν es el coeficiente de Poisson, obteniéndose:

$$\frac{dR_S}{R_S} = \frac{d\rho_S}{\rho_S} + \epsilon_l - (-\nu \cdot \epsilon_l) = \frac{d\rho_S}{\rho_S} + \epsilon_l + \nu \cdot \epsilon_l = \frac{d\rho_S}{\rho_S} + \epsilon_l \cdot (1 + \nu) \quad (1.16)$$

dividiendo entre la deformación longitudinal, se obtiene el factor de galga como:

$$FG = k_S = \frac{d\rho_S}{\rho_S \cdot \epsilon_l} + 1 + \nu \quad (1.17)$$

Comparando las ecuaciones (1.12) y (1.17) se observa que son muy similares dependiendo que se considere la resistividad superficial o volumétrica del material.

En un material piezorresistivo, la variación de resistencia está afectada por:

- La variación de su geometría, tanto longitudinal como transversal (efecto resistivo).
- La variación de su resistividad (ρ). Definido también como un término adimensional, el *Fractional Change in Resistivity* (FCR):

$$FCR = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \quad (1.18)$$

Donde:

- ρ es la resistividad de la muestra (Ωm), en un momento dado del ensayo.
- ρ_0 es la resistividad de la muestra (Ωm), al inicio del ensayo sin carga.

El FCR es un valor adimensional empleado para poder comparar la distinta sensibilidad de los materiales ensayados.

1.2.4 Sensor piezorresistivo

Un dispositivo sensor, piezorresistivo o resistivo (galga extensométrica), si está bien adherido a un material, registrará las deformaciones que sufra el material portador del sensor. En ambos casos se cumplirá:

$$\varepsilon = \frac{\frac{dR}{R}}{FG} \quad (1.19)$$

El material sensor para poder ser reutilizable, ha de trabajar en la zona elástica en la cual la deformación del material y la tensión aplicada tienen un comportamiento lineal y cuya relación viene determinada por el módulo de Young.

Uno de los métodos más habituales en el caso del análisis electrónico de la variación de la resistencia es el empleo de un puente de Wheatstone. Un puente de Wheatstone está constituido por cuatro resistencias que forman un circuito cerrado, siendo una de ellas la resistencia que se desea medir. El sistema se basa en el punto de equilibrio de tensión que se debe darse en el medio del circuito, si la relación de resistencias de una parte del puente R_1/R_2 es equivalente a la relación de las otras ramas R_4/R_x , en estas circunstancias el puente estará en equilibrio y la tensión en el centro, entre los puntos 1 y 4 de la Figura 1.11 es cero.

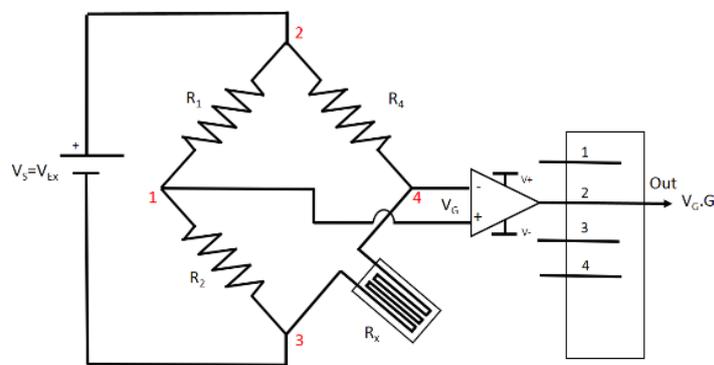


Figura 1.11.- Puente de Wheatstone donde R_x es la galga extensométrica.

Tanto la banda extensométrica como el circuito de medición son elementos pasivos, es decir se les tiene que suministrar energía para obtener una señal a medir. Si los valores de R_1 , R_2 y R_4 son conocidos, la tensión que fluye entre los puntos 1 y 4 puede ser utilizada para calcular el valor de la galga R_x . Cuando la resistencia de la banda varía a causa de una deformación, el puente de Wheatstone pierde su simetría y se desequilibra. Así se obtiene una tensión a la salida del circuito proporcional al desequilibrio del puente. Siendo V_E la tensión de excitación o alimentación al circuito, y V_G la variación de voltaje derivada de la aplicación del esfuerzo mecánico sobre el material. Se puede

expresar la deformación en cada resistencia en función de la relación de voltajes de medida / excitación y el factor de galga (FG) de la resistencia variable como[40]:

$$\frac{V_G}{V_E} = \frac{FG}{4} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \quad (1.20)$$

Por ello la sensibilidad se mide como la relación mV/V@100µE. La variación de la resistencia y la tensión VG son muy pequeñas por lo que se requiere una amplificación de la señal para su mejor análisis, Figura 1.11. Existen distintas configuraciones electrónicas, tanto para el puente (1/4, medio puente, puente completo) [41], como para el circuito eléctrico para poder obtener una mejor respuesta de la señal[8].

La deformación registrada por el sensor (ε_g) se supone que es la misma que está sufriendo el material de la estructura (ε_M) en ese punto.

$$\varepsilon_g = \varepsilon_M = \varepsilon \quad (1.21)$$

Las tensiones que soporta el dispositivo y la estructura son distintas en base a sus respectivos módulos de elasticidad según la Ley de Hooke:

$$\begin{aligned} \sigma_g &= E_g \cdot \varepsilon \\ \sigma_M &= E_M \cdot \varepsilon \end{aligned} \quad (1.22)$$

Lo que lleva a la siguiente relación:

$$\frac{\sigma_g}{\sigma_M} = \frac{E_g}{E_M} \quad (1.23)$$

Esta relación es importante en cuanto a las tensiones de rotura de modo que el material empleado como sensor debe de soportar las tensiones a las que se verá sometido además de trabajar en el rango elástico. A partir de la deformación, se determinan las tensiones del material soporte y se pueden determinar así las Fuerzas que afectan a la estructura, (Figura 1.12).

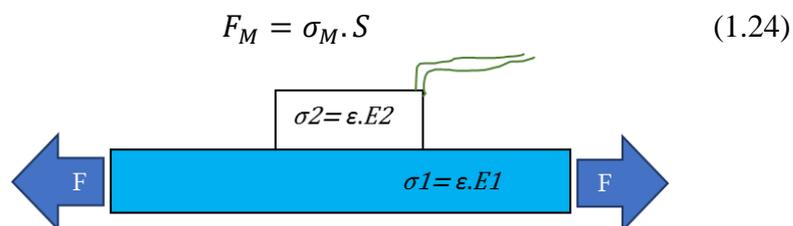


Figura 1.12.- Misma deformación en el material sensor y material soporte.

Muchos composites pueden presentar efectos de piezorresistividad, pero muchos no son adecuados para desarrollar sensores debido a que:

- Presentan comportamientos no lineales con las tensiones mecánicas.

- Presentan problemas de fluencia del material plástico. Es decir, ante una fuerza constante la deformación varía a lo largo del tiempo, efecto denominado de *creep* en los materiales poliméricos. La fluencia de un material polimérico depende de la fuerza aplicada y la temperatura.
- Presentan degradación y pérdida de propiedades con el tiempo.
- Presentan residuos acumulados de cambio de resistencia y tensión mecánica a lo largo del tiempo.

La resistividad de un metal varía, aproximadamente, de manera lineal con la temperatura, de acuerdo con la expresión[8]:

$$\rho(T) = \rho_0[1 + \alpha(T - T_0)] \quad (1.25)$$

donde ρ es la resistividad a cierta temperatura T (en grados Celsius), ρ_0 es la resistividad a determinada temperatura de referencia que suele considerarse 20°C , y α es el coeficiente de temperatura de resistividad. En el caso de los polímeros, al ser semiconductores, la temperatura y la humedad afectan también a los sensores resistivos y piezorresistivos de base polimérica. La respuesta a la temperatura de una red CNT se puede describir basándose en un modelo líquido de Luttinger modificado y la teoría del líquido de Fermi mediante la expresión[33]:

$$R(T) = R_{CNT} \cdot T^{-\alpha} + R_{contacto} \cdot T \quad (1.26)$$

donde:

- R_{CNT} la propia del CNT
- $R_{contacto}$ entre los CNT
- α es una constante
- T es la temperatura.

1.3 Objetivos

1.3.1 Innovación

En las últimas décadas, el interés por los composites poliméricos funcionales ha crecido sustancialmente como consecuencia de su versatilidad para acomodar sus propiedades a las necesidades de cada aplicación y sobre todo en los últimos cinco años por su gran potencial para la integración y simplificación de dispositivos funcionales de los productos y procesos derivados de la Industria 4.0.

El logro de propiedades funcionales como la piezorresistividad en materiales poliméricos está ampliamente documentada en la bibliografía científica y su adaptación a las nuevas tecnologías de impresión ya se vislumbraba como alcanzable en superficies planas a través de nuevas tintas piezorresistivas, pero sin embargo suponía todo un reto en impresión 3D. Hace solo cinco años para impresión por fusión de filamento se disponía de muy pocos materiales hábiles comerciales y era arriesgado considerar la posibilidad de poder imprimir además con determinadas funcionalidades. Solo determinados grupos de investigación se atrevían a explorar este nuevo y difícil entorno. Además, de las dificultades propias del material, se suma la dificultad técnica del proceso de impresión con dos cabezales, incipiente hace 5 años, para poder combinar materiales estructurales y funcionales en un mismo desarrollo.

Para lograr llevar las propiedades piezorresistivas hasta la pieza impresa polimérica es necesario conocer bien el estado del arte y analizar la influencia en la piezorresistividad de tres factores fundamentales:

- La naturaleza de la matriz polimérica.
- La naturaleza y tipo de carga empleada para dotarle al polímero de capacidad conductora eléctrica.
- Los efectos del proceso de transformación en la dispersión de la carga.

Conocidos los factores y efectos en la piezorresistividad del material, se requiere estudiar las propiedades reológicas de los materiales para impresión 3D para poder ajustar las propiedades funcionales de los composites a las necesidades del proceso de impresión.

Con el fin de visualizar mejor el alcance que supone la integración directa de la sensorización que permite la piezorresistividad integrada a través de procesos de fabricación aditiva, se requiere de demostradores que permitan visualizar de modo práctico los resultados obtenidos e inciten e inviten a nuevas investigaciones en colaboración.

La principal novedad de este trabajo reside en:

- El desarrollo de nuevos materiales piezorresistivos de base polimérica para el desarrollo de sensores orientados a la impresión 2D y 3D.
- Ajustar sus propiedades sensoras y reológicas del material para llevar la funcionalidad hasta la pieza impresa 3D.
- El poder dotar a los productos y a los procesos de fabricación de nuevas funcionalidades, a través de los propios materiales que los componen, como alternativa a la estrategia actual de incorporación de sensorica añadida a modo de insertos o electrónica embebida.

- Avanzar hacia la llamada plastrónica, electrónica flexible, basada en los polímeros y sus procesos de transformación.

1.3.2 *Objetivo Principal*

El objetivo principal de la tesis es desarrollar nuevos materiales de base polimérica piezorresistivos, con capacidad de interrogar su estado tensional real y que permitan una mayor integración al poder ser transformados e integrados a través de los nuevos procesos de Fabricación Avanzada, como la Fabricación Aditiva por impresión 2D y 3D.

Este objetivo principal, con lleva alcanzar la consecución de otros objetivos específicos como son:

- Conocer la influencia de la matriz, las cargas y el proceso de dispersión en las propiedades de piezorresistividad del material.
- Avanzar en el conocimiento de composites poliméricos conductores y las metodologías de caracterización de sus propiedades eléctricas.
- Desarrollar nuevos materiales funcionales poliméricos con capacidad inherente sensora, procesables por tecnologías de fabricación avanzada 2D y 3D, con aplicación tanto en el control de los procesos de transformación, como aportar valor añadido a los productos desarrollados.
- Analizar la reología de los nuevos materiales funcionales, para poderlos adaptar a las exigencias y formatos del proceso de impresión aditiva de base polimérica por fusión de filamento “*Fused Deposition Modeling*” (FDM).
- Integrar en un mismo proceso de impresión de modo combinado mediante la tecnología de fabricación aditiva FDM, materiales estructurales, materiales elásticos y materiales con otras funcionalidades como son los materiales conductores eléctricos y piezorresistivos para aplicaciones de sensorización.
- Conocer y adaptar la tecnología de los microprocesadores actuales a los nuevos materiales de base polimérica, como sistema de programación y gestión de las propiedades de los nuevos materiales desarrollados.
- Desarrollar demostradores que faciliten el conocimiento y visualización del alcance de los nuevos materiales desarrollados.

1.4 Metodología

Considerando el amplio abanico disponible de materiales poliméricos y la variedad de propiedades en función de los aditivos, cargas y método de transformación empleados, se ha centrado el objetivo de la Tesis en los materiales poliméricos de naturaleza termoplástica, tanto rígidos como elastoméricos.

Tomando como punto de partida, la experiencia previa del Grupo de Investigación del D. S. Lanceros-Méndez en el estudio de polímeros piezorresistivos rígidos como el PVDF[42][43][24] y elastoméricos como el SEBS[44][45][46], se abordan nuevos polímeros orientados hacia la transformación mediante procesos avanzados como la impresión 2D y 3D.

Para adquirir la base y los conocimientos necesarios en los ensayos electromecánicos, se trabajó inicialmente en la dispersión en medio líquido por disolución de la matriz, de cara a asegurar una adecuada dispersión de los nanomateriales en las matrices poliméricas termoplásticas. El desarrollo de composites termoplásticos conductores extrínsecos, se logró siguiendo dos estrategias. Partiendo del polímero base y añadiendo cargas conductoras y también, a partir de concentrados comerciales, diluyendo más polímero. En la primera vía, por dispersión de la carga, se tiene un control pleno de la formulación y siguiendo la vía a partir de concentrados, se supone que se parte de una buena dispersión con propiedades conocidas, permitiendo un proceso más industrializable. Siguiendo ambas vías, se pueden estudiar los efectos de la matriz y el tipo de carga en las propiedades piezorresistivas finales de un modo comparativo.

Para la mejora y puesta a punto de los métodos de caracterización de polímeros conductores y piezorresistivos ha sido fundamental poder colaborar con distintos grupos de investigación, trabajando con las mismas muestras e instrumentos diferentes, de cara a determinar las metodologías de ensayo que mejor permitan determinar con mayor calidad los resultados y datos obtenidos. La principal entidad internacional con la que se ha mantenido y se mantiene una estrecha colaboración en el desarrollo de la Tesis es:

- El Grupo *Electroactive Smart Materials*, de la *Universidade do Minho*, Braga, Portugal¹.

Como fruto de esta colaboración se desarrollaron tres publicaciones en dispersión líquida:

- J. R. Dios, C. García-Astrain, P. Costa, J. C. Viana, and S. Lanceros-Méndez, “*Carbonaceous Filler Type and Content Dependence of the Physical-Chemical*

¹ <http://www.esmg.pt/ndex.php>

- and Electromechanical Properties of Thermoplastic Elastomer Polymer Composites*” Materials, vol. 12, no. 9, p. 1405, 2019.
- J. R. Dios, C. Garcia-Astrain, S. Gonçalves, P. Costa, and S. Lanceros-Méndez, “Piezoresistive performance of polymer-based materials as a function of the matrix and nanofiller content to walking detection application”, Compos. Sci. Technol., vol. 181, no. Mayo 2019, p. 107678, 2019.
 - J. R. Dios, Beatriz G, Carmen R. Tubio, J. Cardoso, S. Gonçalves, D. Miranda, V. Correia, J. C. Viana, P. Costa, S. Lanceros-Méndez, “Functional Piezoresistive Polymer-Composites Based on Polycarbonate and Polylactic Acid for Deformation Sensing Applications,” Macromolecular Materials. Engineering, vol. 2000379, pp. 1–12, septiembre 2020.

Como método de contraste para verificar las medidas de deformación obtenidas a través de los nuevos polímeros piezorresistivos, se empleó el método de galgas extensométricas en sus distintas configuraciones. En el caso de ensayos mecánicos en GAIKER, siempre que fue posible se consideraron también las medidas de la deformación en tracción mediante videoextensómetro. Todas las medidas eléctricas y electromecánicas se realizaron mediante el empleo de programas específicos personalizados programados en LabVIEW.

Conocidos los parámetros y efectos de dispersión en medio líquido, se avanzó en base a los mismos materiales hacia la dispersión mediante fundido empleando los métodos experimentales de dispersión por extrusión disponibles en GAIKER. Los materiales en dispersión líquida se transformaron por métodos afines a la impresión 2D y en el caso de los sólidos, se transformaron siguiendo distintos procesos de transformación de menos a más cizalla, comprobando así el efecto de la orientación de las cargas y la influencia del proceso de dispersión en las propiedades finales. Los composites dispersos en fundido se transformaron por extrusión, laminación, inyección e impresión 3D por deposición de filamento (FDM), siendo este último el método más exigente, pero también más prometedor para los nuevos polímeros piezorresistivos.

De este modo a través de la impresión se llevaron a cabo tareas en pro de una máxima integración de los materiales sensores en productos junto a otros materiales, como un componente más del material y no como un inserto añadido. Su transformación mediante Fabricación Aditiva permite lograr una máxima integración junto con otros materiales funcionales en un solo proceso de fabricación. Los resultados de dispersión en fundido y medida de propiedades piezorresistivas en piezas fabricadas por impresión 3D, se presentarán en un próximo artículo ya en revisión.

Finalmente, el desarrollo de demostradores prácticos ha sido un objetivo esencial a lo largo del desarrollo de las actividades para entender y mostrar el alcance y grado de integración que permiten estos nuevos materiales.

1.5 Estructura de la Tesis

Los resultados de la investigación se presentan siguiendo la implementación metodológica de las actividades de investigación, desde el conocimiento inicial de la influencia de los materiales (polímeros y cargas de partida) sobre las propiedades alcanzadas, pasando por el modo de procesar para dispersar las cargas hasta la interpretación teórica del comportamiento eléctrico-mecánico y su aplicabilidad.

El capítulo 1 proporciona una introducción de las necesidades e interés del mercado en estos materiales funcionales y los principios generales que gobiernan los distintos tipos de sensores de un modo general. Posteriormente cada capítulo presenta una introducción y estado del arte más específico y particular de cada caso. En el primer capítulo, también se describen los objetivos principales, la estructura de la tesis y la metodología.

El capítulo 2 presenta los principios básicos de la piezorresistividad, los materiales y los métodos experimentales aplicados.

En los capítulos del 3 al 6 se presentan las principales propiedades de los compuestos, incluidas las propiedades morfológicas, eléctricas, mecánicas y electromecánicas, dependiendo de los materiales y procesos aplicados en cada caso de estudio. En particular, en el capítulo 3, se estudian los compuestos procesados por dispersión en disolución y el efecto de las distintas matrices poliméricas. El efecto de las cargas para dotar al polímero de suficientes propiedades eléctricas y electromecánicas se evalúan en el capítulo 4 manteniendo la matriz polimérica fija para poder evaluar de modo comparativo el efecto de las distintas cargas en la respuesta electromecánica.

En el capítulo 5 se estudia el efecto de cambiar el método de dispersión por disolución a un proceso más complejo como es en fundido por extrusión, pero de resultados más afines a la industria actual. Se analizan los materiales química y reológicamente para poder ser adaptados a las tecnologías de inyección e impresión 3D. En el capítulo 6 se analizan las condiciones necesarias para poder ser impresos, así como sus propiedades piezorresistivas finales en pieza impresa final. Se analizan las propiedades comparativamente entre los procesos de transformación de disolución, extrusión e impresión, determinándose las principales ventajas y limitaciones de estos procesos sobre las propiedades mecánicas y eléctricas finales de los compuestos preparados.

En el capítulo 7, se muestran algunos de los demostradores realizados a lo largo de la Tesis a fin de demostrar el alcance y aplicación de estos nuevos materiales funcionales.

El capítulo final, capítulo 8 se presentan las principales conclusiones de este trabajo, las futuras necesidades de investigación y las posibles aplicaciones en la industria de estos nuevos materiales avanzados.

1.6 Referencias

- [1] Consejo Vasco de Ciencia Tecnología e Innovación, “Estrategia de Especialización Inteligente para Euskadi 2020. Gobernanza y escenarios económicos.” p. 57, 2014.
- [2] Consejo Vasco de Ciencia, “Bases Estratégicas y Económicas del Plan de Ciencia, Tecnología e Innovación - PCTI Euskadi 2030,” 2019.
- [3] G. Vasco, “PCTI Euskadi 2030. Líneas Estratégicas y Económicas Básicas,” 2019.
- [4] M. U.Farooq, M. Waseem, S. Mazhar, A. Khairi, and T. Kamal, “A Review on Internet of Things (IoT),” *Int. J. Comput. Appl.*, vol. 113, no. 1, pp. 1–7, 2015.
- [5] J. Shintake, V. Cacucciolo, D. Floreano, and H. Shea, “Soft Robotic Grippers,” *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 29, 2018.
- [6] S. Luo, J. Bimbo, R. Dahiya, and H. Liu, “Robotic tactile perception of object properties: A review,” *Mechatronics*, vol. 48, no. August, pp. 54–67, 2017.
- [7] National Instruments, “How to Choose the Right Sensor for Your Measurement System - National Instruments,” 2017.
- [8] A. S. Fiorillo, C. D. Critello, and A. S. Pullano, “Theory, technology and applications of piezoresistive sensors: A review,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 281, pp. 156–175, 2018.
- [9] S. Stassi, V. Cauda, G. Canavese, and C. F. Pirri, “Flexible tactile sensing based on piezoresistive composites: A review,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 14, no. 3, pp. 5296–5332, 2014.
- [10] E. Falletta, P. Costa, C. Della Pina, and S. Lanceros-Mendez, “Development of high sensitive polyaniline based piezoresistive films by conventional and green chemistry approaches,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 220, pp. 13–21, 2014.
- [11] L. Arboleda, A. Ares, M. J. Abad, A. Ferreira, P. Costa, and S. Lanceros-Mendez, “Piezoresistive response of carbon nanotubes-polyamides composites processed by extrusion,” *J. Polym. Res.*, vol. 20, no. 12, 2013.
- [12] Y. Zhao, M. Schagerl, C. Viechtbauer, and K. J. Loh, “Characterizing the conductivity and enhancing the Piezoresistivity of carbon nanotube-polymeric

- thin films,” *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 7, 2017.
- [13] B. F. Gonçalves *et al.*, “Development of water-based printable piezoresistive sensors for large strain applications,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 112, pp. 344–352, 2017.
- [14] J. F. Christ, N. Aliheidari, A. Ameli, and P. Pötschke, “3D printed highly elastic strain sensors of multiwalled carbon nanotube / thermoplastic polyurethane nanocomposites,” *Mater. Des.*, vol. 131, pp. 394–401, 2017.
- [15] P. Garcés *et al.*, *Hormigones conductores multifuncionales*. Alicante, 2010.
- [16] D. E. V. Burneo, “Caracterización piezoresistiva de hormigón reforzado con fibras de carbono reciclado con aplicaciones autosensoriales,” Universidad Politécnica de Cataluña Ingeniería Civil y Ambiental, 2019.
- [17] W. Bauhofer, J. Z. Kovacs, and J. Z. Bauhofer, W.; Kovacs, “A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 10, pp. 1486–1498, 2009.
- [18] Alamusi, N. Hu, H. Fukunaga, S. Atobe, Y. Liu, and J. Li, “Piezoresistive strain sensors made from carbon nanotubes based polymer nanocomposites,” *Sensors*, vol. 11, no. 11, pp. 10691–10723, 2011.
- [19] G. Deutscher, *Percolation, Localization, and Superconductivity*. Springer US, 1984.
- [20] A. A. Dietrich Stauffer, “Introduction To Percolation Theory,” *Taylor&Francis*, 1985. [Online]. Available: https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=E0ZZDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&ots=Kt61yMzuyt&sig=0WAe2UX0AzqUIQRoxMkey8ZPPFA&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false. [Accessed: 07-Aug-2020].
- [21] C. Bessaguet, E. Dantras, G. Michon, M. Chevalier, L. Laffont, and C. Lacabanne, “Electrical behavior of a graphene/PEKK and carbon black/PEKK nanocomposites in the vicinity of the percolation threshold,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 512, no. February, pp. 1–6, 2019.
- [22] R. D. Pichugov, I. A. Malyshkina, and E. E. Makhaeva, “Electrochromic behavior and electrical percolation threshold of carbon nanotube/poly(pyridinium triflate) composites,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 823, no. July, pp. 601–609, 2018.
- [23] O. N. Hur, J. H. Ha, and S. H. Park, “Strain-sensing properties of multi-walled carbon nanotube/polydimethylsiloxane composites with different aspect ratio and filler contents,” *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 11, 2020.
- [24] J. Nunes-Pereira *et al.*, “High-performance graphene-based carbon nanofiller/polymer composites for piezoresistive sensor applications,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 153, pp. 241–252, 2017.
- [25] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, and C. Galiotis, “Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties,” *Prog.*

- Polym. Sci.*, vol. 35, no. 3, pp. 357–401, 2010.
- [26] V. D. Punetha *et al.*, “Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: A comparison study between CNT and graphene,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 67, pp. 1–47, 2017.
- [27] A. Maio, L. Botta, A. C. Tito, L. Pellegrino, M. Daghetta, and R. Scaffaro, “Statistical study of the influence of CNTs purification and plasma functionalization on the properties of polycarbonate-CNTs nanocomposites,” *Plasma Process. Polym.*, vol. 11, no. 7, pp. 664–677, 2014.
- [28] I. Aguilar Ventura, J. Zhou, and G. Lubineau, “Drastic modification of the piezoresistive behavior of polymer nanocomposites by using conductive polymer coatings,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 117, pp. 342–350, 2015.
- [29] K. Parmar, M. Mahmoodi, C. Park, and S. S. Park, “Effect of CNT alignment on the strain sensing capability of carbon nanotube composites,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 22, no. 7, 2013.
- [30] A. I. Oliva-Avilés, F. Avilés, and V. Sosa, “Electrical and piezoresistive properties of multi-walled carbon nanotube/polymer composite films aligned by an electric field,” *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 9, pp. 2989–2997, 2011.
- [31] J. Silva, S. Ribeiro, S. Lanceros-Mendez, and R. Simões, “The influence of matrix mediated hopping conductivity, filler concentration, aspect ratio and orientation on the electrical response of carbon nanotube/polymer nanocomposites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 71, no. 5, pp. 643–646, 2011.
- [32] P. Costa, J. Silva, V. Sencadas, R. Simoes, J. C. Viana, and S. Lanceros-Méndez, “Mechanical, electrical and electro-mechanical properties of thermoplastic elastomer styrene-butadiene-styrene/multiwall carbon nanotubes composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 3, pp. 1172–1179, 2013.
- [33] O. Kanoun *et al.*, “Flexible carbon nanotube films for high performance strain sensors,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 14, no. 6, pp. 10042–10071, 2014.
- [34] P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, and J. K. Kim, “Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 10, pp. 1345–1367, 2010.
- [35] J. G. Simmons, “Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film,” *J. Appl. Phys.*, vol. 34(6), pp. 1793–1803, 1963.
- [36] J. Cai, W. Wei, X. Hu, and D. A. Wood, “Electrical conductivity models in saturated porous media: A review,” *Earth-Science Rev.*, vol. 171, no. March, pp. 419–433, 2017.
- [37] H. Dai, E. Thostenson, and T. Schumacher, “Processing and Characterization of a Novel Distributed Strain Sensor Using Carbon Nanotube-Based Nonwoven Composites,” *Sensors*, vol. 15, no. 7, pp. 17728–17747, 2015.

- [38] X. Wang *et al.*, “Highly sensitive and stretchable piezoresistive strain sensor based on conductive poly(styrene-butadiene-styrene)/few layer graphene composite fiber,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 105, pp. 291–299, 2018.
- [39] T. Yan, Z. Wang, and Z. J. Pan, “Flexible strain sensors fabricated using carbon-based nanomaterials: A review,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 22, no. 6, pp. 213–228, 2018.
- [40] E. Álzate Rodríguez, J. Montes Ocampo, and C. Silva Ortega, “Medidores de deformacion por resistencia: galgas extensiométricas.,” *Sci. Tech.*, vol. 2, no. 34, pp. 7–12, 2007.
- [41] K. Hoffmann, *Applying the Wheatstone Bridge Circuit*. 2018.
- [42] J. G. Rocha *et al.*, “The effect of fibre concentration on the α to β -phase transformation, degree of crystallinity and electrical properties of vapour grown carbon nanofibre/poly(vinylidene fluoride) composites,” *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 11, pp. 2590–2599, 2009.
- [43] A. Ferreira, J. G. Rocha, A. Ansón-Casaos, M. T. Martínez, F. Vaz, and S. Lanceros-Mendez, “Electromechanical performance of poly(vinylidene fluoride)/carbon nanotube composites for strain sensor applications,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 178, pp. 10–16, 2012.
- [44] P. Costa, A. Ferreira, V. Sencadas, J. C. Viana, and S. Lanceros-Méndez, “Electro-mechanical properties of triblock copolymer styrene-butadiene-styrene/carbon nanotube composites for large deformation sensor applications,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 201, pp. 458–467, 2013.
- [45] P. F. R. da Costa, “Development of mechanical , electrical and electromechanical properties of copolymer styrene-butadiene-styrene with carbon nanotubes composites,” *Thesis Dr.*, 2013.
- [46] P. Costa, S. Ribeiro, G. Botelho, A. V. Machado, and S. Lanceros Mendez, “Effect of butadiene/styrene ratio, block structure and carbon nanotube content on the mechanical and electrical properties of thermoplastic elastomers after UV ageing,” *Polym. Test.*, vol. 42, pp. 225–233, 2015.

CAPÍTULO 2. Materiales y métodos experimentales.

Se describen de modo general las matrices poliméricas, las cargas conductivas y otros materiales necesarios para la preparación de los nuevos materiales piezorresistivos. Así mismo, se presentan sus principales propiedades y las razones para su selección, describiendo los parámetros a considerar más importantes para su adecuada dispersión y alcance de propiedades piezorresistivas. También se describen los procesos aplicados y las condiciones de transformación para el desarrollo de los compuestos para ensayo.

Por último, se presentan las principales técnicas de caracterización y condiciones experimentales aplicadas durante la investigación.

2.1 Materiales

2.1.1 Matrices termoplásticas

- **El polifluoruro de vinilideno.**

El polifluoruro de vinilideno “*Polyvinylidene fluoride*” (PVDF), muestra excelentes propiedades electroactivas y alta constante dieléctrica lo que le convierte en un buen punto de partida para la preparación de sensores y actuadores. Estas propiedades están fuertemente relacionadas con la fase del polímero representado en la Figura 2.1, la microestructura y el grado de cristalinidad, que dependen a su vez de las condiciones de procesamiento.

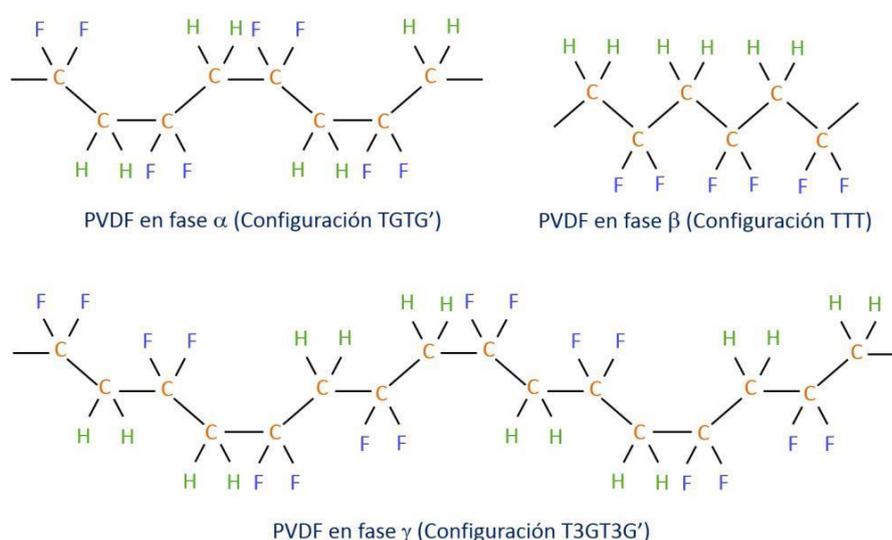


Figura 2.1.- Representación de la estructura química del PVDF.

Como punto inicial se comenzó por aprender la metodología de preparación de polímeros piezorresistivos en base a PVDF al ser uno de los polímeros inteligentes más estudiados hasta la fecha [1][2][3]. Es muy conocido como sensor piezoeléctrico y menos como sensor piezorresistivo. Pero, además, el PVDF presenta también buenas propiedades mecánicas, térmicas, químicas y resistencia a la intemperie.

Para la preparación de las muestras, se empleó el PVDF comercial Solef® 6010 (Solvay Inc.) específico para procesar por extrusión¹. Posee una temperatura de transición vítrea a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, funde entre $170 - 175\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una temperatura de descomposición por encima de los $290\text{ }^{\circ}\text{C}$. Presenta una densidad de $1,7 - 1,8\text{ gr/cc}$ y bajo coeficiente de fricción estática, $0,20 - 0,40$. Una resistencia a la tracción de $30 - 50\text{ MPa}$ y un módulo elástico de $1.700 - 2.500\text{ MPa}$.

¹ <https://www.solvay.com/en/product/solef-6010>

- **Policarbonato**

El policarbonato (PC) representado en la Figura 2.2, es un termoplástico transparente, amorfo, con alta ductilidad, alta resistencia al impacto, resistencia al calor y buen comportamiento al fuego. Su elevada transparencia le abre muchas aplicaciones en óptica y componentes para automoción. Sus propiedades mecánicas dependen de su peso molecular, incrementando su deformación a rotura y propiedades mecánicas con el mismo[4]. Es un polímero compatible con otros polímeros importantes en la industria, como el poliacrilonitrilo butadieno estireno (ABS) y el poliestireno (PS) de modo que se pueden ajustar sus propiedades para muchas aplicaciones[5]. El empleo de determinadas cargas le permite adoptar también propiedades dieléctricas y obtener materiales eléctricamente conductores[6][7]. El PC, sus copolímeros y mezclas miscibles con otros polímeros compatibles (*blends*), también pueden presentarse en grado alimentario y grado de material biocompatible, siendo así aplicado en la industrias de embalaje de alimentos (contacto alimentario) e incluso en complejos sistemas de dosificación de fármacos[8].

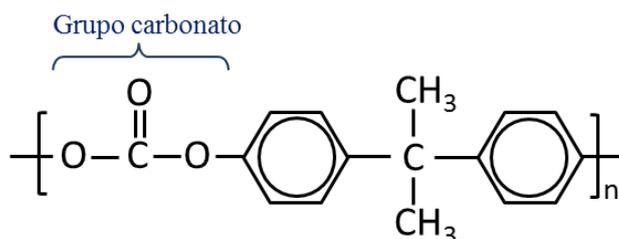


Figura 2.2.- Representación de la estructura química del PC.

Para el estudio, se utilizaron dos grados de policarbonatos comerciales diferentes: Makrolon® 2205² y Makrolon® 2405³ de la compañía Covestro. Ambos PC presentan propiedades interesantes, como buena resistencia a los rayos UV, propiedades mecánicas (un elevado Módulo de Young de 2,4 GPa) y buenas propiedades térmicas; (temperatura de transición vítrea 145 °C y su temperatura de fusión 280 - 320 °C). Pero ambos grados de policarbonato presentan diferentes valores de índice de fluidez (MFI, ISO1133), siendo sus valores de 37 y 20 (g / 10 min, 300 °C, 1,2 Kg), para Makrolon 2205 y Makrolon 2405, respectivamente.

Para las distintas diluciones se consideró también un concentrado “*Masterbatch*” al 15% en peso de MWCNT (CN7000 CNT) dispersados en PC, Plasticyl PC1501⁴ (en granza), suministrado por Nanocyl (Bélgica).

² https://solutions.covestro.com/en/products/makrolon/makrolon-2205_56976977-00009642?SelectedCountry=US

³ https://solutions.covestro.com/en/products/makrolon/makrolon-2405_56977205-00009643?SelectedCountry=US

⁴ <https://www.nanocyl.com/product/plasticyl-pc1501/>

- **Ácido poliláctico**

El ácido poliláctico (PLA) representado en la Figura 2.3, es principalmente un polímero termoplástico más semejante al tereftalato de polietileno (PET). Su origen procede del almidón de maíz, la yuca, la mandioca, o la caña de azúcar, por ello se le considera un biopolímero o material biobasado, pero su biodegradabilidad o biocompostabilidad está hoy en día en revisión debido a su tendencia a generar microplásticos y no se degrada completamente. Aprobado por la “*Food and Drug Administration (USA)*” o FDA, para uso alimentario en envase, su uso está muy extendido debido a su combinación única de propiedades mecánicas, estabilidad ambiental y biocompatibilidad.

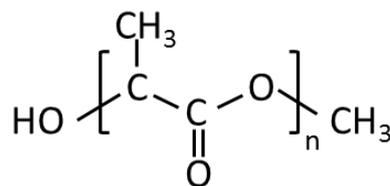


Figura 2.3.- Representación de la estructura química del PLA.

El PLA puede combinarse para modificar sus propiedades mecánicas y reforzarse con nanocargas conductoras para su aplicación en automoción, textiles, productos de consumo, aeroespacial y otras áreas. Es una de las matrices poliméricas más fáciles de imprimir por deposición de filamento fundido (FDM) y por ello es el material más común en este tipo de impresión 3D. Aun así, son muy pocos los materiales conductivos comerciales para impresión 3D en base PLA, como Proto-Pasta® con partículas de carbono[9] y BlackMagic® con nanotubos de carbono [10] y algunos estudios recientes han demostrado la posibilidad de poder aplicarse como sensores a nivel de laboratorio[9].

Para las distintas formulaciones realizadas se ha trabajado a partir de un grado de PLA de NatureWorks, Ingeo 3052 D⁵ natural, por su calidad y facilidad de moldear mediante impresión 3D por FDM. Presenta una densidad de 1,24 g/cc, un índice de fluidez (210 °C ; 2,16 kg) de 14 g/10 min, una temperatura de fusión 145 – 160 °C y temperatura de transición vítrea de 55 - 60 °C.

Algunos filamentos de FDM de PLA comerciales con propiedades eléctricas como el Proto-Pasta (PROTOPLANT Inc.), según sus hojas técnicas tiene como matriz de base

⁵ https://www.natureworkslc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_3052D_injection-molding_pdf.pdf

un PLA de NatureWorks de grado 4043D para aplicaciones textiles con más bajo índice de fluidez.

2.1.2 Matrices elastoméricas

Los Elastómeros Termoplásticos “*Thermoplastics Elastomers*” (TPE) son polímeros que combinan las propiedades mecánicas de los cauchos vulcanizados (materiales altamente estirables) con la capacidad de procesamiento y reciclado de los termoplásticos. Por lo tanto, son matrices adecuadas para el desarrollo de sensores de deformación grandes, así como dispositivos flexibles y estirables. Entre los diferentes TPE, se encuentran los en base poliuretano y en base estirénicos.

- **Poliuretano termoplástico**

Los poliuretanos, en general, son materiales termoestables (no funden con la temperatura) porque generan redes entrecruzadas al polimerizarse, dando lugar a todo tipo de materiales, sólidos, espumas, pinturas, adhesivos. Entre una de sus muchas variantes también está su capacidad para ser termoplásticos “*Thermoplastics polyurethane*” (TPU), los cuales muestran una buena resistencia mecánica y alta elasticidad. Como termoplásticos son fácilmente procesables por extrusión en fundido y también son solubles en los disolventes adecuados.

Dentro de los TPE, se distinguen por tener un grupo uretano en su cadena principal. Los poliuretanos son capaces de unirse perfectamente por enlace por puente de hidrógeno y pueden llegar a ser muy cristalinos, lo que permite a menudo obtener copolímeros en bloque con polímeros de estructura similar al caucho. Estos copolímeros en bloque presentan todas las características de los elastómeros termoplásticos.

Los poliuretanos pueden ser de dos tipos, flexibles o rígidos, dependiendo del número de -OH que contengan en sus cadenas.

- Los poliuretanos rígidos, se obtienen haciendo reaccionar grupos de diisocianato con poliglicoles.
- Los poliuretanos flexibles se consiguen utilizando trioles obtenidos a partir del glicerol y del óxido de propileno. También se puede usar el óxido de etileno, aunque se prefiere el propileno porque le da mayor resistencia a la humedad.

Los elastómeros de poliuretano termoplástico son muy útiles para el desarrollo de fibras elásticas como la Lycra®, nombre comercial equivalente al Spandex de la empresa DuPont. Contiene enlaces de urea y uretano en su cadena, lo que le confiere una estructura compuesta por bloques rígidos y flexibles. La cadena polimérica consta de un

poliglicol, con cerca de cuarenta unidades de longitud, es flexible y parecida al caucho. El resto de la unidad de repetición, es decir los enlaces uretano, los enlaces urea y los grupos aromáticos, son extremadamente rígidos. Esta sección es tan fuerte que las secciones rígidas de diversas cadenas se agrupan y se alinean para formar fibras. Los dominios fibrosos formados por los bloques rígidos están unidos entre sí por las secciones flexibles parecidas al caucho, lo que da como resultado en su conjunto una fibra que actúa como un elastómero, tal y como se muestra en la Figura 2.4.

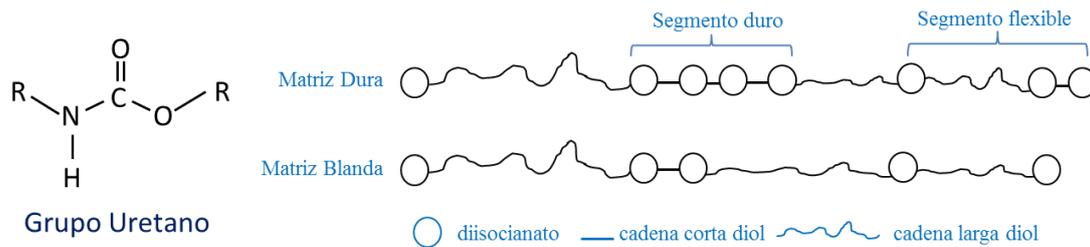


Figura 2.4.- Representación de la estructura química del TPU.

El poliuretano termoplástico empleado ha sido el Pellethane (Lubrizol), referencia 2103-70A, con una densidad de 1,06 g/cm³, resistencia a la tracción de 24,7 MPa, dureza Shore de 72 A, con una elongación a rotura del 730% y una temperatura de transición vítrea de -69 °C.

- **Copolímero estireno-butadieno-estireno y copolímero estireno-etileno-butileno-estireno.**

Son elastómeros termoplásticos en base estirénicos (TPS), siendo los polímeros más representativos el SBS y el SEBS, (Figura 2.5).

Los copolímeros tribloque basados en estireno-butadieno-estireno “*Poly(styrene-butadiene-styrene)*” (SBS) muestran una buena estabilidad química, flexibilidad a baja temperatura y buenas propiedades para la amortiguación de vibraciones. Las propiedades mecánicas de SBS se ven afectadas por la proporción de butadieno/estireno y pueden ajustarse a medida para adaptarse a distintos niveles de carga.

La fase elastomérica (el butadieno) se puede modificar por hidrogenación. La hidrogenación de un caucho SBS, conduce a la formación de un segmento elastomérico en el que se alternan unidades de etileno con las unidades de butileno dando lugar al copolímero tribloque SEBS. Gracias a la ausencia del doble enlace presente en el SBS (del butileno), tienen una excelente resistencia a la oxidación, resistencia térmica, a los rayos ultravioleta (UV) y la intemperie en general [11].

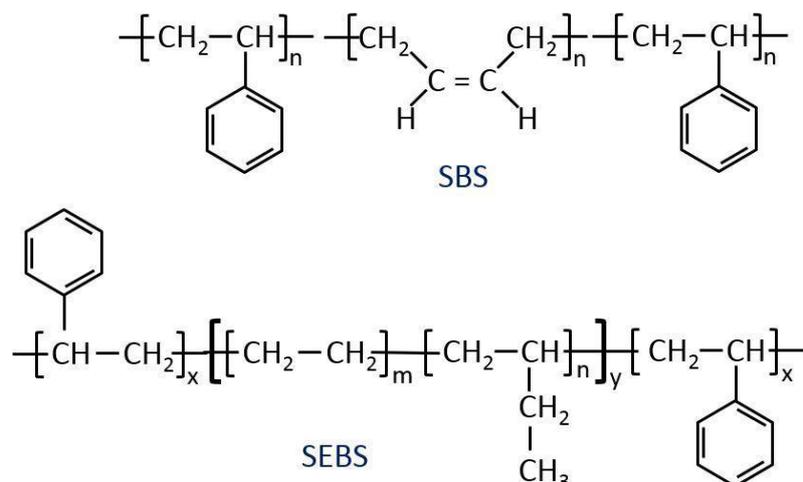


Figura 2.5.- Representación de la estructura química del SBS y SEBS.

El copolímero de estireno – etileno – butileno - estireno “*Styrene – Ethylene – Butylene - Styrene*” (SEBS), es un copolímero de bloques de base de estireno, con dominios blandos (etileno-butileno) y duros (estireno). Los bloques blandos están anclados en ambos lados por los bloques duros, y el material puede procesarse en diversas morfologías de cadena, dependiendo del peso molecular de los dominios duros y blandos y su arquitectura[12]. Las propiedades de SEBS se pueden adaptar controlando la relación de zonas suaves/duras o la arquitectura de los dominios (por ejemplo, lineal o estrella). Este copolímero, presenta dos relajaciones características [13]:

- Relajación α , correspondiente a la transición vítrea de poliestireno (parte dura) presentando una temperatura de transición vítrea (T_g) en torno a 70 – 80 °C.
- Relajación β , correspondiente a la relajación del bloque blando elastomérico (etileno-butadieno). Suele presentar una temperatura T_g en torno a -50 °C y una temperatura de fusión (T_m) entre -10 y 35 °C (en función del contenido de butileno). En general esta relajación depende de la cristalinidad del sistema.
 - Por debajo del 50% de contenido de butileno, tiende a cristalizar debido a las estructuras ordenadas del polietileno debido a movimientos segmentarios en las regiones interfaciales.
 - Por encima del 50% de butileno, la cristalinidad prácticamente desaparece y el bloque etileno-butadieno se comporta como un copolímero de etileno-butileno amorfo, y los valores de relajación β se pueden asignar a la transición vítrea de este sistema amorfo.

Además de esta capacidad de ajuste de su elasticidad y alta resistencia a la intemperie, el SEBS, también debido a la hidrogenación del butadieno, es un material biocompatible aprobado por la (FDA), la Agencia de Medicamentos de Estados Unidos,

encargada entre otras funciones de evaluar el estado de los materiales utilizados en los implantes médicos a largo plazo.

En el presente trabajo de investigación, los polímeros utilizados para producir los composites han sido los siguientes:

- Concentrado de SEBS con MWCNT en granza: Plasticyl 1001 SEBS (10% de MWCNT NC7000) de Nanocyl (Bélgica).
- Matrices poliméricas diluyentes:
 - SBS de ALLOD: Allruna SBS W85 S 108 en granza (Alemania). Seleccionado por sus buenas propiedades para impresión 3D ya estudiadas previamente en GAIKER. Presenta una dureza de 85 (Shore A), una densidad de 0,88 g/cc., una resistencia máxima a rotura a tracción de 11,5 MPa y una elongación del 484 %. Con certificación de grado de contacto alimentario.
 - SEBS de Dynasol Elastomers Calprene H6110 en polvo (España), con una relación de etileno-butileno/estireno de 70/30, una estructura lineal y polimerizado en disolución. Presenta excelente resistencia al ozono, una densidad de 0,91 g/cm³, una dureza de 76 (Shore A) y un peso molecular de 245.33 g / mol. Cumple con los requisitos de la clasificación de plástico USP – “*United States Pharmacopeia and National Formulary*” (USP-NF) y es clase VI. Las pruebas de clase USP son uno de los métodos más comunes para determinar la biocompatibilidad de los materiales (hay seis clases, siendo VI la más rigurosa).

Las matrices elastoméricas TPU y TPS seleccionadas, son de alto interés por sus propiedades y su elevado rendimiento para la industria en procesos de inyección e impresión 3D por FDM.

2.1.3 Disolventes

- **Dimetilformamida**

La N,N-dimetilformamida o dimetilformida (DMF), es un compuesto orgánico de fórmula (CH₃)₂-N-CHO, (Figura 2.6). Líquido incoloro, miscible en agua en todas las proporciones y disuelve a la mayoría de los componentes orgánicos. Se seleccionó inicialmente porque es bastante efectiva separando y manteniendo en suspensión a los nanotubos de carbono y como disolvente aplicado en trabajos anteriores previos para disolver el PVDF[1][2]. La DMF empleada fue una dimetilformamida al 99,9% de Reactivos Carlo Erba. También se utiliza en la disolución del TPU.

- El PVDF. Se disuelve en dimetilformamida, en 9,5 ml de DMF por gramo a 200 rpm, 25 °C. se mantiene agitando, hasta que se queda transparente. El PVDF disuelto y tras evaporar se encuentra en estado α . Cuando está en fase β , es cuando presenta propiedades piezoeléctricas.
- El TPU, se disuelve también en dimetilformamida (DMF), igual que el PVDF, empleándose 7 ml de DMF por gramo de TPU a 200 rpm, 25 °C.

- **Ciclopentil metil éter**

El ciclopentil metil éter (CPME) o metoxiciclopentano, es una molécula orgánica constituida por un anillo de 5 átomos de carbono y un grupo metilo unidos por un átomo de oxígeno (grupo éter), Figura 2.6. Es un nuevo éter hidrofóbico que se utiliza, principalmente, como disolvente. Su preparación y fácil recuperación mediante métodos de extracción es sencilla, lo cual le hace interesante desde el punto de vista de la química sostenible.

Se empleó el ciclopentil metil éter (CPME) al 99,5% suministrado por Carlo Erba (Milán, Italia), como disolvente para los SBS y SEBS, con una densidad de 0,86 g/cm³ a 20 °C. Este disolvente proporciona una disolución más sostenible en comparación con el habitual tolueno, más utilizado habitualmente para disolver SEBS[11]. Se emplean 6 ml de CPME por gramo de SEBS a 200 rpm, 25 °C.

- **Diclorometano**

El diclorometano (DCM) se seleccionó para disolver los polímeros PC y PLA debido a la facilidad de industrialización del proceso y al ser el menos tóxico de los disolventes clorados[14], Figura 2.6. Su bajo punto de ebullición (40° C) y su alta capacidad para disolver una amplia gama de compuestos orgánicos lo convierten en un solvente útil para muchos procesos químicos. Se utiliza, habitualmente, en la industria de la pintura y como desengrasante. Además, el DCM no está clasificado como una sustancia que afecta el ozono de acuerdo con el Protocolo de Montreal.

El PC, seleccionado inicialmente se prueba a disolver en cloroformo, pero no da buenos resultados, sin embargo, el PC Makrolon 2205 y 2405 (Covestro) se disuelve muy bien en diclorometano a temperatura ambiente. Seleccionando así para disolver el PLA y el PC, el diclorometano de grado HPLC al 99.8% de pureza de Fisher Chemical.

Una comparativa de sus propiedades y comportamiento con las matrices seleccionadas se recogen en las Tabla 2.1 y Tabla 2.2.

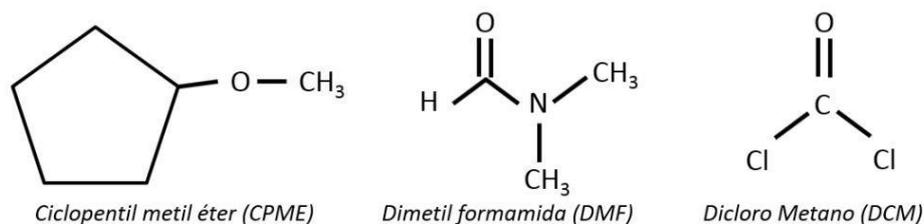


Figura 2.6.- Estructura química de los disolventes empleados.

Tabla 2.1.- Propiedades generales de los disolventes.

Disolventes	Densidad (kg/m ³)	T. Fusión (°C)	T. ebullición (°C)	Solubilidad en agua
DMF	944	-61	153	Miscible
CPME	860	-140	106	Inmiscible
DCM	133	-95	40	Miscible

Tabla 2.2.- Relación de los disolventes/polímero aplicados a 60 - 200 rpm, 25 °C.

Disolventes	Polímeros rígidos			Polímeros elásticos	
	PVDF	PLA	PC	TPU	SEBS
DMF	9,5 ml /gr	-	-	7 ml /gr	-
CPME	-	-	-	-	6 ml/gr
DCM	-	8 ml/gr	6 ml/gr	-	-

2.1.4 Cargas conductoras

- **Nanotubos de carbono multipared**

Los nanotubos de carbono (CNT), descubiertos por primera vez por Iijima[15] en 1991 y sintetizados en 1993, han generado un notable interés como material en los composites como carga conductora eléctrica, térmica y promotor de excelentes propiedades mecánicas entre otras propiedades. Según sus estructuras, los CNT se pueden clasificar como de pared simple (SWCNT) o multipared (MWCNT), refiriéndose al número de capas que contiene un CNT. Dentro de los materiales nanocarbónceos, los nanotubos de carbono (CNT) muestran una alta flexibilidad, una gran relación de aspecto, que puede llegar a ser mayor que 1000[15] y alto módulo de tracción y resistencias mecánicas. La conductividad eléctrica puede llegar a ser superior a la del cobre, del orden de 10⁶ S/m, la conductividad térmica cerca de 2000 W/mK, la resistencia a la tracción cercana a 10 GPa y el módulo inicial (E) superior a 1 TPa [16].

Para el presente trabajo se utilizaron nanotubos de carbono multipared (MWCNT) con referencia NC7000 de Nanocyl (Bélgica), fabricados mediante proceso “Catalytic

Chemical Vapor Deposition” (CCVD)⁶. Sus principales características están resumidas en la Tabla 2.3 y su aspecto se puede ver en la Figura 2.7.

Tabla 2.3.- *Propiedades MWCNT (Hoja técnica NC7000 de Nanocyl)*

Propiedades	Unidades	Valor	Método de medida
Diámetro valor medio	nm	9,5	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)
Longitud valor medio	μm	1,5	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)
% Pureza de carbono	%	90	Análisis Termogravimétrico (TGA)
% Óxidos metálicos de transición	%	<1%	Espectrometría de masas (ICP)
Área superficial	m ² /g	250 - 300	Análisis de área superficial (BET).
Resistividad volumétrica	Ω.m	10 ⁻⁶	Método interno, medida en polvo.

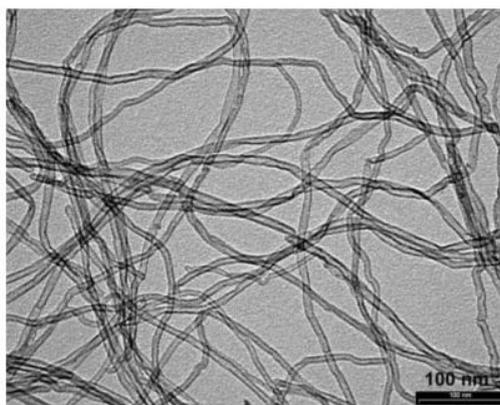


Figura 2.7.- *Imagen de TEM de los CNTMW NC7000 (Ref. Nanocyl NC7000)*

Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) de Nanocyl con referencia NC7000 presentan unas excelentes propiedades (Tabla 2.3), por lo que son adecuados para la preparación de nanocompuestos de polímeros conductores y obtener propiedades piezorresistivas.

- **Nanofibras de carbono**

Las nanofibras de carbono (CNF) como se puede ver en la Figura 2.8, son materiales filamentosos compuestos de carbono de naturaleza gráfica y cuyas láminas alineadas en torno al eje de crecimiento definen tres tipos de nanofibras en función de su estructura[17][18]:

- Nanofibras con crecimiento paralelo que dan lugar a nanofibras de estructura tubular.
- Nanofibras con las láminas gráficas situadas en tono al eje con un cierto ángulo como las espinas de la cola de un pez, nanofibras “fishbone”.
- Nanofibras “platelets” cuando se acumulan de modo paralelo y transversal al eje de crecimiento de la nanofibra.

⁶ <http://www.nanocyl.com/product/nc7000/>

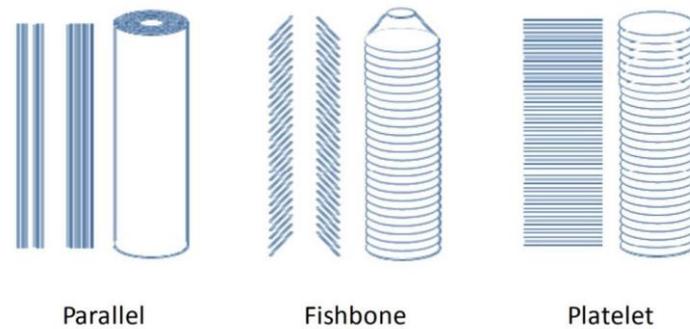


Figura 2.8.- Tipos de CNF en función de la disposición de los planos gráficos[17].

Se suele emplear el termino de CNF de un modo general y existe un debate aún entorno si los CNT es un tipo concreto de CNF, estando aún los criterios de diferenciación en duda. Las técnicas de fabricación de las CNF son varias, pero principalmente se trata de procesos de descomposición catalítica de hidrocarburos.

Las nanofibras empleadas son de referencia comercial GANF4 del Grupo Antolín^{7,8}, son de tipo fishbone y sus principales características y aspecto se presentan en la Tabla 2.4 y Figura 2.9.

Tabla 2.4.- Propiedades GANF4 (G. Antolín)

Propiedades	Unidades	Valor	Método de medida
Longitud media	micras	5	
Diámetro valor medio	nm	45	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)
Resistividad volumétrica	$\Omega.m$	10^{-4}	Método interno, medida en polvo.

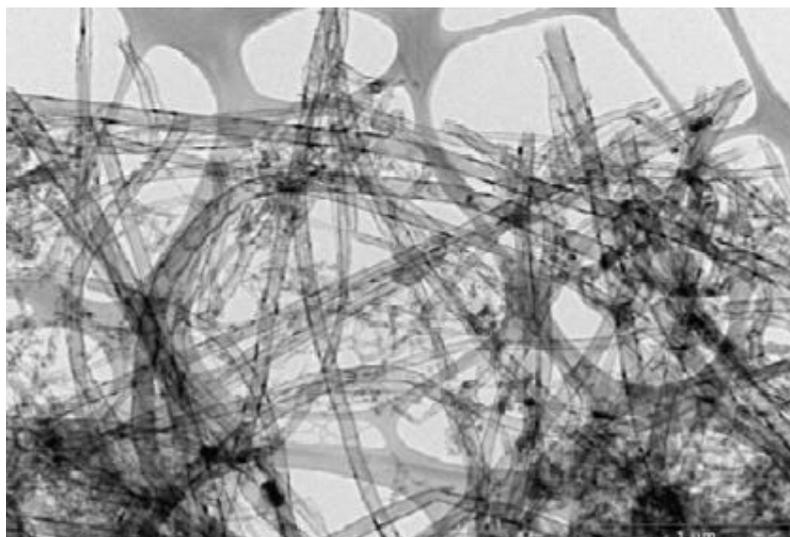


Figura 2.9.- Imagen de TEM de las CNF comerciales GANF.

⁷ https://www.madrimasd.org/informacionidi/agenda/foros-mimasd/2008/documentos/nuevos-materiales/Presentacion_GANF_71008.pdf

⁸ http://www.grupoantolin.com/sites/default/files/files/Brochure_ACM.pdf

- **Grafeno**

El grafeno es un material nanométrico bidimensional, consistente en una sola capa de átomos de carbono fuertemente cohesionados mediante enlaces que presentan hibridación sp^2 y dispuestos en una superficie uniforme y ligeramente ondulada. El grafeno es una de las formas alotrópicas del carbono, como lo son también el grafito y el diamante. Así, un milímetro de grafito contiene tres millones de capas de grafeno[19]. Es el material más resistente que se conoce en la naturaleza, más fuerte que el acero estructural con su mismo espesor y más duro que el diamante y, sin embargo, su grosor oscila entre 1 y 10 átomos de carbono. El grafeno tiene increíbles propiedades mecánicas, electrónicas, químicas, magnéticas y ópticas que lo han convertido en uno de los nanomateriales más estudiados en la actualidad.

Su descubrimiento se les debe a los doctores Konstantin Novoselov y Andre Geim en el año 2004, ambos ganadores del Premio Nobel de Física en 2010. Se considera al grafeno como la estructura básica del resto de materiales gráfiticos de diferentes dimensionalidades, ya que se puede envolver formando fullerenos (0D), enrollarse en forma de nanotubos (1D) o empaquetarse una lámina sobre otra, para formar grafito (3D). Se define una nomenclatura propuesta por la “*International Union of Pure and Applied Chemistry*” (IUPAC), que permite diferenciar los distintos materiales para los cuales se suele usar el término grafeno:

- Grafeno (G): una lámina de grafito cuando está aislada. También se le denomina grafeno prístino (PG), cuando se ha obtenido por exfoliación física y su naturaleza electrónica no ha sido alterada.
- Óxido de grafito (GO): material laminado preparado mediante el tratamiento de grafito con oxidantes fuertes, por los cuales la superficie y los bordes del grafito sufren oxidación química covalente, generando un incremento en la distancia interlaminar con respecto al grafito.
- Óxido de grafeno (G-O): una monocapa de óxido de grafito, frecuentemente obtenida por exfoliación del óxido de grafito.
- Oxido de grafeno reducido (rG-O): material obtenido por reducción térmica o química del óxido de grafito o del óxido de grafeno, donde se ha eliminado gran parte del oxígeno. Debe distinguirse del grafeno prístino por la existencia de heteroátomos y defectos estructurales.
- Compuestos de intercalación de grafito (GIC): Compuestos resultantes de la inclusión de algún tipo de molécula o átomo entre las capas del grafito, separando las láminas en función del tamaño del intercalante. Puede haber compuestos estequiométricos, como el KC8, o no estequiométricos. El óxido de

grafito es un derivado de un compuesto de intercalación que se ha descompuesto tras la intercalación.

Las nano plaquetas “nanoplatelets” de grafeno (G) empleados en el presente trabajo son de GRAFEN⁹ (Ankara, TURQUÍA) con referencia GRAFEN iGP2, (Figura 2.10). Dispone de un diámetro de 5 μm , un espesor entre 5 y 8 nm, un área superficial de 120 - 150 m^2/g y un porcentaje de óxidos metálicos inferior al 1%, (Tabla 2.5).

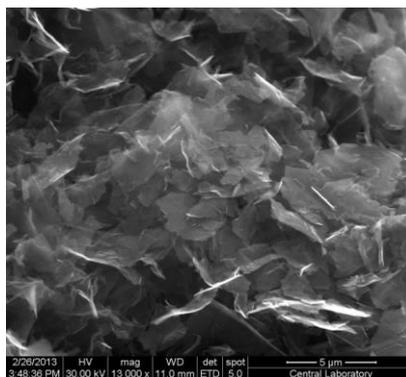


Figura 2.10.- Imagen de SEM facilitada en la hoja técnica de GRAFEN iGP2

Tabla 2.5.- Nanocargas de base carbono. Propiedades comparativas

Propiedades	Unidades	MWCNT	CNF	G
Diámetro valor medio	nm	9,5	45	5 - 8
Longitud valor medio	μm	1,5	5	5
% Óxidos metálicos de transición	%	<1%		<1%
Área superficial	m^2/g	250 - 300		120 -150
Resistividad volumétrica	$\Omega.\text{m}$	10^{-6}	10^{-4}	

En la Figura 2.11, se aprecian las dimensiones comparativas de las distintas nanocargas empleadas.

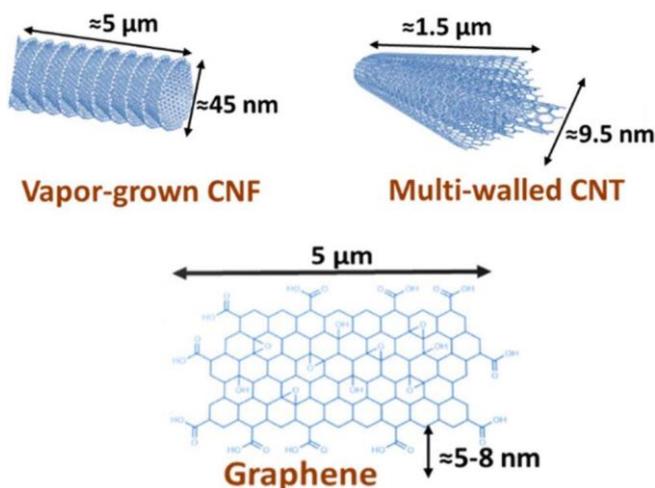


Figura 2.11.- Comparativa de dimensiones de las nanocargas en base carbono.

⁹ <http://grafen.com.tr/products.php?cid=1&acid=13&aacid=9>

2.2 Procesado de composites

La selección del método de procesado es una cuestión esencial porque afecta de un modo importante a las propiedades finales del material composite[16]. De este modo, incluso en la industria se ofrecen diferentes grados para un mismo polímero, en función de cuál será el método de transformación aplicado, compresión, extrusión, inyección, ...entre otros. Cada tipo de proceso de transformación requiere diferentes temperaturas de trabajo, niveles de cizalla y velocidades de flujo distintas, por lo que el polímero requiere de aditivos que le permitan acomodar sus propiedades para que el resultado final sea el óptimo. En el caso de los composites, al presentar además cargas o fibras en su composición, los parámetros de flujo a lo largo del proceso influirán en el modo de dispersar y alinear dichas cargas en la pieza final, lo cual se reflejará en sus propiedades finales.

Los procesos que permiten preservar una buena dispersión suelen ser discontinuos y de ciclos de producción largos y, al contrario, los procesos más rentables industrialmente, son continuos o con ciclos de fabricación cortos, pero suelen ser más complejos a lo hora de poder asegurar una buena dispersión y resulta más difícil poder asegurar la funcionalidad en las piezas finales. Por lo tanto, para el desarrollo de composites piezoresistivos es acertado comenzar por aquellos procesos que mejor nos aseguren la dispersión de las cargas y que nos permita conocer los sistemas para ir posteriormente avanzando hacia procesos más complejos. A continuación, se presentan los procesos de transformación aplicados a lo largo del desarrollo de la Tesis de menor a mayor complejidad.

2.2.1 *Dispersión en disolución*

El proceso de preparación en disolución “*Solvent Casting*” permite asegurar mejor la dispersión de las cargas en el polímero, al realizarse todo el proceso en medio líquido que facilita al máximo la movilidad de las cargas y el poder deshacer los aglomerados previos entre las cargas o fibras en estado sólido. Los carbonáceos en polvo, suelen presentar de modo previo aglomerados que es necesario deshacer para lograr una buena dispersión primero en el disolvente. Para ello se disuelve por una parte el polímero mediante el disolvente adecuado y por otra parte se dispersan las nanocargas puras en el mismo disolvente. Siendo necesario asegurar dispersar bien previamente las nanocargas susceptibles eléctricas de modo que no se aglomeren o se degraden en el proceso de dispersión.

El proceso a escala de laboratorio es el siguiente; se pesan las cantidades necesarias de polímero y de nanocargas (en función de la concentración), en vasos de precipitados de 50 c.c. por separado. Una vez pesados los polímeros y las cargas, se añade a cada uno el mismo disolvente y se mantienen en agitación mediante un agitador magnético. Se aconseja para evitar la evaporación del disolvente, recubrir los vasos con parafina y papel de aluminio, como se puede observar en la Figura 2.12.

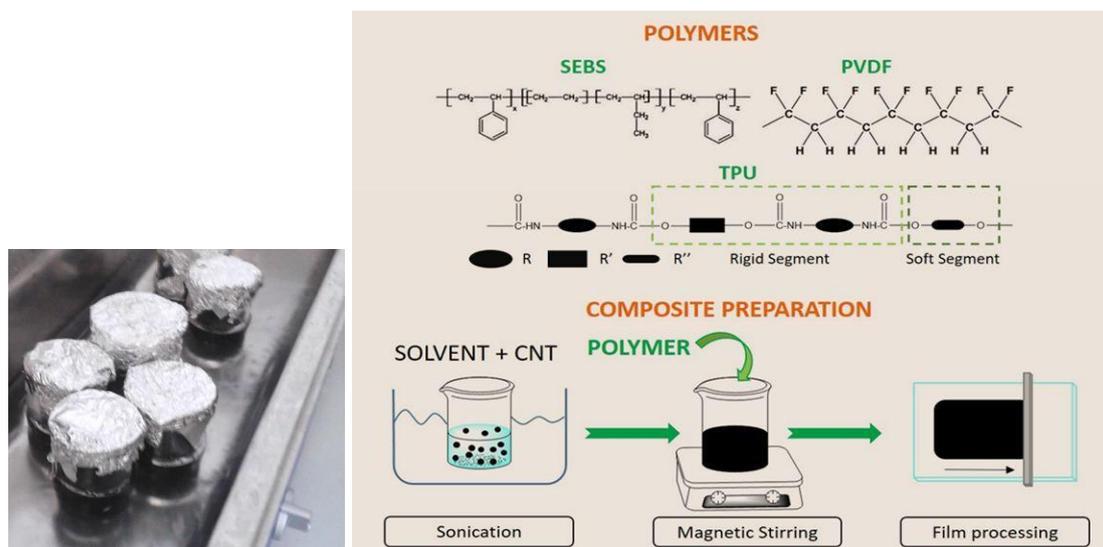


Figura 2.12.- Preparación de los films de composites de diversas matrices con MWCNT.

El polímero, si es posible, se disuelve en agitación a temperatura ambiente. Si es necesario calentar, es importante no acercarse a sus temperaturas de degradación y cuidar la evaporación del disolvente a lo largo del tiempo.

Las cargas se dispersan en el disolvente con ultrasonidos durante 3 horas, para asegurar una buena dispersión. Los ultrasonidos tienden a incrementar la temperatura de la disolución, por lo que se ha de vigilar que no supere los 40 grados refrigerando la muestra para evitar la evaporación del disolvente y la posible degradación del nanomaterial. Tras las 3 horas de dispersión, se aprecia en la disolución un color más denso y homogéneo.

Para la preparación de films; el composite en disolución se vierte sobre un vidrio y se extiende mediante una rasqueta de espesor calibrado en torno a 100 – 200 μm y se deja evaporar el disolvente en campana a temperatura ambiente. La operación de extender la disolución se puede hacer manualmente mediante un Doctor Blade o un equipo extendedor con control de velocidad Elcometer 4340 disponible en GAIKER. Es importante mantener la velocidad constante para asegurar un espesor homogéneo del film, (Figura 2.13).

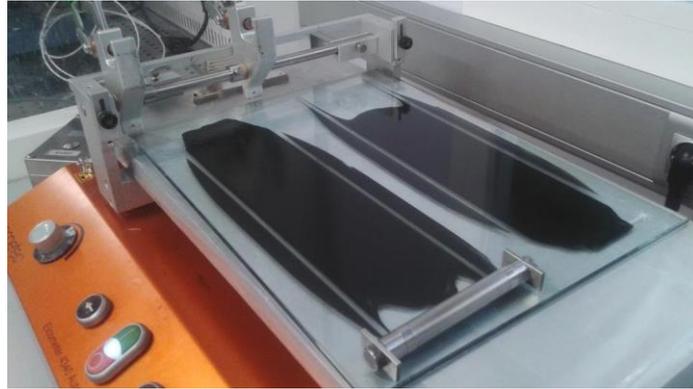


Figura 2.13.- Extensión de las dispersiones con control de velocidad con un Elcometer 4340.

Se deja secar el film en campana extractora a temperatura ambiente y una vez evaporado todo el disolvente, los espesores finales suelen resultar en torno a 30 – 70 micras, determinado con un micrómetro digital Fischer Dualscope 603–478. Una vez completamente secos, se desmoldean los films del vidrio, se guardan entre hojas de papel y se anotan sus referencias para la posterior obtención de probetas de ensayo y caracterización.

2.2.2 Extrusión

También denominada “*Melt mixing compounding*”, la extrusión como se aprecia en la Figura 2.14, es un proceso que aporta a los polímeros una combinación de temperatura y cizalla a la medida del perfil de sus propiedades reológicas para fundirlos. La cizalla posibilita el poder trabajar a temperaturas más bajas de plastificación. Combinando adecuadamente los parámetros de este proceso, se pueden alcanzar buenas dispersiones y mezclas de distintos materiales, lo cual permite formular, mezclar y dispersar. En este tipo de procesos a la acción de formular se le denomina habitualmente compounding y el material resultado del proceso compound o formulación.

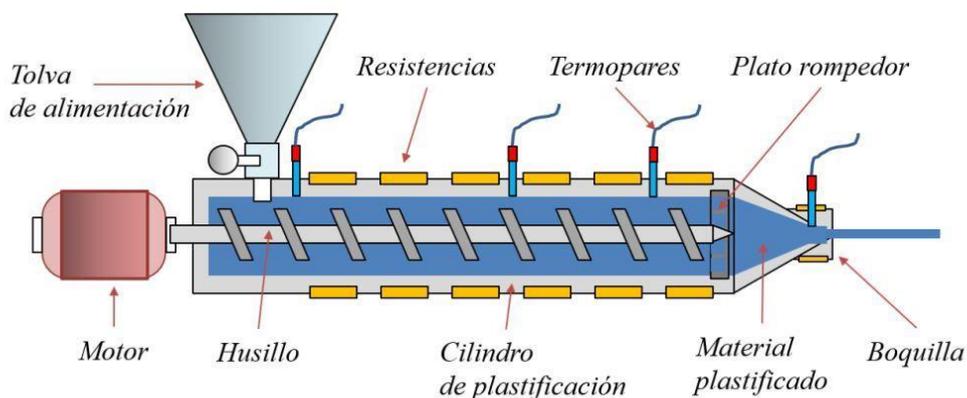


Figura 2.14.- Diagrama de una extrusora de granza termoplástica.

Existen diferentes tipos de extrusión en función de los husillos aplicados, su geometría y su modo de funcionamiento. Una extrusora dispone de varias partes esenciales:

- El cilindro de plastificación, dividido en varias zonas a distintas temperaturas controladas por termopares, generalmente una primera más fría en la zona de alimentación (entrada de material) y más caliente en la zona de boquilla (salida de material). En su interior está el elemento esencial el husillo, pudiendo estar compuesto de uno o dos husillos.
- El husillo es un tornillo con diferentes zonas de paso, el cual hace avanzar el material a lo largo del cilindro de plastificación y le confiere distintos grados de cizalla en función del diseño de sus pasos a lo largo de su longitud. Si es doble pueden funcionar de modo acoplado en modo de giro en el mismo sentido (corotante) o cada uno en sentido contrario (contrarotantes).
- La zona de alimentación suele estar al principio donde se añade la matriz, pero también puede estar posicionadas distintas entradas a lo largo de todo el cilindro de plastificación en función del tiempo que se requiera que el material esté sometido a las condiciones del proceso. Suelen estar dotados de dosificadores gravimétricos para un control de la dosificación independiente de cada material.
- La boquilla, es el elemento de salida del material, que suele estar a la mayor temperatura y cuya forma de salida, le confiere al material la forma del perfil definitivo, filamento redondo (de distintos diámetros), en forma de L, tubular... y todo tipo de formas de sección para el desarrollo de perfiles en continuo.
- La zona de refrigeración del material es una etapa esencial para las propiedades finales del material, desde el tipo (en agua, por aire, ...etc.), su forma y geometría, distancias, saltos de temperatura, estirados, texturizados, ...etc.
- Equipo de arrastre, es la parte del equipo de extrusión que tira del perfil una vez sólido y permite ajustar las dimensiones del perfil.
- Equipos auxiliares, de granceado mecánico (cortar el filamento en granza), granceado en agua, estirado en caliente, ...etc.
- Filtros y plato rompedor, la extrusora lleva filtros y sistemas de seguridad para asegurar una plastificación homogénea de la masa fundida, estos filtros afectan a la presión interna a la que se ve sometido el material y en el caso de los compounds cargados incluso con nanocargas pueden hacer un efecto barrera en su adecuada dispersión por lo que es muy importante tenerlos en cuenta.

Para una buena dispersión se suelen emplear husillos dobles insertados de modo simultáneo entre ellos y con posibilidades de trabajar en el mismo sentido (corotantes) o en sentido contrario (contrarotantes). En función de la capacidad de mezcla, existen microcompounder y distintos equipos especializados para medidas reológicas, procesos de elaboración de filamentos continuos (monofilamento, microfilamentos, ...) y su

combinación con otros procesos como extrusión/calandra, extrusión-soplado o coextrusión, entre otros.

Los compound elaborados a lo largo de la Tesis se procesaron principalmente con una extrusora de doble husillo en GAIKER diseñada para procesar grandes cantidades de material. Extrusora LEISTRITZ micro 27 GL-36D con las siguientes características, diámetro/longitud del tornillo: 27 mm / 36D, una velocidad máxima de 500 rpm, 10 zonas de calentamiento independiente y 8 zonas de enfriamiento. Tipo de enfriamiento: en general en agua (enfriamiento intensivo ZIK del cilindro) y temperatura máxima de fusión: 350 °C.

En GAIKER se disponen de microcompounders de procesado de cantidades más pequeñas, pero muchas veces es difícil reproducir las condiciones de dispersión de estos equipos en grandes cantidades. Como el fin último de la Tesis es desarrollar materiales piezorresistivos para procesar por impresión 3D, se requiere como paso previo desarrollar filamentos para la impresora, lo cual implica cantidades mínimas de 3 a 5 Kg de material. Por lo que se decidió realizar la preparación de las dispersiones ya a una escala mayor.

Para procesar los diferentes compuestos por fusión, es muy importante que los respectivos polímeros y compuestos se han de secar primero para eliminar el contenido en humedad y asegurar así su buen procesamiento posterior en la extrusora. Los polímeros son sensibles en mayor o menor medida a la humedad y su presencia en el proceso de extrusión generan gases y reacciones que modifica su aspecto y propiedades del material.

2.3 Técnicas de caracterización y condiciones de ensayo

2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica de microscopía que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Este tipo de microscopios tienen una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. Además, produce imágenes de alta resolución pudiendo estudiar la morfología y aspecto de la dispersión de la carga en cada una de las muestras.

Se ha empleado un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), Hitachi S-4800. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) con un voltaje de

aceleración de 10 kV. Al ser las muestras poco conductoras, para una mejor visualización (mayor contraste), las secciones transversales de cada muestra se recubrieron previamente con oro (10 nm de espesor) con un equipo de recubrimiento por pulverización catódica (*sputtering*) Emitech K550X (*Quorum Technologies, Laughton*, Reino Unido). La distancia de trabajo suele ser a 9 mm y las muestras se cortaron con nitrógeno líquido para disponer de una adecuada superficie de observación de la sección transversal del material.

2.3.2 *Análisis químico por Espectroscopía de Infrarrojos.*

La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano (aprox. 14000–4000 cm^{-1}), medio (aprox. 4000–400 cm^{-1}) y lejano (aprox. 400-10 cm^{-1}). Cada zona se aplica para distintos métodos de caracterización en espectroscopía rotacional. Siendo el infrarrojo medio el aplicado en este caso para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional de los materiales poliméricas y sus composites, de cara a comprobar posibles cambios e interacciones químicas entre las matrices y las cargas.

El análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se realizó en un equipo Jasco FT / IR-4100, en modo de reflectancia total atenuada (ATR) en un rango de número de onda ($1/\lambda$) de 4000 a 600 cm^{-1} , con 64 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} . Esta técnica permite interrogar las superficies de materiales muy opacos como los composites cargados con nanomateriales en base carbono.

2.3.3 *Termogravimetría*

Permite conocer la estabilidad térmica de los materiales al calentar la muestra y registrar la pérdida de masa a lo largo del tiempo o en un rango de temperaturas, mostrando principalmente sus etapas y temperaturas de degradación correspondientes.

Los análisis termogravimétricos (TGA) se realizaron en un METTLER TGA en dos pasos:

- Primero en atmosfera inerte de nitrógeno de 25 a 600 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. De este modo solo se degrada el polímero con la temperatura. Los CNT se degradan a temperaturas superiores a los 600 °C[20].
- Posteriormente en atmosfera de oxígeno al calentar a la misma velocidad de 600 a 800 °C se degrada el posible resto del polímero remanente a 600 °C y también la carga en base carbono. La celda queda vacía, pero en lugar de quedar al 0 % en peso a veces se queda por encima debido a dilataciones y aunque se hace el blanco, siempre puede haber ciertas pequeñas diferencias entre ensayos.

A través de este método de ensayo, en la primera etapa en atmosfera de nitrógeno se puede determinar la temperatura de degradación del polímero y el posible residuo de polímero y en el segundo barrido en atmosfera de oxígeno el % en peso de la carga de base carbono. Con este método se puede determinar la cantidad de carga por diferencia entre el residuo de la curva a 600 °C del polímero con carga y el % queda del polímero sin carga a 600 °C, siempre y cuando no tengamos otros residuos en la muestra.

2.3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica de análisis térmico que permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica. En este caso, la técnica utilizada consiste en realizar un registro continuo de la diferencia de temperatura que existe entre la muestra analizada y un material de referencia inerte (capsula vacía) cuando se someten ambos a un programa de temperatura controlado (calentamiento o enfriamiento). Cuando la muestra sufre algún fenómeno exotérmico o endotérmico, se registra una variación de temperatura entre la muestra objetivo (T_{mo}) y la referencia (T_r), ($\Delta T = T_{mo} - T_r$). De este modo, el DSC es capaz de proporcionar información importante como la temperatura de transición vítrea, el punto de fusión, la temperatura de cristalización, el porcentaje de cristalinidad, el calor específico, la velocidad de curado y la estabilidad térmica, entre otros.

Los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizaron en un METTLER DSC1 de METTLER TOLEDO. En todos los casos se siguió el siguiente proceso.

- Primero se realiza una primera exploración de calentamiento desde -70 a 200 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.
- Después se enfría hasta -70 °C a una velocidad de 10 °C/min.
- Y se realiza una segunda exploración de calentamiento utilizando los mismos parámetros que para la primera exploración.

De este modo, con el primer barrido y posterior enfriamiento, se anula el historial térmico de la muestra inducido durante su etapa de procesado y así en el último barrido se pueden medir los datos térmicos de la muestra. Todo material plástico presenta un historial térmico en función por ejemplo de las condiciones de procesado, lo cual afecta en un primer barrido a los resultados en sus principales parámetros térmicos. Una manera de borrarlo es llevarlo en un primer barrido a un estado completamente fundido, para enfriarlo y volver a realizar un nuevo barrido en el cual se recogerán los datos sin el efecto de su historial térmico previo. No son resultados absolutos dado que dependen de las condiciones de enfriamiento (sobre todo de la velocidad), pero se puede establecer que 10 °C/min es bastante standard.

2.3.5 Propiedades reológicas

La reología es un término introducido en 1929 por Eugene Bingham como la parte de la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia. Una definición más actual, indica que la reología es la parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación en los materiales que son capaces de fluir. En el caso de los sólidos se puede medir la deformación de modo sencillo, pero en los fluidos sufre un cambio continuo al aplicarles un esfuerzo.

Cuando un fluido experimenta una deformación se pueden definir los siguientes parámetros físicos:

- Tensión cortante “*Shear stress*” (τ): es el esfuerzo necesario para generar una deformación en el fluido. Su unidad es el pascal (Pa).
- Gradiente de velocidad “*Shear rate*” ($\dot{\gamma}$): se define como la variación de la velocidad a lo largo del espesor del fluido y representa también la tasa de deformación causada por un esfuerzo a cortadura. Sus unidades son (1/s).
- Viscosidad (η): La viscosidad es la oposición de un fluido a las deformaciones tangenciales. Un fluido que no tiene viscosidad se llama fluido ideal. La viscosidad solo se manifiesta en movimiento y todos los fluidos conocidos tienen algún grado de viscosidad.
- Número de Deborah (De) es una magnitud que tiene en cuenta el tiempo de relajación (λ) y el tiempo de observación (t).

$$De = \frac{\lambda}{t} \quad (2.1)$$

Un número de Deborah grande define un comportamiento tipo sólido y un número de Deborah pequeño define un comportamiento tipo líquido. Si el tiempo de observación es muy grande puede hacer pequeño el número de Deborah por lo cual el material se podría pasar de considerar sólido a fluido como es el caso del vidrio, que a tiempos cortos de observación es un sólido, pero si consideramos un periodo de observación suficientemente grande (siglos) se comporta como un fluido (las vidrieras de la catedral de Chartres han fluido por el efecto de la gravedad). Respecto al tiempo de relajación, es el tiempo necesario para que se produzca una cantidad de referencia de la deformación bajo una carga de referencia aplicada repentinamente. Por lo tanto, un material más fluido requerirá menos tiempo para fluir, lo que da un número de Deborah más bajo en relación con un sólido sometido a la misma velocidad de carga. Los

sólidos elásticos presentan tiempos de relajación prácticamente infinitos y los fluidos newtonianos cero.

- El agua presenta un tiempo de relajación de 10^{-12} segundos.
- Los polímeros dado su carácter intermedio como viscoelásticos presentan tiempos de relajación de pocos segundos; LDPE (6 s), PS (1 s), PVC (30 s) o PET (2 s) y en su estado fundido del orden de 10^{-6} s.

La viscosidad establece una relación directa entre los parámetros anteriores, del siguiente modo; la tensión cortante (τ) es directamente proporcional al gradiente de velocidad ($\dot{\gamma}$), siendo la viscosidad (η) la constante de proporcionalidad, también denominada coeficiente de viscosidad dinámica. Supongamos un fluido a temperatura constante situado entre dos platos, de modo que el inferior es estático y el superior se mueve con una velocidad v constante, como se representa en la Figura 2.15.

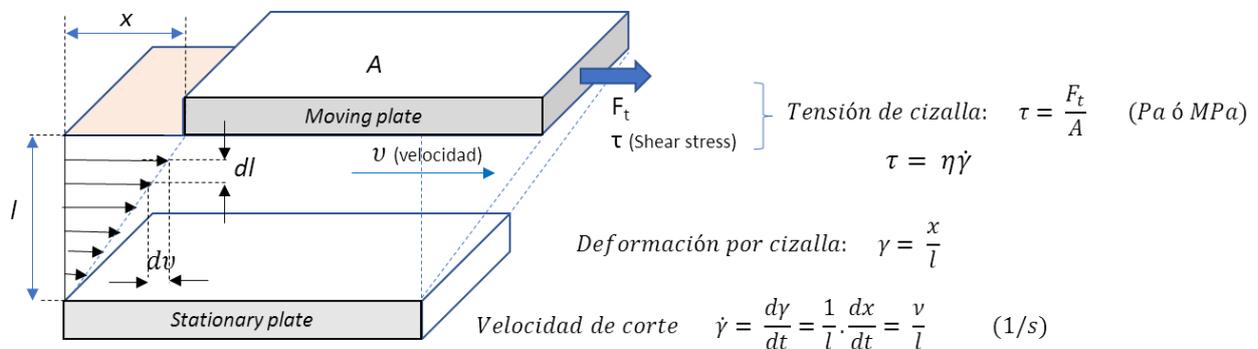


Figura 2.15.- Esfuerzo cortante (τ) viscosidad (η), gradiente de velocidad "Shear rate" ($\dot{\gamma}$).

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} = \eta \cdot \frac{v}{l} \quad (2.2)$$

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.3)$$

La ecuación (2.3), es la Ley de Newton y se cumple en fluidos ideales o Newtonianos. Siendo las unidades de la viscosidad dinámica en el sistema MKS, el pascal-segundo (Pa·s)

$$\text{Pa.s} = 1\text{N.s/m}^2 = 1\text{kg/m.s.}$$

Los fluidos newtonianos son, generalmente, fluidos de bajo peso molecular, al aumentar el peso molecular el comportamiento del fluido puede presentar diferentes aspectos como se presenta en la Figura 2.16.

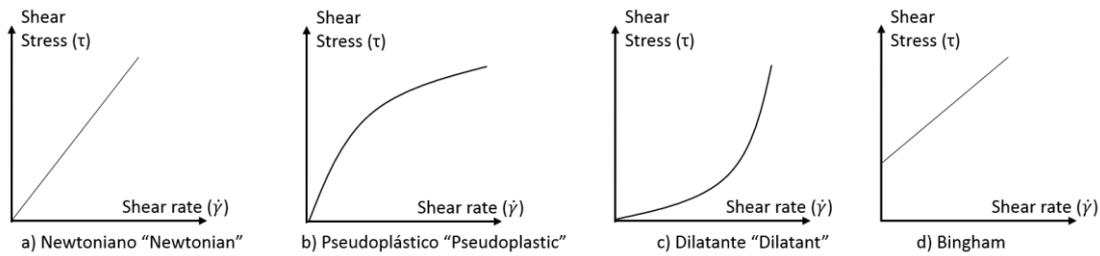


Figura 2.16.- Fluidos en función de la relación Tensión cortante/Gradiente de velocidad.

En el caso de los fluidos pseudoplásticos y dilatantes, su comportamiento se puede expresar mediante la ecuación (2.4).

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}^n \tag{2.4}$$

Los polímeros se comportan en general como pseudoplásticos (Figura 2.17), dado que necesitan unas tensiones de cizalla menores a medida que la velocidad aumenta, es decir la viscosidad de los polímeros fundidos disminuye al aumentar el gradiente de velocidad.

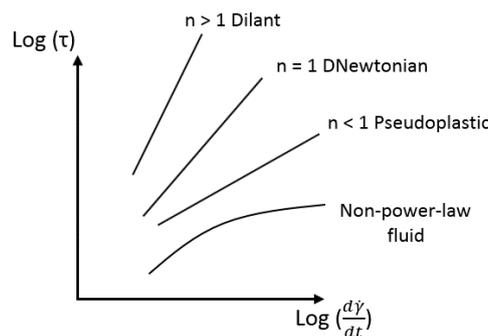


Figura 2.17.- Comportamiento de los fluidos en función de la ecuación (2.4).

Los polímeros a presión constante en general a mayor temperatura menor viscosidad. Pero si se incrementa la presión a temperatura constante, se incrementa la viscosidad, al disminuir el volumen libre. En el caso de los polímeros un incremento de 100 atmosferas (10 MPa), equivale a una bajada de 30 – 50 °C dependiendo del polímero.

El efecto de la temperatura en la viscosidad (Figura 2.18), está definido por la ecuación de Arrhenius:

$$\eta = A \cdot e^{E_a/RT} \tag{2.5}$$

donde

A: Constante de Arrhenius

E: Energía de activación

T: temperatura absoluta en Kelvin

R: constante universal de los gases (8,314 J/mol.K = 0,082 atm/mol.K) = 1,987 cal/mol.K)

Las constantes (A , E_a), se pueden determinar graficando la viscosidad frente a la temperatura en escala logarítmica.

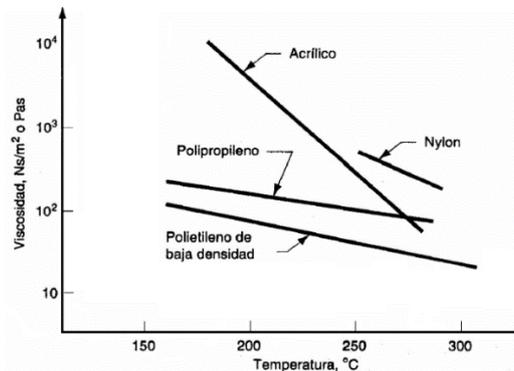


Figura 2.18.- Variación de la viscosidad de varios polímeros con la temperatura.

Los polímeros se comportan como materiales no Newtonianos porque su viscosidad tiende a bajar cuando se incrementa el gradiente de velocidad. Esto permite transformarlos a temperaturas más bajas incrementando solo la cizalla para obtener viscosidades óptimas de procesado.

La reología de los polímeros y materiales plásticos se componen generalmente de una parte elástica y otra viscosa, por ello su comportamiento se suele definir como viscoelástica. Los plásticos requieren fluir bajo una deformación ejercida por una presión y temperatura para poder ser moldeados en piezas y productos. Lo mismo sucede con las condiciones para alcanzar una adecuada dispersión de la carga. Se trata de conocer cuál es la cizalla adecuada para que su flujo sea el óptimo, pueda fluir y no se degraden ni la matriz ni la carga.

La viscosidad de un polímero viene definida por variables como:

- El peso molecular. Es quizás el parámetro que más afecta a la viscosidad.
 - Pesos moleculares bajos indican una menor viscosidad.
 - Pesos moleculares altos mayor viscosidad.

Cada polímero está formado por muchas cadenas y cada una tiene distinta longitud y distinto peso molecular. Por lo tanto, cada polímero presentará una distribución de pesos moleculares. La forma de la distribución del peso molecular también afecta a la reología:

- Una distribución ancha implica una amplia variedad de pesos moleculares, cadenas muy distintas, lo cual suele ser correspondiente a una baja viscosidad, por lo que se procesará mejor.

- Cuanto más estrecha sea, es debido a cadenas muy similares lo cual hace que aumente la viscosidad.
- La naturaleza, o estructura del polímero.
 - El tamaño y forma de las moléculas afectan a la viscosidad del fluido a la resistencia que ofrece a moverse. En el caso de los líquidos, los disolventes tienen moléculas de 0,5 nm, los polímeros presentan cadenas de 50 nm y en algunos casos pueden llegar a las micras.
 - En cuanto a su estructura, en general cuanto más lineal es el polímero mayor viscosidad.
 - Cuanto más ramificado sea un polímero, menor será su volumen hidrodinámico por lo que se enredará menos y disminuirá su viscosidad.
- El grado de cristalinidad. Los polímeros que tienden a cristalizar son aquellos cuyas moléculas son regulares, tanto en su aspecto químico como geométrico. Cuando aparecen irregularidades, como una ramificación, el polímero no puede cristalizar y presentan una estructura amorfa o desordenada, (Figura 2.19).
 - Cuanto más cristalino tiende a incrementar la viscosidad.
 - Menor grado de cristalinidad o materiales amorfos, menor viscosidad.

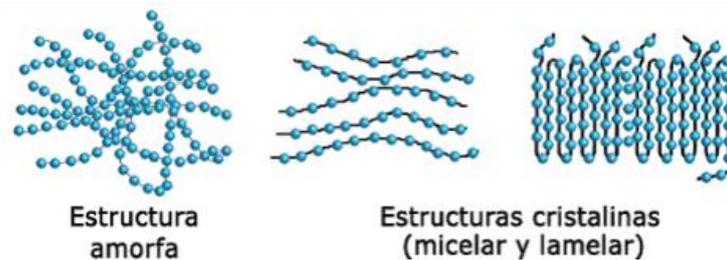


Figura 2.19.- Diferentes tipos de estructuras cristalinas en los polímeros.

Estos factores afectan al modo cómo fluye el polímero en fundido y se puede caracterizar a través de su reología. Su carácter viscoelástico se debe a que las cadenas del polímero ante una tensión pueden deslizarse entre sí, pueden desenrollarse, desplegar las cadenas plegadas o estirarlas de un modo elástico, ... y cuando cesa la tensión, puede recuperar ovillándose y plegándose de modos diferentes quizás de modo aleatorio o bien debido a la presencia de fuerzas intermoleculares se pueden volver a recuperar las estructuras anteriores de partida. Por lo tanto, todo afecta a su comportamiento final y de un modo muy sensible, de modo que, si somos capaces de interpretar adecuadamente la información que nos ofrece la reología, se puede obtener mucha información del estado de los polímeros.

La viscosidad de los polímeros se puede medir en disolución, en fundido y en sólido. Siendo el método del reómetro rotacional de platos paralelos (Figura 2.20), el aplicado

en los ensayos de reología para conocer inicialmente las propiedades de los compounds y más tarde poder ajustar sus propiedades al proceso de impresión 3D por FDM. La muestra a ensayar se coloca en una cavidad a una cierta temperatura y se hace rotar, de modo que el par necesario para mantener una velocidad es la tensión de cizalla “*shear stress*” (τ) y la velocidad de rotación da el gradiente de velocidad “*shear rate*” ($\dot{\gamma}$).

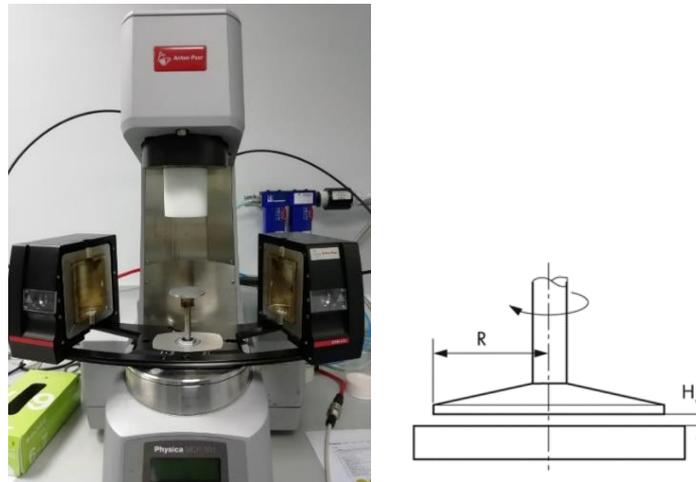


Figura 2.20.- Reómetro de platos paralelos, Anton Paar MCR 501.

El equipo empleado ha sido un reómetro rotacional Anton Paar MCR 501 con horno para variación de temperatura y también está dotado para hacer variación de campo magnético (en el caso de materiales magnetoreológicos). El equipo está instrumentalizado en el eje con un resorte de giro conectado a un transductor que mide la deformación torsional del eje ante cualquier variación del giro motivado por las propiedades de la muestra. En todas las medidas realizadas $R=12,5$ mm y $H= 1$ mm. De este modo se obtienen parámetros reológicos del material como son:

- Los módulos componentes del módulo de cizalla dinámico, G .
 - o Módulo de almacenamiento (G'). “*Storage Modulus*”. Parte elástica del material, capacidad para almacenar energía.
 - o Módulo de pérdida (G''). “*Loss Modulus*”. Parte viscosa del material, capacidad para disipar energía.
- Factor de pérdida, ($tg\delta$). “*Loss Factor tgδ*” medida de la capacidad de amortiguación del material.

El módulo a cizalla se puede describir como el cociente entre el esfuerzo de cizalla y la correspondiente deformación de cizalla elástica. Pero también se describe el módulo dinámico como un número complejo formado por una parte real (módulo de almacenamiento G') y una parte imaginaria (módulo de pérdida G'') que vienen a representar la parte elástica y viscosa del comportamiento reológico de los plásticos.

Se define de esta manera también una viscosidad compleja (η^*) que se compone de su parte real e imaginaria.

$$\eta^* = \eta' + i\eta'' \quad (2.6)$$

$$\eta' = \frac{G'}{\omega} \quad (2.7)$$

$$\eta'' = \frac{G''}{\omega} \quad (2.8)$$

Para la caracterización de los materiales se observa la evolución de los módulos G' , G'' y $\text{tg}\delta$ en ensayos de oscilación a temperatura constante en barridos de frecuencia, (Figura 2.21).

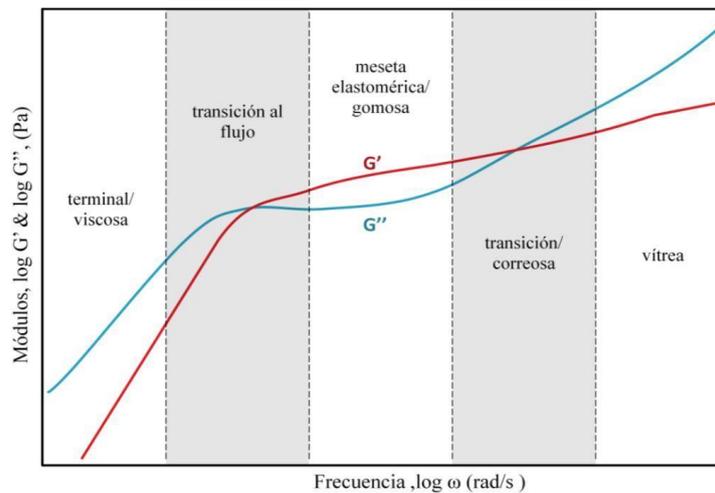


Figura 2.21.- Comportamiento general de los módulos G' y G'' en función de la frecuencia.

También se observa la evolución de la viscosidad compleja en función del gradiente de cortadura a temperatura constante (temperatura de procesamiento del material).

2.3.6 Propiedades eléctricas.

La resistencia de un conductor por el que circula corriente continua (DC), está definida por la tensión y la corriente eléctrica tal y como la expresa la Ley de Ohm:

$$R = \frac{V}{I} = \rho (L/A) \quad (2.9)$$

$$\rho = R \cdot \frac{A}{L} \quad (2.10)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.11)$$

Es importante mantener unas condiciones ambientales estables:

- Sistema aislado. La muestra a medir debe de estar libre de tensiones mecánicas y eléctricas y apoyada sobre una superficie aislante.
- La temperatura influye en la medida de la resistencia, presentando los materiales distinta conductividad dependiendo de la temperatura. Generalmente se incrementa la resistencia al bajar la temperatura y decrece al subir la temperatura. Las variaciones son más acusadas a alta temperatura que a bajas temperaturas, por lo que las posibles correcciones no suelen ser lineales en todo el rango de temperaturas.
- La humedad, afecta en gran medida a las resistencias y resistividades superficiales, sobre todo a las medidas de resistencias superiores a $1\text{ k}\Omega$. Por lo que se requiere siempre referenciar la temperatura y humedad a la cual se realiza la medida. La resistencia superficial varía rápidamente con la humedad, mientras que la resistencia transversal varía con lentitud, aunque el cambio final de esta última puede ser mayor.
- Variaciones de tensión por polarización. Si en el medio tenemos la presencia de iones positivos y negativos como en el caso de los sistemas de hormigones piezorresistivos, al aplicar una tensión externa a través de electrodos conectados al material, los iones negativos se moverán hacia el electrodo positivo y los iones positivos se moverán hacia el electrodo negativo, lo que generará un nuevo potencial opuesto al voltaje aplicado. Este voltaje opuesto se conoce como potencial de polarización. Si la polarización ocurre durante las mediciones de resistividad, hará que los valores de resistividad medidos aumenten con el tiempo, lo que complicará el procedimiento y causará dificultades para correlacionar los cambios en la resistividad con el esfuerzo u otros parámetros solicitados[21].
- Tipo de corriente. El método más simple para medir la resistividad es usar corriente continua (DC). Sin embargo, la medición de la resistividad eléctrica en corriente continua puede ser difícil debido al efecto de polarización. Al emplear corriente alterna (AC), al aumentar la frecuencia, se suele disminuir la variación del incremento de la resistividad por el efecto de la polarización. El incremento de la frecuencia disminuye la reactancia de los condensadores.
- Calidad de los electrodos. Se debe realizar un contacto eléctrico adecuado. La distancia entre los electrodos al aumentar suele disminuir la resistividad, por el contrario, electrodos muy cercanos favorecen la aparición de efectos capacitivos. Unos buenos electrodos deben de tener:

- Una conductividad eléctrica excelente.
 - Una alta durabilidad frente al envejecimiento y la corrosión.
 - Una influencia mínima sobre las propiedades mecánicas de los sensores.
 - Debe ser fácil de integrar y conectar al sistema de adquisición de datos.
- Método de medida de la resistencia, R. Se pueden emplear el método de 2 o 4 puntas.
- Método de 2 puntas, se hace circular una determinada corriente alimentada por una tensión de medida y se determina la resistencia. Es la medida que se realiza habitual con un multímetro, de mayor o menor precisión.
 - Método de las 4 puntas. Consiste en emplear una fuente de corriente de alta impedancia, para introducir corriente eléctrica por los electrodos externos, mientras que un voltímetro independiente mide la diferencia de potencial entre los contactos del interior.

El método de 4 puntas es más preciso para resistencias bajas ($<100 \Omega$). Es más estable a las variaciones de longitud y área de los electrodos. Las medidas de resistencia de dos puntas aumentan dramáticamente a medida que aumenta la relación L/A (espaciado entre electrodos/área de contacto del electrodo). A mayor distancia mayor resistencia. Mientras que la configuración de cuatro puntas se ve menos afectada por el diseño de los electrodos de la muestra.

El método de 2 puntas o directo, en el caso de materiales conductores y semiconductores, no es aconsejable para determinar la resistividad volumétrica, ya que se ha de considerar:

- La resistencia de los contactos (RC) del equipo si son de resistencia similar a la resistencia a medir. Cuanto más conductor sea el material a medir, mayor será la aportación de los contactos. Por lo que la medida de ρ también incluiría un término de resistencia de contacto apreciable.
- Corrientes parasitas distribuidas por la superficie del material al hacer circular una corriente por la muestra.
- La corriente aplicada, puede generar calentamiento de la muestra perdiendo su comportamiento lineal de la Ley de Ohm.
- En la técnica de dos puntas, la tensión medida consiste en la suma de los siguientes voltajes:
 - voltajes de los electrodos (VE), que es casi insignificante.
 - la tensión propia en la zona de medida (VS).
 - y la tensión en los contactos por efectos capacitivos (VC).

En el método de cuatro puntas, sin embargo, VE y VC se eliminan y la medición de voltaje consiste sólo en la tensión en la zona de medida, VS.

Los métodos de medida para las propiedades eléctricas fueron distintos en función de la disposición del material y su nivel de resistencia eléctrica.

- **Composites en forma de film**

Mediante una plantilla metálicas se depositan electrodos de oro de 5 mm de diámetro, sobre la superficie del film mediante *sputtering*. Para asegurar un buen contacto, las muestras se presionan levemente en un portamuestras con un muelle para asegurar una presión homogénea como se muestra en la Figura 2.22. El espesor total de la muestra se considera con el electrodo, al considerarse despreciable. Para las medidas eléctricas se realiza mediante el método de dos puntas con un programa de control ejecutable realizado en LabVIEW, se realiza barridos de voltaje y se mide la intensidad correspondiente en la muestra mediante una fuente de voltaje y un equipo picoamperímetro, Keithley 6487.

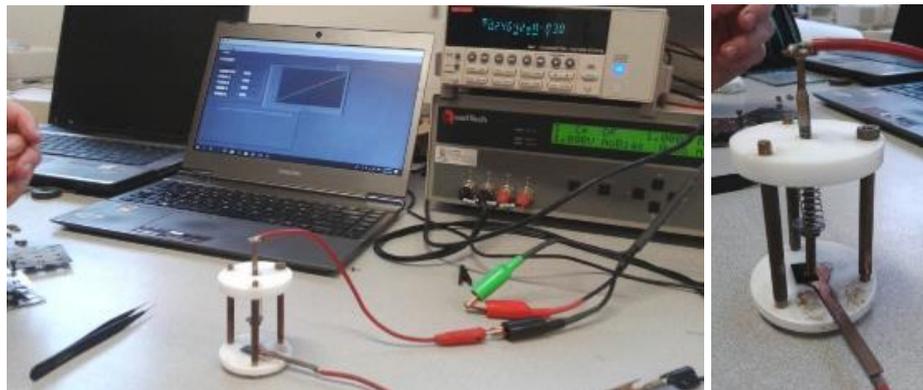


Figura 2.22.- Medidas eléctricas en film y detalle del portamuestras.

El método, consiste en aplicar una tensión y se mide la intensidad para determinar así la resistencia. En el programa de LabVIEW, se grafica en x la variación de tensión en un intervalo entre -10 y 10 voltios de modo incremental de 1 v/s y se determina el rango que permita tener una relación lineal de la Ley de Ohm. Para cada material se mide en 2 o 3 probetas la intensidad variando la tensión. El programa da una nube de puntos, que se derivan a una hoja Excel. Los materiales, si tienen una resistencia baja, deben salir alineados de modo que la correlación lineal es buena y se obtiene la resistencia de la pendiente del ajuste de la recta. En este caso de muestras redondas de film, la conductividad se puede definir como:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R \frac{A}{l}} = \frac{l}{R \cdot A} = \frac{l}{R \cdot \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2} = \frac{4l}{R \cdot \pi \cdot D^2} \quad (2.12)$$

- **Composites en forma de placa laminada**

Se mide mediante el método de 2 puntas o directo, dado que su resistencia suele estar por encima de los 500 Ω , pero con electrodos de anillo dado que permite el empleo de electrodos de guarda y permite calcular de forma fácil la resistividad superficial y volumétrica. Cuando se realizan ensayos con electrodos rígidos, se ha de tener especial cuidado con la planitud del material para asegurar que el área de contacto entre los electrodos y el material sea en todo el anillo, (Figura 2.23).



Figura 2.23.- Utillaje de electrodos de anillo.

Se aprecian 3 electrodos:

- Parte inferior (sonda 1): Electrodo Central (circulo negro central)
- Parte Inferior (sonda 1): Electrodo Anillo (Anillo negro)
- Parte Superior (sonda 2): Electrodo Superior (espejo)

La resistividad volumétrica, ρ_v ($\Omega \cdot \text{cm}$) se determina como:

$$\rho_v = \frac{R_v \pi (D_1 + g)^2}{4t} = \frac{R_v 28,2744}{t} (\Omega \cdot \text{cm}) \quad (2.13)$$

donde:

- R_v : resistencia volumétrica
- D_1 : diámetro electrodo interior (50 mm)
- g : distancia entre electrodos (10 mm)
- t : espesor de la muestra (mm) siempre inferior a 8 mm.

Resistividad superficial, ρ_s (Ω) se determina como:

$$\rho_s = \frac{R_s \pi (D_1 + D_2)}{2g} = R_s 18,84955 (\Omega) \quad (2.14)$$

donde:

- R_s : resistencia superficial
- D_1 y D_2 : son los diámetros de los electrodos (50 y 70 mm)
- g : distancia entre electrodos (10 mm)

Los electrodos de guarda mostrados en la Figura 2.24 se emplean para corregir anomalías, cuando la muestra presenta resistencias altas similares a las partes de aislamiento que componen el equipo de medida ha de tenerse cuidado con la presencia de corrientes de fuga, causadas por tensiones parásitas exteriores que suelen ser de magnitud desconocida y de carácter esporádico o derivaciones indeseables en paralelo con la resistencia de la probeta. Consisten en interponer sobre las partes aislantes del equipo unos conductores de guarda que intercepten estas corrientes anómalas que podrían falsear la medida y derivarlas a tierra.

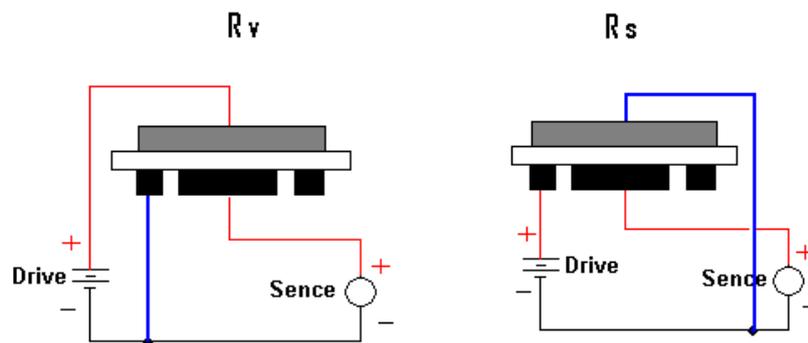


Figura 2.24.- Esquema de los electrodos de guarda para las medidas de R_v y R_s .

La medida de la resistencia en el caso de lámina se realiza mediante los equipos:

- Resistencia en el rango $10^4 \Omega < R < 10^{12} \Omega$ Megaohmímetro INS-R022 (Euroasia S.A.)
- Resistencias en el rango $10^2 \Omega < R < 10^4 \Omega$ Milióhmetro LR-2000 (QuadTech).
- Resistencias en el rango $10^{-2} \Omega < R < 10^{11} \Omega$ Electrómetro Keithley 6514.

A partir de la resistencia, la ecuación a aplicar es la de la Ley de Ohm y teniendo así en cuenta las dimensiones de los electrodos y el espesor de la muestra, se determina las resistividades respectivas.

- **Materiales en forma de filamento o pieza impresa**

Dado que en estos casos su resistencia está por encima de $1 \text{ k}\Omega$, se aplica el método de 2 puntas o método directo. Se basan en la medida simultánea de la tensión aplicada a una resistencia desconocida y de la corriente que la atraviesa. Por esa simultaneidad se denomina Voltímetro – Amperímetro. Es un método directo de cálculo de la resistividad transversal, ya que consiste en aplicar una diferencia de potencial conocida entre los extremos de la muestra y medimos la corriente que circula por la misma. De este modo se determina la resistencia y considerando la geometría de la muestra, se determina finalmente la resistividad transversal.

2.3.7 *Propiedades dieléctricas.*

Las mediciones dieléctricas (capacitancia y pérdida dieléctrica) se llevaron a cabo a ≈ 25 °C en un rango de frecuencia de 100 Hz a 1 MHz, utilizando un medidor automático de precisión LCR Quadtech 1929. Los electrodos conductores tenían la misma geometría que los utilizados en las mediciones de conductividad, lo que conduce a una geometría de condensador de placa paralela. La constante dieléctrica se obtuvo de las mediciones de capacidad, teniendo en cuenta las características geométricas de las muestras.

2.3.8 *Propiedades mecánicas.*

Se determinan sometiendo probetas del material a ensayos mecánicos que pueden ser a tracción, flexión, o compresión entre otros, dependiendo de los parámetros mecánicos que se deseen conocer. Para cada tipo de material y metodología de ensayo, las dimensiones y geometrías de las probetas a ensayar, su mecanizado, acondicionamiento previo, modo de ensayo, cálculo y tratamiento de resultados, están definidas en normas estandarizadas. Las propiedades mecánicas de un material se analizan a través del registro de su deformación ante una fuerza o tensión aplicada. Esta relación fuerza/deformación da lugar a un perfil graficado del comportamiento para cada material en el cual se pueden determinar sus propiedades mecánicas como se indica en la Figura 2.25.

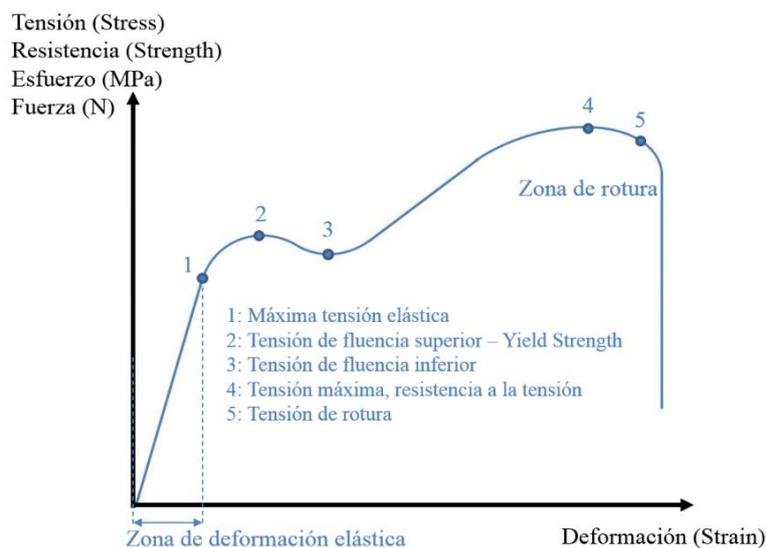


Figura 2.25.- Principales parámetros mecánicos en la relación fuerza/deformación.

Los materiales termoplásticos suelen presentar dos regiones características: elástica y plástica. El límite elástico y la deformación marcan la zona de transición del material, desde la zona elástica con una relación lineal entre el esfuerzo y la deformación y seguido el comportamiento plástico, en el cual los materiales ya no se recuperan de la

deformación aplicada. Para todos los materiales se calculó el módulo elástico (módulo de Young) a partir de la pendiente de la curva de tensión-deformación (hasta el 2% de deformación) en la región elástica. La zona de fluencia se determinó como el punto de intersección entre la zona elástica y la plástica. Habitualmente se representa la Fuerza (N) aplicada frente a la deformación o bien la tensión (MPa) frente a la deformación, de modo que se pueden determinar el rango de elasticidad, su módulo, los parámetros de fluencia, máxima fuerza y resistencia y fuerza y resistencia a rotura. De la pendiente de la representación de la tensión σ_M del material frente a la deformación ε , se puede determinar a tracción en la parte elástica del material (parte lineal) el Módulo de Young siguiendo la Ley de Hooke.

$$\sigma_M = E_M \cdot \varepsilon \quad (2.15)$$

Las mediciones mecánicas de los materiales procesados en forma de film se realizaron con máquinas de ensayos universal (Shimadzu) en Braga (Portugal) y Gaiker (España), en modo a tracción, con distintas células de carga. Las pruebas se realizaron con muestras en forma adecuada a cada caso, generalmente rectangulares y haltera siguiendo las indicaciones de la norma ISO 527-1 y con velocidades de ensayo según las solicitaciones de cada material y tipo de probeta 2 - 5 mm/min.

2.3.9 *Propiedades electromecánicas.*

En los ensayos electromecánicos se registran de modo simultaneo medidas mecánicas y eléctricas del material a lo largo del tiempo. Cuando un material se ve sometido a un esfuerzo mecánico, se pueden dar los siguientes cambios en sus propiedades eléctricas:

- En tracción, generalmente el área o sección se reduce al estirar y la longitud se incrementa, por lo que la resistencia se incrementa y baja la intensidad que circula por él.
- A compresión, la separación entre electrodos se reduce e incluso aumenta la sección, por lo que la resistencia disminuye y la intensidad aumenta.
- A flexión depende de donde se sitúen los electrodos, en la parte inferior se comporta a tracción por lo que sube la resistencia y en la cara superior se comporta a compresión, bajando la resistencia eléctrica.

Debido al historial térmico del material, se aconseja acondicionar previamente las probetas calentando a 70 °C durante 1 hora para eliminar su historial térmico y estabilizar así las muestras.

- Ensayo electromecánico a tracción

Permite un control de la deformación preciso mediante galgas extensométricas y/o el empleo de extensómetros en paralelo. Requiere los siguientes puntos clave:

- Tamaño y número de probetas:
 - El tamaño y forma depende la metodología o normativa aplicada.
 - El número de medidas; de 5 – 10 probetas por ensayo.
- Mordazas:
 - Han de sujetar bien las probetas de ensayo y evitar roturas no deseadas o deslizamientos de las probetas. Para incrementar la adherencia y agarre de las mordazas, se recomienda aplicar papel de lija entre las mordazas y la probeta o previamente pegado en los extremos de la probeta [22].
 - Si las muestras son conductoras es necesario aislar el material de ensayo de las partes metálicas de la máquina de ensayos.
- Electrodo y contactos: Son muy determinantes en la calidad de los resultados.
 - Deben presentar excelente conductividad eléctrica.
 - Mantener el contacto con el material y su integridad a lo largo del ensayo mecánico. Un contacto variable con el esfuerzo mecánico enmascara el efecto piezorresistivo. Soluciones aplicables son:
 - Electrodo pintados con pintura de plata, (Figura 2.26).
 - Cables de cobre estándar aislados con barniz para no hacer contacto con la máquina de ensayos y pegados con adhesivo epoxi con plata. El electrodo se puede revestir para asegurar el aislamiento eléctrico y evitar que los electrodos se despeguen durante el ensayo[22].
 - Aplicando electrodos interdigitales sobre el material mediante serigrafía. De esta manera se reduce el nivel de resistencia inicial.

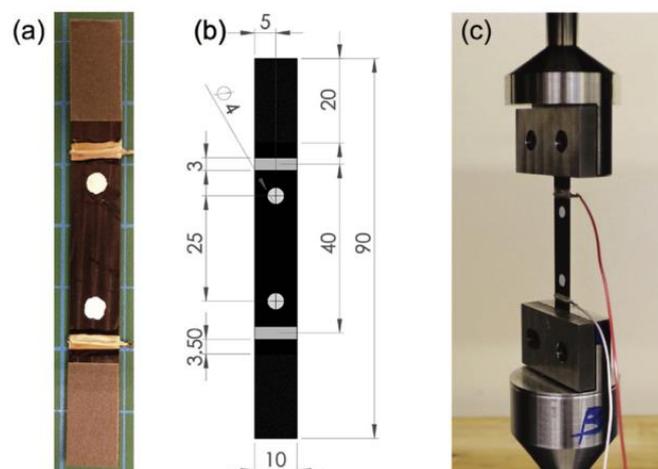


Figura 2.26.- Electrodo de cable para ensayo electromecánico, los puntos blancos son las referencias ópticas del videoextensómetro[22].

- Condiciones del ensayo:
 - Velocidad constante a lo largo de los ciclos comenzar a 1 mm/min.
 - Los ciclos de carga y descarga se definen en función de las condiciones en las que se quiere analizar el material, definiendo la forma de los ciclos:
 - Iguales de carga y descarga de igual pendiente de subida y bajada.
 - Manteniendo o no la fuerza en las zonas máximas (mesetas) o mínimas (valles), para ver la estabilidad de la señal a fuerza constante.
 - Ciclos de carga y descarga a cero, pero a cada ciclo en control de desplazamiento se incrementa el desplazamiento o la fuerza para así poder analizar la evolución del efecto piezorresistivo midiendo el factor de galga y el cambio residual de resistencia después de cada ciclo. El FG se debe de mantener constante independiente del strain realizado para que el material sea un sensor para cualquier deformación[22].
 - Control del desplazamiento:
 - Mediante video extensómetro, con dos marcas separadas[22].
 - Mediante galgas extensométricas.
- Medidas eléctricas. Se puede medir directamente la resistencia por el método de 2 puntas o 4 puntas según el rango de resistencia eléctrica a medir y un equipo de precisión adecuada.
- Ensayo electromecánico a flexión con 4 apoyos

La evolución de la resistencia eléctrica de las muestras se midió utilizando un multímetro Agilent 34401A y una máquina de ensayos mecánicos Shimadzu AG-IS con una célula de carga de 500 N. En el método de flexión a 4 puntos, las pruebas de piezorresistividad se llevaron a cabo con un desplazamiento de puente de 0.1 a 5 mm y a una velocidad de ensayo variable de 0,5, 2 y 5 mm/min para ver su efecto en la medida. Las muestras piezorresistivas para ensayo pueden ser rectangulares 10 × 20 mm o cuadradas 20 × 20 mm y espesor 30 - 70 μm medido con un equipo de ultrasonidos “Fischer Dualscope 603-478”.

Los electrodos se aplicaron con pintura de plata, de referencia AGG3790 de *Agar Scientific*, con una longitud de 10 mm y 5 mm de ancho. Las conexiones desde los electrodos hasta el multímetro se hicieron con cables de cobre. Para evaluar las muestras a flexión se pegaron en la cara inferior de una lámina de polietileno tereftalato (PET) de 100 x 20 x 1 mm con cinta de doble cara. El ensayo a flexión es con 4 apoyos. De este

modo las muestras piezorresistivas colocadas en la parte inferior de la lámina de PET se deforma a tracción, como se indica en la Figura 2.27.

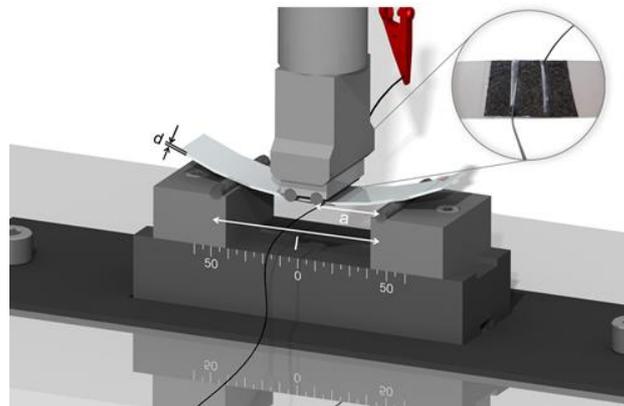


Figura 2.27.- Ensayo electromecánico a flexión con 4 apoyos.

El efecto piezorresistivo alcanzado por la variación de la resistividad del material como las geométricas, se cuantificaron mediante la determinación de los siguientes parámetros:

- El factor de galga (FG), ecuación (2.16).

$$FG = \frac{dR/R_0}{dl/l_0} = \frac{d\rho/\rho_0}{\varepsilon} + (1 + 2\nu) \quad (2.16)$$

donde:

R: resistencia eléctrica.

ρ : resistividad volumétrica eléctrica.

ε : deformación relativa viene dada por $dl/l_0 = \varepsilon$

ν : coeficiente de Poisson.

- La deformación (ε)[2].

$$\varepsilon = \frac{3dz}{3la - 4a^2} = \frac{3dz}{5a^2} \quad (2.17)$$

Siendo $l=3a$, de modo que se calcula la deformación ε , como:

$$\varepsilon = \frac{3tz}{5a^2} \quad (2.18)$$

donde:

t: espesor de la muestra.

z: desplazamiento del puente.

l: distancia entre los apoyos inferiores y es igual al triple de a

a: distancia entre el centro del apoyo superior y el centro del apoyo inferior (15 mm).

- Ensayo electromecánico a compresión

El método de presión se realizó sin electrodos de plata. Las muestras se colocaron entre dos discos (Figura 2.28), siendo el disco superior de un diámetro de 12,2 mm. La presión se ejerció de un modo homogéneo y los platos situados de modo paralelo a la superficie de las muestras. El efecto piezorresistivo se cuantifica mediante la determinación de la sensibilidad a la presión (P_s), ecuación (2.19).

$$P_s = \frac{dR/R_0}{P} \quad (2.19)$$

donde:

P: presión aplicada a la muestra.

R: resistencia eléctrica.

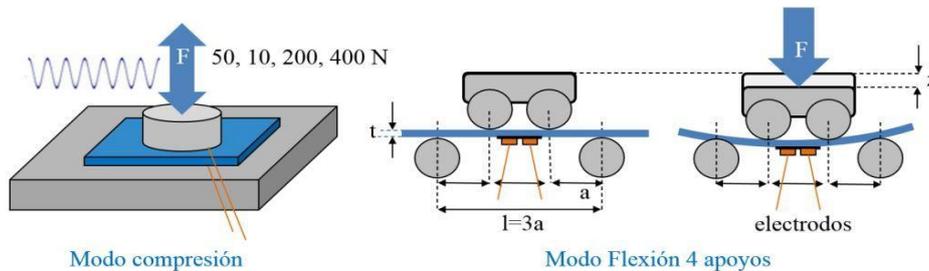


Figura 2.28.- Ensayos electromecánicos para determinar la piezorresistividad, a compresión de platos paralelos y a flexión a 4 puntos de apoyo.

Los equipos empleados han sido:

- Universidad de Miho (Braga- Portugal):
 - Propiedades mecánicas, una máquina de ensayos Shimadzu con célula de 500 N.
 - Propiedades eléctricas un multímetro Hewlett Packard 34401A.
- Centro Tecnológico GAIKER (Vizcaya - España):
 - Propiedades mecánicas, una máquina de ensayos Shimadzu con célula de hasta 100 KN y con control de deformación por videoextensómetro y galgas extensométricas.
 - Propiedades eléctricas:
 - Fuente medidor Keithley 2602
 - Electrómetro Keithley 6514
 - DAQmx con módulos:
 - NI 9219 para medidas de R (2w y 4w), temperatura y voltaje.
 - NI 9237 (medidas de galgas extensométricas)

Ambos programados para la adquisición de datos en LabVIEW.

2.4 Referencias

- [1] A. Ferreira and S. Lanceros-Mendez, “Piezoresistive response of spray-printed carbon nanotube/poly(vinylidene fluoride) composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 96, no. June, pp. 242–247, 2016.
- [2] A. Ferreira, M. T. Martínez, A. Ansón-Casaos, L. E. Gómez-Pineda, F. Vaz, and S. Lanceros-Mendez, “Relationship between electromechanical response and percolation threshold in carbon nanotube/poly(vinylidene fluoride) composites,” *Carbon N. Y.*, vol. 61, no. April, pp. 568–576, 2013.
- [3] K. Ke, P. Pötschke, N. Wiegand, B. Krause, and B. Voit, “Tuning the Network Structure in Poly(vinylidene fluoride)/Carbon Nanotube Nanocomposites Using Carbon Black: Toward Improvements of Conductivity and Piezoresistive Sensitivity,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 22, pp. 14190–14199, 2016.
- [4] S. Nishitsuji, Y. Watanabe, H. Ito, M. Ishikawa, T. Inoue, and M. Takenaka, “Molecular weight dependence of the physical aging of polycarbonate,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 178, no. June, p. 121571, 2019.
- [5] A. C. Ferreira, M. F. Diniz, and E. da C. Mattos, “FT-IR methodology (transmission and UATR) to quantify automotive systems,” *Polímeros*, vol. 28, no. 1, pp. 6–14, 2018.
- [6] E. Lago, P. S. Toth, G. Pugliese, V. Pellegrini, and F. Bonaccorso, “Solution blending preparation of polycarbonate/graphene composite: Boosting the mechanical and electrical properties,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 100, pp. 97931–97940, 2016.
- [7] S. Abbasi, P. J. Carreau, and A. Derdouri, “Flow induced orientation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate nanocomposites: Rheology, conductivity and mechanical properties,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 51, no. 4, pp. 922–935, 2010.
- [8] W. Chen, F. Meng, R. Cheng, C. Deng, J. Feijen, and Z. Zhong, “Advanced drug and gene delivery systems based on functional biodegradable polycarbonates and copolymers,” *J. Control. Release*, vol. 190, pp. 398–414, 2014.
- [9] A. Dijkshoorn, P. Werkman, and G. J. M. K. Marcel Klaas Welleweerd, Gerhard Jan Willem Wolterink, John Delamare, Remco G.P. Sanders, “Embedded Sensing: Making the best of 3D printed sensors,” *Proc. Sens. 2017*, pp. 431–437, 2017.
- [10] P. F. Flowers, C. Reyes, S. Ye, M. J. Kim, and B. J. Wiley, “3D printing electronic components and circuits with conductive thermoplastic filament,” *Addit. Manuf.*, vol. 18, no. 2017, pp. 156–163, 2017.
- [11] S. L.-M. Bruna F. Goncalves, Pedro Costa, Juliana Oliveira, Sylvie Ribeiro, Vitor Correia, Gabriela Botelho, “Green solvent approach for printable large

- deformation thermoplastic elastomer based piezoresistive sensors and their suitability for biomedical applications,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 54, no. 20, pp. 2092–2103, 2016.
- [12] N. Hasanabadi, H. Nazockdast, S. Balog, and M. Lattuada, “Rheological characterization of nanostructured material based on Polystyrene-b-poly(ethylene-butylene)-b-polystyrene (SEBS) block copolymer: Effect of block copolymer composition and nanoparticle geometry,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 149, pp. 192–206, 2017.
- [13] C. A. Sierra, C. Galán, J. G. Fatou, M. D. Parellada, and J. A. Barrio, “Thermal and mechanical properties of poly-(styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene) triblock copolymers,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 38, no. 17, pp. 4325–4335, 1997.
- [14] M. Tobiszewski and J. Namieśnik, “Scoring of solvents used in analytical laboratories by their toxicological and exposure hazards,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 120, pp. 169–173, 2015.
- [15] S. Iijima and Sumio Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, Nov. 1991.
- [16] P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, and J. K. Kim, “Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 10, pp. 1345–1367, 2010.
- [17] D. S. del Río, “Tesis Final de Master. Estructura y propiedad de las nanofibras de carbono. Aplicación como soporte de electrocatalizadores,” Universidad de Zaragoza, 2011.
- [18] L. Feng, N. Xie, and J. Zhong, “Carbon nanofibers and their composites: A review of synthesizing, properties and applications,” *Materials (Basel.)*, vol. 7, no. 5, pp. 3919–3945, 2014.
- [19] K. K. Sadasivuni, D. Ponnamma, S. Thomas, and Y. Grohens, “Evolution from graphite to graphene elastomer composites,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 4, pp. 749–780, 2014.
- [20] P. Costa *et al.*, “Effect of carbon nanotube type and functionalization on the electrical, thermal, mechanical and electromechanical properties of carbon nanotube/styrene-butadiene-styrene composites for large strain sensor applications,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 61, pp. 136–146, 2014.
- [21] F. AZHARI, “Cement-Based Sensors for Structural Health Monitoring,” THE UNIVERSITY OF BRITISH COLUMBIA, 2008.
- [22] I. Aguilar Ventura, J. Zhou, and G. Lubineau, “Drastic modification of the piezoresistive behavior of polymer nanocomposites by using conductive polymer coatings,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 117, pp. 342–350, 2015.

CAPÍTULO 3. Influencia de la matriz en la piezorresistividad.

Como punto de partida para comprobar el efecto de la matriz polimérica en las propiedades piezorresistivas, se han seleccionado distintas matrices tanto rígidas como flexibles, considerando también su posterior procesabilidad por técnicas de impresión 2D y 3D.

En este primer análisis del efecto de la matriz, se ha mantenido constante para todas ellas el mismo tipo de carga conductora eléctrica, los nanotubos de carbono multipared (MWCNT) y el proceso de dispersión por disolución que facilita alcanzar una buena dispersión. Esto permite comparar el efecto de las distintas matrices en las propiedades piezorresistivas, manteniendo constante el tipo de carga y el tipo de proceso. Buena parte del contenido y resultados de este capítulo han sido publicados en la revista de la editorial Elsevier, “*Composites Science and Technology Journal*” en junio de 2019, bajo la referencia DOI: 10.1016/j.compscitech.2019.107678[1], y en la revista de la editorial Wiley “*Macromolecular Materials and Engineering*” en septiembre de 2020, bajo la referencia DOI: 10.1002/mame.202000379[2].

3.1 Introducción

Los sensores de deformación se encuentran entre los más utilizados en aplicaciones, para la evaluación de los estados de fuerza, tensión y deformación de una estructura. Por lo tanto, los materiales con propiedades piezorresistivas son esenciales para el desarrollo de tales dispositivos. Hasta la fecha, los sensores piezorresistivos comerciales disponibles para aplicaciones industriales se basan, principalmente, en películas metálicas o semiconductores inorgánicos[3]. Este tipo de sensores puede exhibir una alta sensibilidad y o precisión, pero presentan limitaciones en sus propiedades mecánicas y en su capacidad de integración en dispositivos. Para superar estos inconvenientes, los materiales inteligentes basados en matrices poliméricas permiten disponer de una nueva alternativa adecuada debido a su flexibilidad, bajo costo y fácil procesado, lo cual les permite ser buenos candidatos para poder ser integrados a lo largo de la transformación de los productos de matriz polimérica.

Para el desarrollo de sensores basados en polímeros piezorresistivos hay una amplia gama de polímeros y nanocargas conductoras disponibles para la preparación de composites. Sus propiedades se pueden adaptar a aplicaciones específicas y se integran fácilmente en los nuevos dispositivos wearables[4] y sistemas táctiles para robótica[5].

En función del tipo de nanocarga, matriz seleccionada y los diferentes métodos de procesamiento, las propiedades mecánicas, eléctricas y piezorresistivas de los compuestos se pueden adaptar a cada aplicación. Los nanocarbonáceos han recibido gran atención en este contexto para la preparación de materiales piezorresistivos, siendo las nanofibras de carbono (CNF), los nanotubos de carbono (CNT) y en los últimos años el grafeno, las cargas de carbono más estudiadas. Se ha abordado el efecto de su incorporación en diferentes matrices poliméricas, con especial interés en la influencia de la relación de aspecto de la nanopartícula (longitud/diámetro) y el efecto del porcentaje de la carga en la conductividad eléctrica, las propiedades mecánicas y electromecánicas[6]. Las excelentes propiedades eléctricas y mecánicas de los CNT[7], les hacen excelentes candidatos para la preparación de polímeros conductores y materiales piezorresistivos ya que, generalmente, muestran umbrales de percolación más bajos en comparación con otras cargas.

La relación entre la variación en la resistividad eléctrica y el estímulo aplicado, conocido como factor de galga (FG), puede alcanzar valores superiores a 100 en compuestos poliméricos con CNT, siendo sus valores más altos en las concentraciones de carga alrededor de la zona de percolación. Estos valores están en el rango de las galgas extensométricas o semiconductores metálicos disponibles comercialmente que muestran FG alrededor de 2 o 200, respectivamente, pero con propiedades mecánicas

mejoradas[8]. Los termoplásticos y los elastómeros tienen propiedades mecánicas adecuadas para adaptar los composites piezorresistivos a grandes deformaciones, lo que no puede lograrse con materiales piezorresistivos metálicos o semiconductores.

La matriz polimérica afecta a las propiedades finales del compuesto; así, el uso de diferentes matrices de polímeros, tales como termoestables, termoplásticos o elastómeros termoplásticos, permiten ajustar la fuerza o presión y la respuesta a la deformación en los sensores piezorresistivos. Las distintas matrices poliméricas, pueden afectar a las propiedades piezorresistivas finales desde el grado de cristalinidad del polímero y las posibles interacciones entre las propias cargas conductoras o con el polímero[9].

Aparte de las propiedades intrínsecas del polímero, el método de procesamiento determina fuertemente las propiedades finales de los materiales. Actualmente, se utilizan varios métodos para la preparación de materiales compuestos[7], como la polimerización in situ, la extrusión y dispersión en fundido, la dispersión en disolución y el electrohilado. La dispersión por disolución es un método excelente para preparar tintas para las tecnologías de fabricación aditiva 2D, como la inyección de tinta (*inkjet*), la serigrafía (*screen printing*) o la impresión por aerosol (*aerosol jet*)[10]. Además, estos métodos permiten la impresión eficiente y de bajo costo de estos materiales a gran escala. La fabricación aditiva 2D, está requiriendo cada vez más este tipo de materiales funcionales, pero como los productos en el mercado son tridimensionales, existe cada vez un interés más cada vez más creciente hacia el desarrollo de materiales para impresión 3D.

Como material representativo de la impresión 2D se seleccionó el poli (fluoruro de vinilideno) (PVDF) por sus excelentes propiedades electroactivas y alta constante dieléctrica, siendo uno de los polímeros más utilizados para la preparación de sensores y actuadores.

Las tecnologías de impresión 3D, como el método de deposición de filamento fundido (FDM), dispone de la máxima libertad en el diseño y en la optimización del producto. Además, permite combinar diferentes materiales durante el proceso de impresión (varios cabezales), proporcionando diferentes funcionalidades en la misma pieza, como funciones estructurales, conductoras y sensoras. Considerando el proceso de impresión 3D por FDM, se seleccionaron las matrices de ácido poliláctico PLA (el más extendido)[11] y como alternativa al también muy extendido, el copolímero de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS)[12], finalmente se seleccionó el policarbonato (PC) por sus mejores prestaciones mecánicas y térmicas entre otras[13][14][15].

Por otra parte, los elastómeros termoplásticos (TPE) son buenos candidatos para el desarrollo de sensores en grandes deformaciones, así como dispositivos flexibles y elásticos tanto por impresión 2D como 3D.

- Los SEBS obtenidos de la hidrogenación de SBS, además de buenas propiedades elásticas presentan una mejor resistencia térmica que el SBS, pudiendo ser además biocompatible e incluso de grado alimentario.
- Los poliuretanos termoplásticos TPU, pertenecen también a la familia de los TPE, mostrando buena resistencia mecánica y elasticidad. Además, pueden procesarse fácilmente a partir de la masa fundida o por disolución.

En un primer paso los compuestos conductores se han preparado mediante dispersión en disolución con disolventes adecuados a cada matriz y a los nanotubos de carbono, para asegurar las mejores condiciones de dispersión. En este contexto, se evalúa así en este capítulo, el efecto de la matriz polimérica en el desarrollo de materiales piezorresistivos de base polimérica, manteniendo los MWCNT como carga común para todas las matrices.

3.2 Preparación de muestras

Se parte de los siguientes materiales:

- Polifluoruro de vinilideno (PVDF), 6010 suministrado por Solvay Inc.
- Ácido poliláctico (PLA), 3052D en forma de granza de NatureWorks Ingeo.
- Policarbonato (PC), dos grados diferentes Makrolon® 2405 y 2205, en granza de Covestro.
- Poliuretano termoplástico (TPU), 2103-70A, de Pellethane (Lubrizol).
- Elastómero estirénico (SEBS), Calprene H6110 de Dynasol Elastomers (España) con una relación etileno-butileno/estireno de 70/30.

Las cantidades preparadas a escala de laboratorio iniciales de partida fueron de 2 gr para cada matriz polimérica. Las nanocargas seleccionadas iguales para todos los composites, se seleccionaron los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) de Nanocyl con referencia NC7000; con una pureza del 90%, diámetro exterior de 9,5 nm, longitud de 1,5 μm y una resistividad volumétrica de $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$.

Como disolventes se aplicó la dimetilformamida (DMF) para el PVDF y el TPU. El ciclopentil metil éter (CPME) para el SEBS y el diclorometano (DCM) se empleó con las matrices de PC y PLA. Para mayor detalle en la descripción de los materiales consultar el Capítulo 2, apartado 2.2 Materiales.

Todas las preparaciones y manipulaciones de los composites se realizan bajo campana y con el material de seguridad adecuado. De este modo se prepararon varias formulaciones con los MWCNT, a varias concentraciones, (Tabla 3.1).

Tabla 3.1.- Formulación de distintas matrices con distintos wt% de MWCNT.

Matriz	Código de muestras según wt% de MWCNT							
	0	0,25	0,5	1	2	4	5	6
PVDF	PVDF_0	PVDF_0,25	PVDF_0,5	PVDF_1	PVDF_2	-	PVDF_5	
TPU	TPU_0	TPU_0,25	TPU_0,5	TPU_1	TPU_2		TPU_5	
SEBS	SEBS_0	SEBS_0,25	SEBS_0,5	SEBS_1	SEBS_2		SEBS_5	
PC	PC_0	PC_0,25	PC_0,5	PC_1	PC_2		PC_5	
PLA	PLA_0	-	PLA_0,5	PLA_1	PLA_2	PLA_4	PLA_5	PLA_6

Se parte por un lado del polímero y por otro lado de los MWCNT en polvo. Por lo que es necesario asegurar dispersar bien previamente los MWCNT. Los carbonáceos, suelen presentar de modo previo conglomerados que es necesario deshacer para lograr una buena dispersión primero en el disolvente y posteriormente en el polímero. Las cantidades de MWCNT, se pesan en vasos de precipitados de 50 cm³. Se pesan las distintas cantidades de nanotubos adecuadas a cada concentración.

Una vez pesados los MWCNT, se añade el mismo disolvente que se empleará con cada polímero y se añade un agitador magnético para mantener la agitación continua. Se dispersan las cargas en el disolvente con ultrasonidos durante 3 horas para asegurar una buena dispersión. Los ultrasonidos tienden a incrementar la temperatura de la disolución, por lo que se vigila que no supere los 40 grados, añadiendo hielo porque puede degradar el nanomaterial. Además, para evitar la evaporación del disolvente se cubren los vasos con parafina y papel de aluminio. Tras las 3 horas de dispersión, se aprecia un color negro más homogéneo y compacto.

Disolución de las matrices. En cada caso, se pesan 2 gramos del polímero correspondiente y se añade al vaso el disolvente correspondiente para favorecer la disolución completa del polímero. Se mantiene en agitación a temperatura ambiente al menos 2 horas, para asegurar la completa disolución y dispersión del polímero. Posteriormente una vez bien disuelto se mezclan ambos añadiendo el polímero en el vaso de la dispersión de MWCNT, se mantiene la agitación magnética, pero sin ultrasonidos. En algunos casos se mantiene la agitación toda la noche a temperatura ambiente para evitar la decantación de los nanotubos.

En el caso del PC se estudió el posible efecto en la dispersión, al diluir en el polímero los CNT procedentes de material en polvo (dispersión directa - DD) o bien dispersar a partir de un concentrado previo (concentrado al 15% en grana en un PC), en el cual se supone están ya bien dispersos en un PC (dispersión -D). De este modo en el caso del

PC se prepararon 4 diferentes lotes de film en función del PC de origen con distinto índice de fluidez (M2405, M2205) y distinto origen de los CNT para su dispersión (dispersión D, dispersión DD).

Preparación de films; El composite en disolución, se vierte en un vidrio y se extiende mediante una rasqueta de espesor calibrado (Doctor Blade), en torno a 100 – 200 μm y se deja evaporar el disolvente en campana a la temperatura adecuada:

- En el caso del TPU y el PVDF que están disueltos en DMF, el DMF se evapora a 210 °C durante 15 min en un horno de vacío con extracción.
- Para el SEBS, PC y PLA, tanto el CPME como DCM se evaporan a temperatura ambiente y se dejan evaporar durante la noche en campana.

Una vez evaporado el disolvente, los espesores finales son en torno a 35 – 80 micras. Se desmoldean los films y se guardan entre hojas de papel para su posterior caracterización.

3.3 Resultados

3.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido

Para poder determinar la morfología y dispersión en cada una de las muestras, se emplea un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), Hitachi S-4800. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) con un voltaje de aceleración de 10 kV. Al ser las muestras poco conductoras, para una mejor visualización (mayor contraste), las secciones transversales de cada muestra se recubrieron con oro (10 nm de espesor) con un equipo de recubrimiento mediante pulverización catódica (*sputtering*) Emitech K550X. La distancia del campo de trabajo fue de 9 mm y las muestras se cortaron con nitrógeno líquido para disponer de una adecuada superficie de observación de la sección transversal del material.

El grado y modo de dispersión de los MWCNT en cada matriz determina las propiedades eléctricas y mecánicas de los composites.

En la Figura 3.1, se muestra distintas secciones transversales de los materiales PVDF, SEBS y TPU con un 5% de MWCNT y en las cuales en general se aprecia una buena dispersión de los nanotubos al no observarse aglomerados.

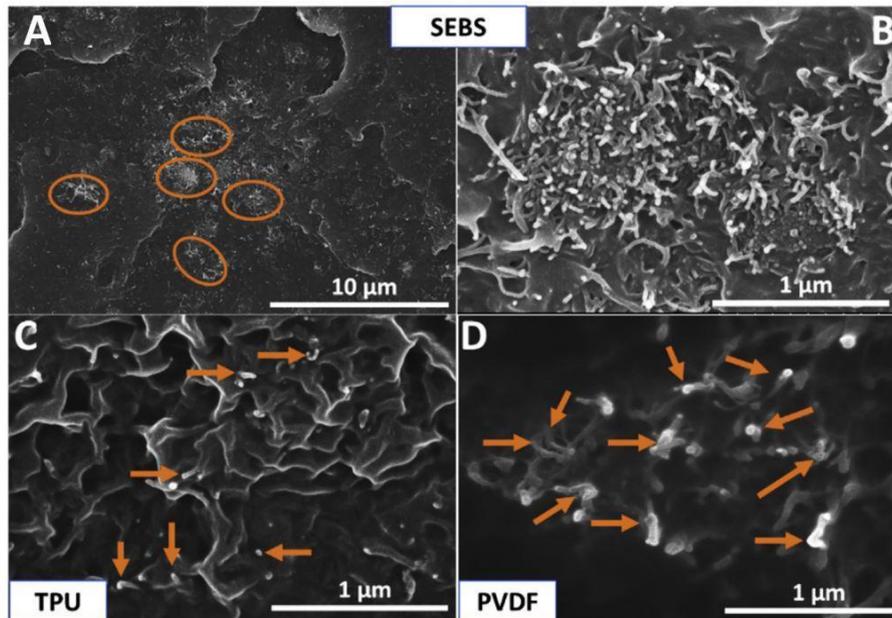


Figura 3.1.- Imágenes de SEM para las distintas matrices al 5% de MWCNT: A) SEBS 5% x5000, B) SEBS 5% x50.000, C) TPU 5% x50.000, D) PVDF 5% x50.000.

El PVDF y TPU presentan una buena dispersión con presencias individuales de CNT o, en todo caso, pequeños clústeres (Figura 3.1 C y D).

En el caso del SEBS, la combinación de fases podría influir en la dispersión en la matriz y, por lo tanto, en las propiedades de los composites. En las imágenes a baja resolución como la imagen A de la Figura 3.1 muestra la presencia de un clúster de CNT con diámetros entrono a 3 - 5 micras. Sin embargo, las dos fases presentes en el copolímero de bloques (etilen-butilen y estireno, ambas sólidas) no parecen tener una influencia sobre la dispersión de los CNT, dado que la distribución es igual en ambas fases.

En el caso de los compuestos de policarbonato comparando para un 5% en peso de MWCNT para ambas matrices M2205 y M2405, tanto las muestras desarrolladas por disolución directa (DD) en polvo (P) como a partir de la disolución (D) del concentrado o masterbatch (M), las imágenes muestran una distribución uniforme dentro de la matriz de PC en todas las muestras, (Figura 3.2). No se detectaron diferencias significativas, lo que hace que el proceso industrial de masterbatch sea adecuado para reemplazar la preparación directa en el laboratorio a partir de CNT en polvo. Esto es muy importante de cara al empleo de concentrados en los procesos como la dispersión en fundido por extrusión, dado que trabajar directamente con las nanocargas en polvo dificultan mucho los procesos industriales por las condiciones de seguridad e higiene que esto implica.

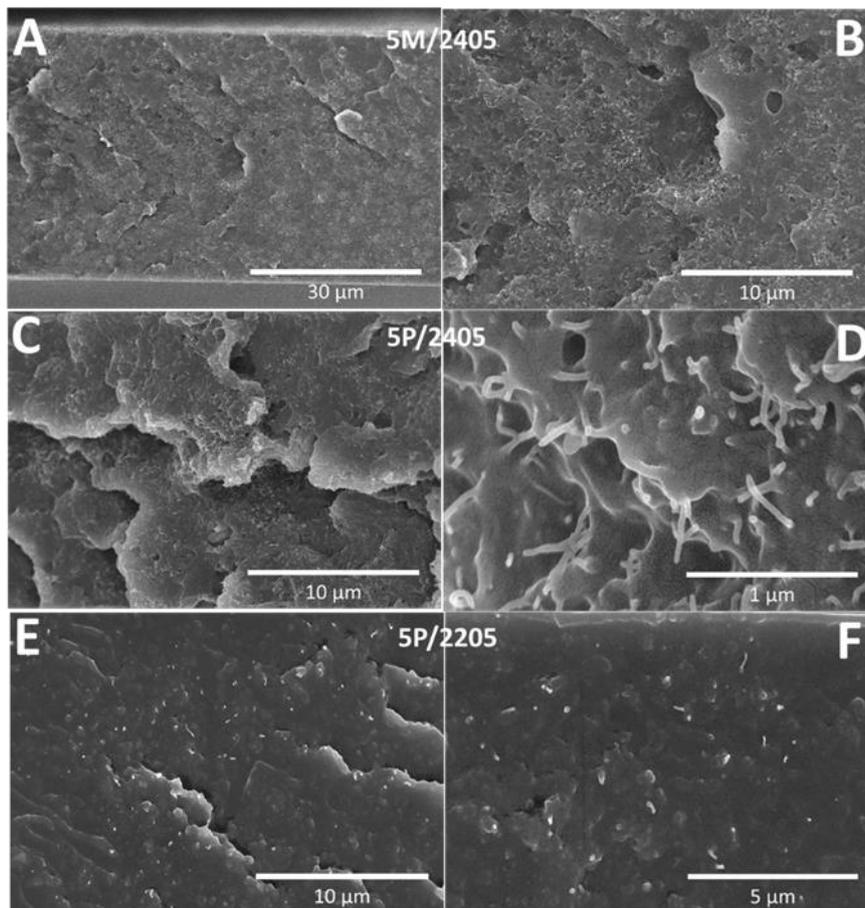


Figura 3.2.- A-B) PC + 5% MWCNT a partir de un masterbatch (M), C-F) a partir de disolución directa de los MWCNT en polvo (P).

Comparando entre las diversas matrices poliméricas en las Figura 3.2 y Figura 3.3 se muestran imágenes SEM de secciones transversales de PC y PLA con contenidos de carga de 1 y 5% para el PC y 4% para el PLA a distintos aumentos. En todos los casos se observa una buena dispersión sin grandes aglomerados de CNT.

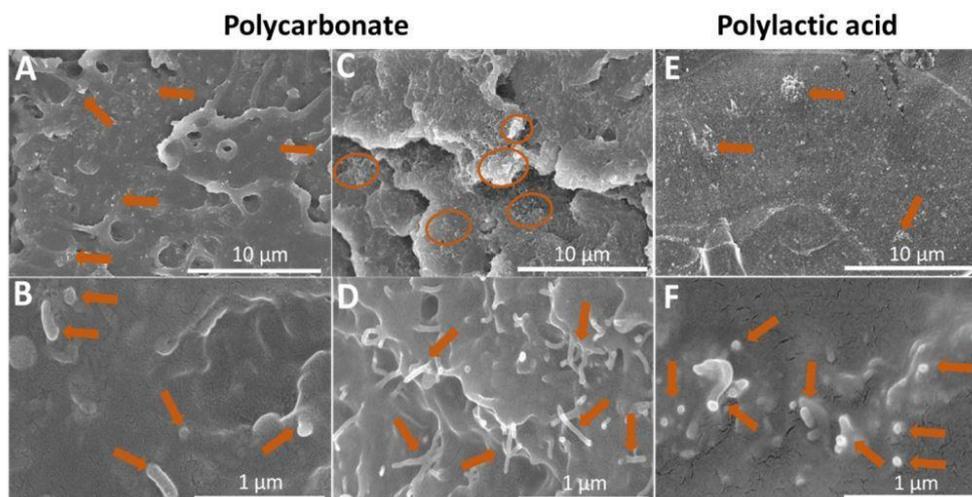


Figura 3.3.- SEM: A) 1% CNT/PC x5.000, B) 1% CNT/PC x50.000, C) 5% CNT/PC x5.000, D) 5% CNT/PC x50.000, E) 4% CNT/PLA x5.000, F) 4% CNT/PLA x50.000.

3.3.2 Análisis químico por Infrarrojos.

El análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se realizó en un equipo Jasco FT / IR-4100, en modo de reflectancia total atenuada (ATR) en un rango de número de onda ($1/\lambda$) de 4000 a 600 cm^{-1} , con 64 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} . Se realizaron espectros de infrarrojos tanto de los polímeros sin carga como con los distintos porcentajes de carga, Figura 3.4, Figura 3.8 y Tabla 3.2.

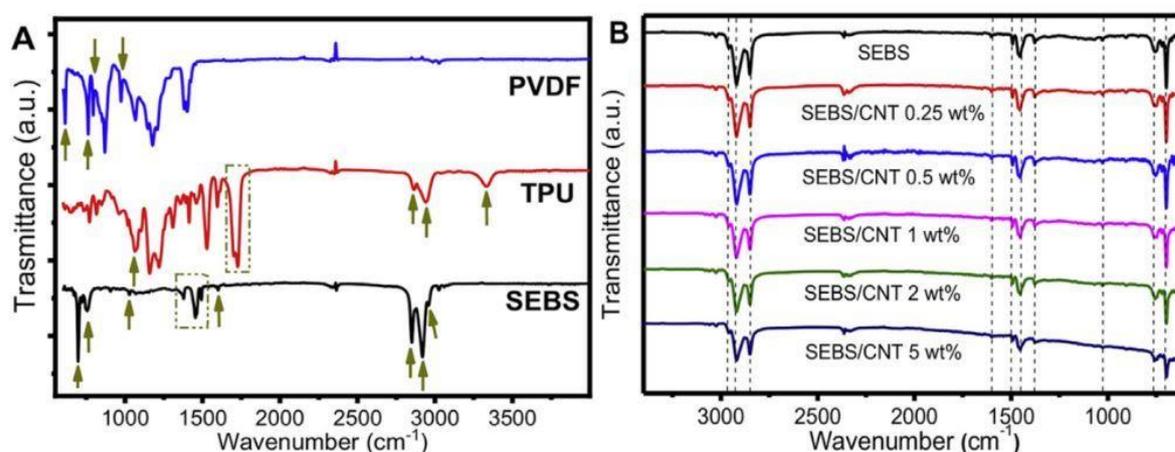


Figura 3.4. Espectros de IR: A) de las matrices de PVDF, TPU y SEBS sin carga, B) SEBS con distintos % de MWCNT.

En todos los casos los espectros de IR son similares tanto para las matrices sin y con distintos porcentajes de MWCNT lo cual indica que no se ha dado una interacción química entre las matrices y los nanotubos de carbono. Se incluyen de nuevo las estructuras químicas de las matrices para identificar los grupos químicos del PVDF (Figura 3.5), el TPU (Figura 3.6), el SEBS (Figura 3.7), PC y PLA, (Figura 3.9).

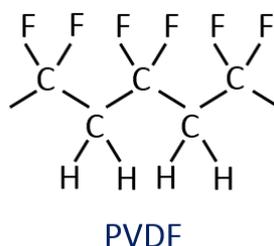


Figura 3.5.- Estructura química del PVDF.

Las principales bandas características de la fase α del PVDF aparecen en:

- La banda a 613 cm^{-1} corresponde a un modo mixto de flexión $-\text{CF}_2$ y la vibración de $\text{C}-\text{C}-\text{C}$
- La banda a 761 cm^{-1} se atribuye a la vibración oscilante.

- Las bandas a 795 y 973 cm^{-1} también indican la presencia de fase α y corresponden a flexión o balanceo en el plano $-\text{CH}_2$ y torsión $-\text{CH}_2$, respectivamente.

Los espectros de los compuestos basados en TPU se caracterizan por:

- La banda 3324 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del enlace N – H
- En 2955 y 2870 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento del enlace alqueno–CH.
- La banda a 1074 cm^{-1} corresponde al estiramiento de los enlaces C– O – C
- Las bandas a 1730 y 1700 cm^{-1} corresponden a los enlaces CO – O libre y enlaces H – C, respectivamente.

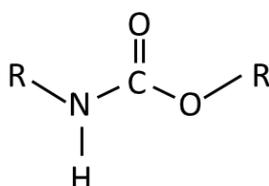


Figura 3.6.- Estructura química del grupo uretano del TPU.

Las bandas de absorción típicas de SEBS[16] se observan a:

- En 699 cm^{-1} corresponde al anillo aromático del enlace = C – H en el bloque del estireno.
- La banda a 755 cm^{-1} corresponde al enlace de flexión fuera del plano – C – H.
- Las bandas a 1377 y 1028 cm^{-1} corresponden a la flexión de – C - CH₃ de los grupos metilo de butileno.
- Se identifican en 1491 y 1453 cm^{-1} las dos bandas relacionadas con la flexión de los enlaces – C - H.
- La banda a 1601 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace C = C del anillo aromático del estireno.
- 2961, 2918 y 2851 cm^{-1} son del estiramiento – C - H de la cadena alifática de los tres bloques.

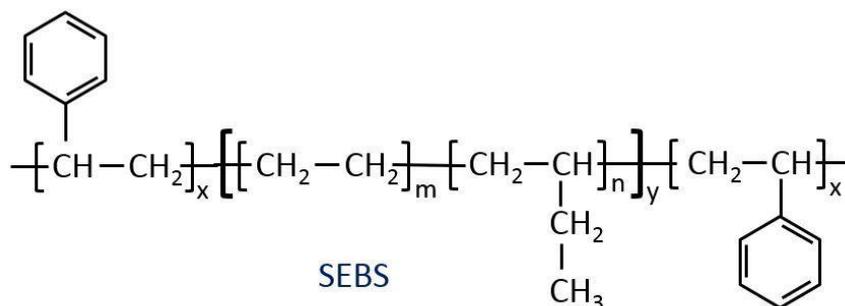


Figura 3.7.- Estructura química del SEBS.

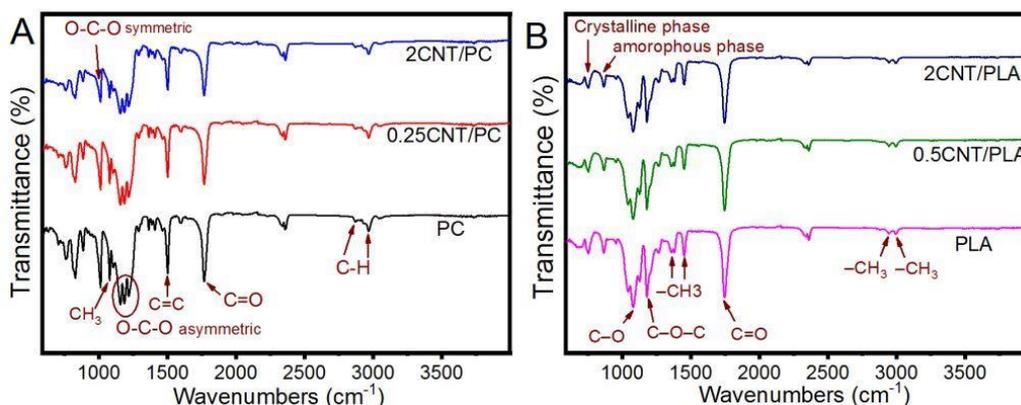


Figura 3.8. Espectros de IR: A) PC con distintos % CNT, B) PLA con distintos % CNT.

El espectro FTIR del PC presenta las siguientes señales:

- Los picos correspondientes a 884, 827 y 759 cm^{-1} corresponden a las bandas de deformación de los mismos CH, pero la vibración está fuera del plano.
- A 1009 cm^{-1} deformación simétrica O - C - O.
- A 1081 cm^{-1} aparecen bajo las bandas de vibración de deformación del CH del grupo fenilo; la vibración es en el plano.
- Los picos correspondientes a 1223 cm^{-1} , 1186 cm^{-1} y 1153 cm^{-1} corresponden al stretching asimétrico del C - O - C.
- A 1368 cm^{-1} , es debida a la deformación simétrica del C (CH₃)₂.
- A 1409 cm^{-1} aparece la vibración de deformación asimétrica de los grupos CH₃.
- En 1506 cm^{-1} se debe al doble enlace - C = C -
- En 1772 cm^{-1} aparece la señal del carbonilo C = O
- En torno a 2921 cm^{-1} , aparecen las señales del stretching de los CH sp³.

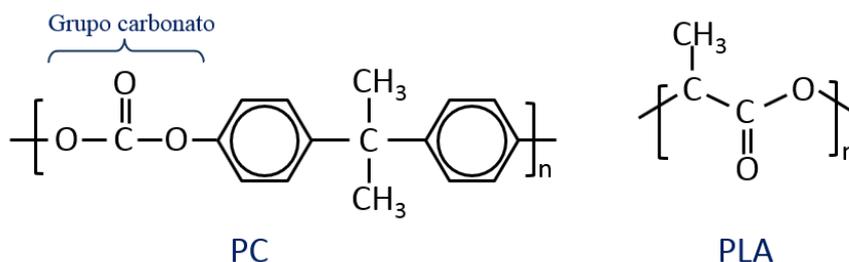


Figura 3.9.- Estructura química del PC y el PLA.

PLA muestra bandas características siguientes:

- Contenido amorfo y cristalino en 750 y 870 cm^{-1} .
- Los picos de estiramiento de C = O, -CH₃ asimétrico, -CH₃ simétrico y C - O, se encuentran en 1746, 2995, 2946 y 1080 cm^{-1} , respectivamente.
- Se han identificado picos de flexión de -CH₃ asimétrico y -CH₃ simétrico en 1452 y 1361 cm^{-1} , respectivamente.

Tabla 3.2.- Resumen de las principales bandas de las matrices empleadas.

Matriz	Numero de onda (cm ⁻¹)	Modo de vibración	Ref.
PVDF	613	Flexión CF ₂ y vibración del CCC	[6][17]
	761	GH ₂ flexión en el plano. Torsión.	
	795	CH ₂ torsión o flexión. Indica la presencia de la fase α	
	973	Modo giro del CF ₂ y CH ₂ . Indica la presencia de la fase α	
TPU	1074	C - O - C estiramiento	[18]
	1700	C - O enlace de hidrogeno	
	1730	C = O libre	
	2955, 2870	= C - H estiramiento del alqueno	
	3337, 3324	N - H estiramiento	
SEBS	699, 755	= C - H flexión	[16]
		- C - H - fuera del plano de flexión del anillo aromático del bloque de estireno.	
	1377, 1028	- C - CH ₃ flexión de los grupos metil del butileno.	
	1491, 1453	- C - H flexión	
	1601	- C = C Enlace del doble anillo aromático del estireno.	
2961, 2918, 2851	- C - H estiramiento, de la cadena alifática de los 3 bloques.		
PC	1015	Simétrico O - C - O	[19][20]
	1081	- CH ₃	
	1158	asimétrico O - C - O	
	1186		
	1217		
	1506	C = C	
	1769	C = O	
2976	C - H		
PLA	755	Fase cristalina	[21][22][23]
	870	Fase amorfa	
	1080	C - O estiramiento	
	1180	C - O - C estiramiento	
	1361	- CH ₃ flexión simétrica	
	1452	- CH ₃ flexión asimétrica	
	1746	C = O	
	2946	- CH ₃ estiramiento simétrico	
2995	- CH ₃ estiramiento asimétrico		

3.3.3 Termogravimetría

Los análisis (TGA) se realizaron en un METTLER TGA / DSC1 en dos pasos, primero en atmosfera inerte de nitrógeno (50,0 ml/min) de 25 a 600 °C a una velocidad de 10 °C/min (para la degradación solo del polímero) y posteriormente en atmosfera de oxígeno a la misma velocidad desde 600 °C a 800 °C. De este modo en la segunda etapa se degrada la carga en base carbono. En la primera etapa de los termogramas, en atmosfera de nitrógeno se determina la temperatura de degradación del polímero y en la segunda etapa se puede en algunos casos determinar por diferencia el porcentaje de carga de base carbono. Primero se ensayan los polímeros en blanco (sin carga), para poder considerar los residuos de los propios polímeros a 600 °C y poder así calcular con mayor precisión los porcentajes de presencia de carga carbonácea por diferencia. El

PLA, TPU y el SEBS se podría decir que no se alteran térmicamente ante la presencia de los MWCNT. Presentan una sola caída importante y a 600 °C prácticamente han perdido toda su masa por lo que permiten conocer el porcentaje de carga al no presentar apenas residuo propio. El PLA Figura 3.10, presenta una caída máxima a 362 °C y no acusan sus termogramas diferencias por la presencia de los CNT, subiendo solo a 364 °C al 5% de CNT.

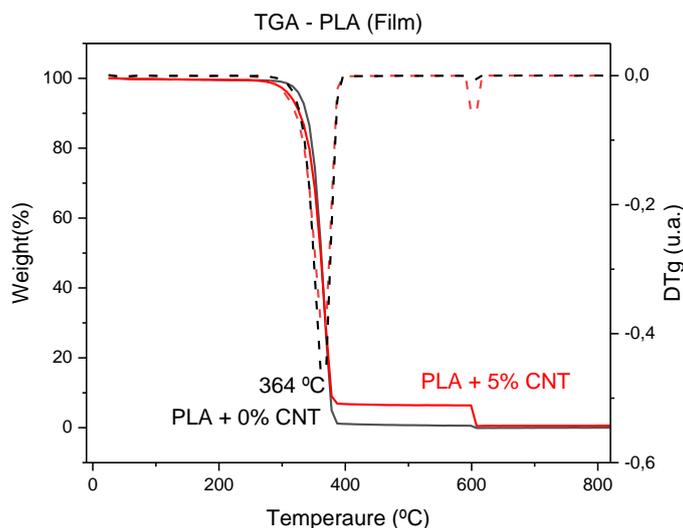


Figura 3.10.- TGA del PLA 3052 en film, 0% (negro) y 5% (rojo) de CNT.

De modo similar el TPU y el SEBS apenas se ven afectados por la presencia de la carga como se aprecia en la Figura 3.11.

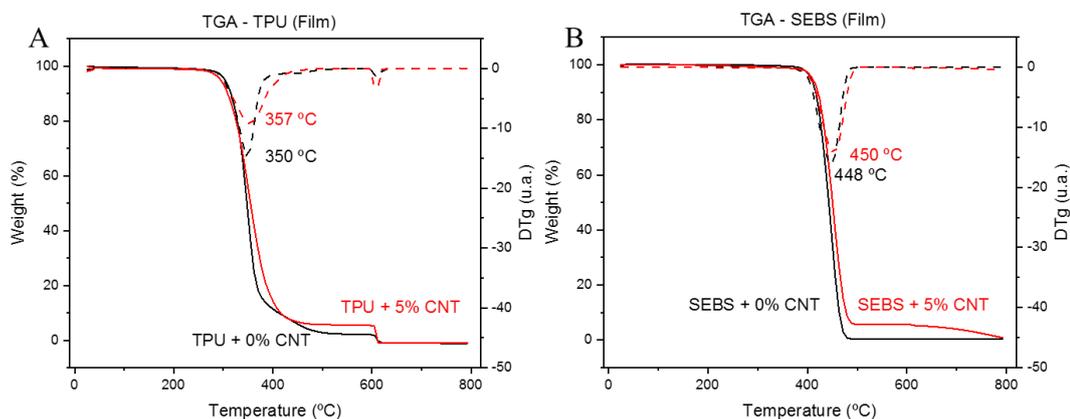


Figura 3.11.- TGA; matrices en film con 0% (negro) y 5% (rojo) de CNT: A) TPU y B) SEBS

Sin embargo, en el caso del PC y del PVDF sí les afecta la presencia de los CNT, pero de un modo diferente para cada polímero.

En el caso del PVDF(Figura 3.12), la incorporación de CNT tiende a fomentar la degradación a temperaturas más bajas con respecto al polímero sin carga. Disminuyendo incluso la temperatura máxima degradación desde 468 °C (para el polímero sin carga) hasta 418 °C en el caso de un 5% de CNT. Es un polímero muy estable térmicamente y al alcanzar los 600 °C mantiene aún un residuo importante cerca del 35% de la masa inicial. Pero al parecer le debilita térmicamente la presencia de los CNT.

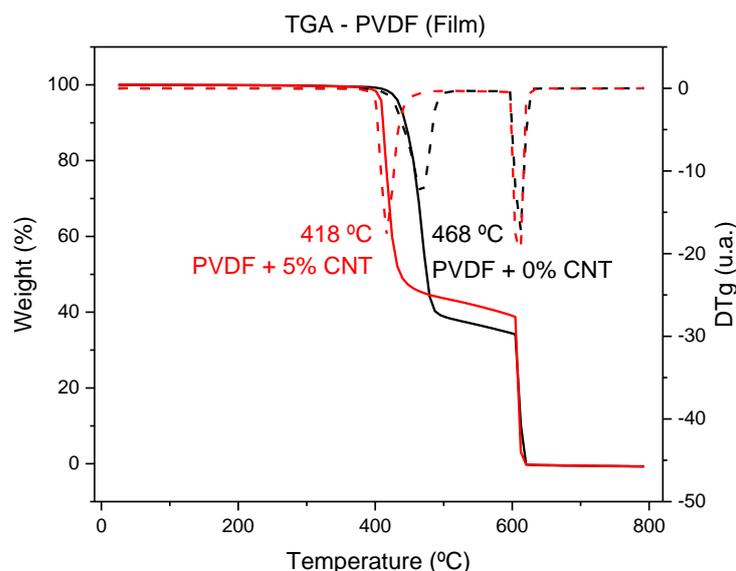


Figura 3.12.- TGA del PVDF en film, 0% (negro) y 5% (rojo) de CNT.

Por el contrario, en el caso del PC, al parecer la presencia de los CNT le brindan estabilidad térmica, como se puede comprobar en la Figura 3.13.

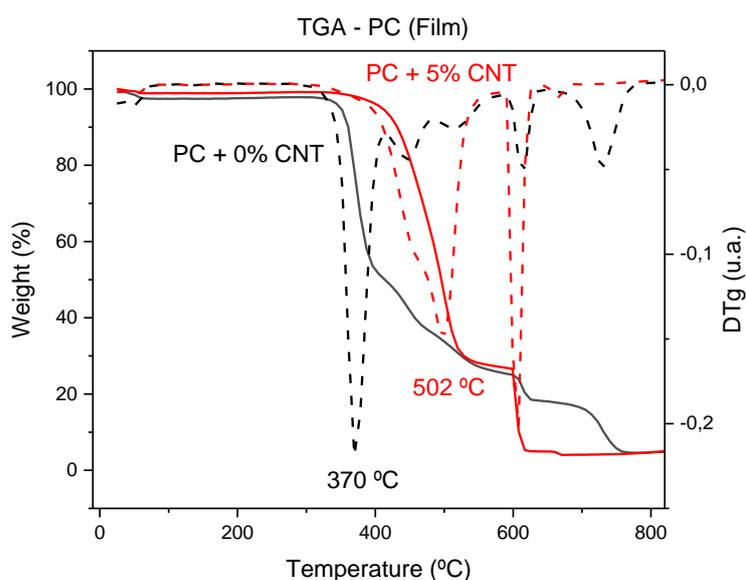


Figura 3.13.- TGA del PC M2405 en film, 0% (negro) y 5% (rojo) de CNT.

Todas las termogravimetrías realizadas han dado el mismo comportamiento para ambos policarbonatos independientemente de su índice de fluidez (M2205 y M2405) y la forma de dispersar la carga; de modo directo a partir de los CNT en polvo (DD) o a partir del concentrado al 15% (D)[2]. En todos los casos se apreció que la presencia de CNT incrementa la temperatura de inicio de degradación y la temperatura de máxima caída y la temperatura de máxima caída. Además, la degradación térmica en lugar de generarse en varias etapas como ocurre en el polímero original se produce en una sola caída a mayor temperatura aportando los CNT estabilidad térmica al polímero. Este efecto se ha reflejado anteriormente en la bibliografía en compounds de PC con grafeno[24].

Cada polímero inicialmente se degrada de modo diferente Figura 3.14, el TPU es el que antes comienza a degradarse a 300 °C, seguido por el PLA, el SEBS y PVDF son más estables comenzando su degradación a 400 °C y 430 °C respectivamente (Figura 3.14) y en el caso del PC comienza por debajo de los 400 °C, pero mejora con la presencia de los MWCNT.

Entre los TPE probados el SEBS comparativamente presenta una mayor estabilidad que el TPU, (Figura 3.14).

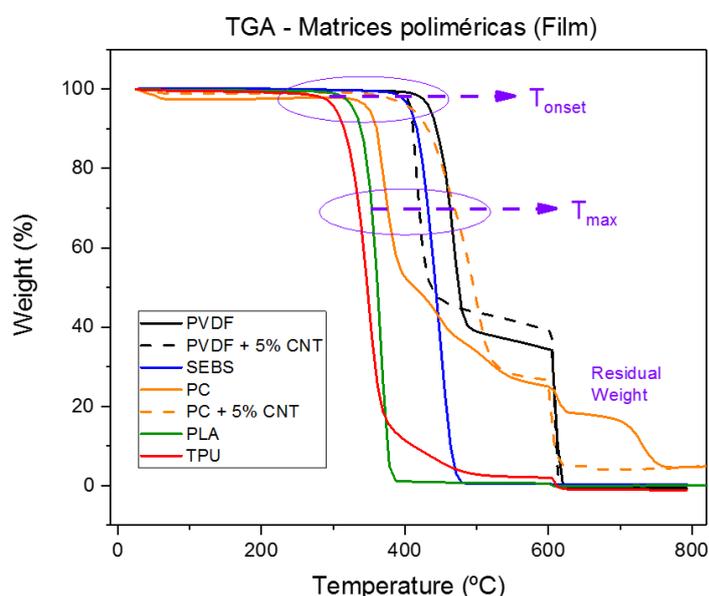


Figura 3.14.- Termogramas comparativos de todas las matrices y el efecto de los MWCNT.

El residuo a 600 °C es muy distinto según el polímero, (Figura 3.14). El PLA y el SEBS se degradan completamente. El TPU de un 3,14%, el PC mantiene un residuo entorno al 20% y el PVDF al ser el más estable presenta el mayor residuo con un 35%. En la Tabla 3.3 se presenta un resumen de los valores obtenidos.

Tabla 3.3.- Resultados de TGA para las distintas matrices por disolución.

Matriz	Propiedades	Unidad	wt% de CNT			
			0	1	2	5
PVDF	Código		PVDF_0	PVDF_1	PVDF_2	PVDF_5
	T _{onset}	°C	430	400	403	411
	T _{máx.}	°C	468			418
	Residuo a 600°C	%	35,1	37,69	38,42	39,8
	% de CNT (TGA)	%	0	2,59	3,32	4,7
TPU	Código		TPU_0	TPU_1	TPU_2	TPU_5
	T _{onset}	°C	293 - 300	299	296	286-295
	T _{máx.}	°C	350			357
	Residuo a 600°C	%	3,13 - 3,14	4,05	4,31	6,40 - 6,41
	% de CNT (TGA)	%	0	0,92	1,18	3,3
SEBS (6110 DD)	Código		SEBS_0	SEBS_1	SEBS_2	SEBS_5
	T _{onset}	°C	399 - 410	397	391	394 - 407
	T _{máx.}	°C	448			450
	Residuo a 600°C	%	0	0,91	1,77	4,42 - 4,6
	% de CNT (TGA)	%	0	0,91	1,77	4,5
PC (M2405-DD)	Código		PC_0	PC_1	PC_2	PC_5
	T _{onset}	°C	357	358		419
	T _{máx.}	°C	370	486		502
	Residuo a 600°C	%	19,83	21,97		22,87
	% de CNT (TGA)	%	0	2,14		3,05
PLA (Ingeo 3052)	Código		PLA_0	PLA_1	PLA_2	PLA_5
	T _{onset}	°C	338	347		335
	T _{máx.}	°C	364	365		365
	Residuo a 600°C	%	0,66	2,51		5,87
	% de CNT (TGA)	%	0	1,85		5,21

3.3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido

Los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizaron en un METTLER DSC1 de METTLER TOLEDO. En todos los casos se siguió el siguiente proceso. Primero se realiza una primera exploración de calentamiento de -70 a 200 ° C a una velocidad de calentamiento de 10 ° C/min (color azul). Posteriormente se enfría a -70 °C a una velocidad de 10 °C/min (color negro) y finalmente se realiza una segunda exploración de calentamiento utilizando los mismos parámetros que para la primera exploración (color rojo). Para los datos de referencia térmicos, se toman los del último barrido dado que se ha eliminado así el historial térmico de la muestra.

Las muestras ensayadas han sido films de las siguientes matrices poliméricas y sus respectivos composites con MWCNT:

- PVDF + (1, 2, 5 % MWCNT)
- TPU + (1, 2, 5 % MWCNT)
- SEBS + (1, 2, 5 % MWCNT)
- PLA + (1, 5% CNT)
- PC + (1, 5% CNT)

A continuación, analizamos tras el primer barrido inicial, el barrido de cristalización y, sobre todo, el segundo barrido desde $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ una vez eliminada la historia térmica del material (2° barrido). Los picos de fusión (T_m) se producen siempre que se ha generado cierto grado de cristalinidad en la muestra. Se suponen que se debe a la formación de estructuras ordenadas unidas mediante fuerzas de interacción entre cadenas (puentes de hidrógeno, ...etc.). Estos enlaces son los que se rompen en la fusión permitiendo la movilidad de cadenas. Si el material es amorfo, no es cristalino, no se produce entonces pico de fusión y suelen presentar solo temperaturas de transición vítreas (T_g).

En el caso del PVDF es un polímero cristalino, siendo de interés valorar como el grado de cristalinidad puede verse afectado por la presencia de MWCNT y su posible efecto en las propiedades mecánicas y piezorresistivas. En la Figura 3.15 puede observarse que la temperatura de fusión (T_m) se registra entorno a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, manteniéndose prácticamente invariable ante la presencia incluso de un 5% de MWCNT. Esto se debe, probablemente, a que se genera una buena dispersión de la nanocarga en la matriz [17], como se observó en las imágenes de SEM.

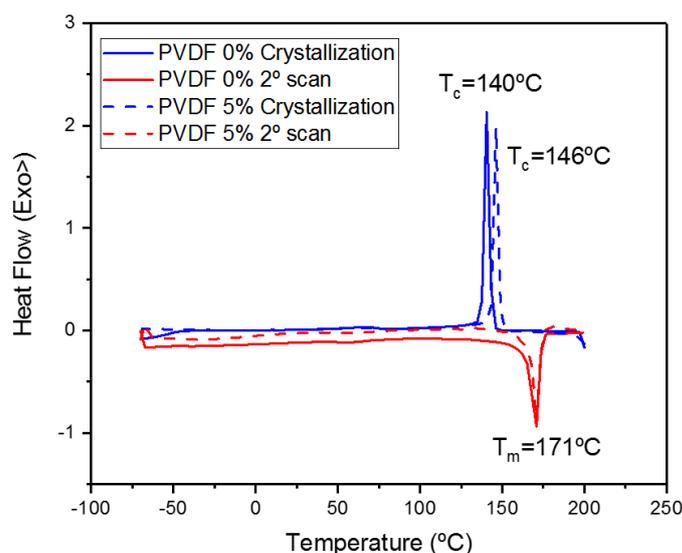


Figura 3.15.- DSC del PVDF sin MWCNT (línea continua) y con un 5% (línea discontinua).

El grado de cristalinidad (ΔX_c) se calculó como se indica en la ecuación (3.1) :

$$\Delta X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100}} \quad (3.1)$$

Donde

ΔH_f : Entalpía de fusión del composite.

ΔH_{100} : Entalpía de fusión del polímero 100% cristalino ($93,07\text{ J/g}$ para α -PVDF)[17].

En la Figura 3.15, se observa una disminución del grado de cristalinidad en el polímero ante la presencia de los MWCNT, bajando de un grado de cristalinidad del 60% sin MWCNT a tener un 48% de cristalinidad ante la presencia de un 5% de MWCNT. Incluso se aprecia en la temperatura de cristalización (T_c) que se incrementa de 140 °C (0% de MWCNT) a 146 °C (5% de MWCNT) con lo cual se deduce que los MWCNT actúan como agentes nucleantes favoreciendo que comience antes la cristalización, pero el grado alcanzado de cristalización es más bajo con respecto al polímero puro.

En el caso del TPU aparece una transición vítrea en torno a -39 °C, correspondiente a la fracción blanda y un pico endotérmico en torno a 155 °C correspondiente a la fusión de la parte del segmento duro, (Figura 3.16). Los segmentos duros tienden a cristalizar juntándose unos con otros estableciéndose puentes de hidrógeno entre ellos, (Figura 3.17). A medida que se añaden MWCNT, tanto la T_g como la T_m se mantienen estables indicando que no se ve afectada la estructura del polímero. Sin embargo, la entalpía del pico de fusión decrece de 6,4 a 2,7 J/g ante la adición de los MWCNT y, prácticamente, desaparece el pico de cristalización a 78 °C, lo cual indica que la presencia de los MWCNT dificulta la cristalización de los segmentos duros de TPU y reduce el tamaño de las regiones cristalinas[18].

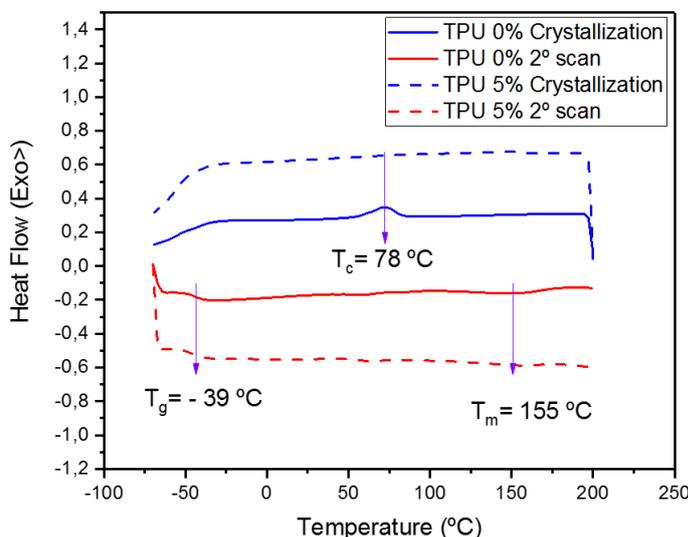


Figura 3.16.- DSC del TPU sin MWCNT (línea continua) y con un 5% (línea discontinua).

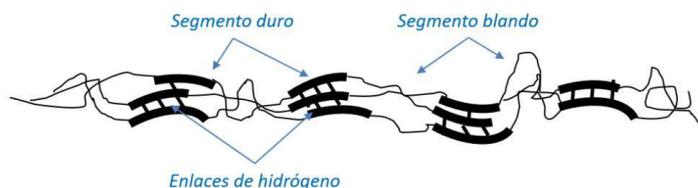


Figura 3.17.- Reordenamiento de segmentos duros del TPU con puentes de hidrógeno.

En el caso del SEBS (Figura 3.18), se trata de un polímero amorfo y como se indica en la bibliografía [25] presenta dos temperaturas de transición vítrea diferenciadas para los grupos: etileno/butileno a -50°C y estireno en el entorno de $80 - 100^{\circ}\text{C}$. En los análisis realizados presentados en la Figura 3.18, se aprecia la T_g de la fase blanda (etileno/butileno) cercana a -50°C y no está tan claro para la fase dura (estireno) en la zona de los $80-100^{\circ}\text{C}$. Si se presenta de modo claro en el polímero puro una fusión de pequeños cristales en torno a 35°C posiblemente correspondiente a la separación de fases, de dominios de microestructuras con desorden de fases.

La temperatura de transición vítrea del estireno normalmente no es fácil de detectar y hay que considerar que el copolímero analizado solo tiene un 32% de estireno. A medida que hay más presencia de MWCNT, la T_g de la fase blanda se va suavizando, pero se mantiene en esos valores iniciales y desaparece el pico de fusión de los cristales a 35°C , pero se mantiene el pico de cristalización prácticamente invariable ante la presencia de los MWCNT entorno a los 6°C .

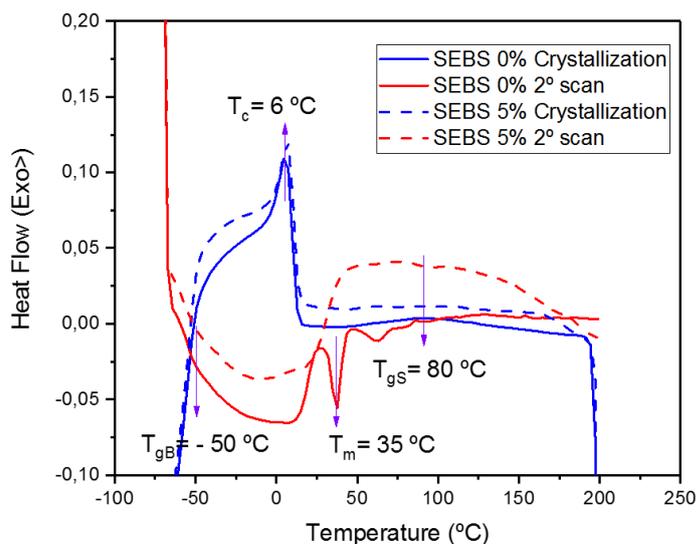


Figura 3.18.- DSC del SEBS sin MWCNT (línea continua) y con un 5% (línea discontinua).

Por el contrario, el policarbonato es un polímero amorfo, por lo que presenta un termograma compuesto solo por una temperatura de transición vítrea en torno a 148°C y se mantiene prácticamente invariable $148 - 150^{\circ}\text{C}$ independientemente del nivel de carga de CNT en la matriz [26], como se observa a continuación en la Figura 3.19.

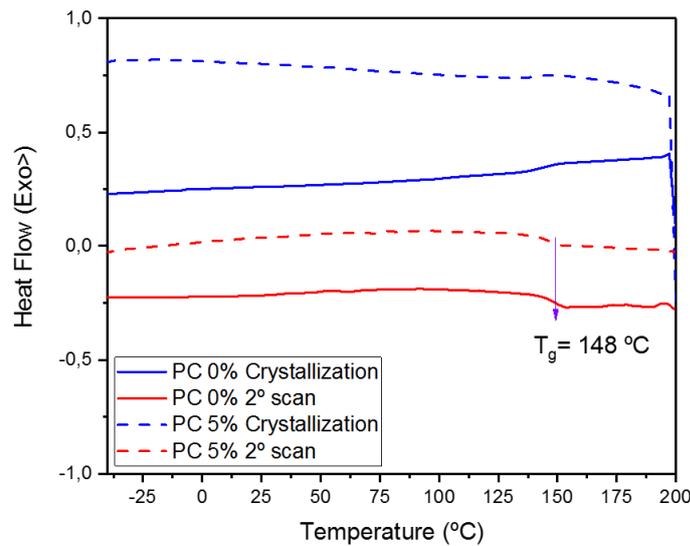


Figura 3.19.- DSC del PC sin MWCNT (línea continua) y con un 5% (línea discontinua).

En el caso del PLA, al ser un polímero semicristalino su termograma es más complejo y como se puede ver en la Figura 3.20, se compone de los siguientes eventos térmicos:

- Temperatura de transición vítrea T_g a 63 °C , con claro cambio en la línea base.
- Seguida de una entalpía de relajación debido a un pico endotérmico.
- Un pico de cristalización en frío a 128 °C , producido por un proceso exotérmico de reordenamiento de cadenas y establecimiento de enlaces de puentes de hidrógeno.
- Un pico fusión con su temperatura de fusión T_m a 150 °C .
- La entalpía de fusión del PLA 100% cristalino es de 93.6 J/g [21].

En línea con lo ya presentado en la literatura [21][22] el termograma del polímero inicial y su evolución desde el 0% hasta la presencia de un 5% de CNT se mantienen bastante estables, manteniéndose invariables su $T_g \approx 63\text{ °C}$ y su pico de fusión entre 150 y 152 °C . Siendo los procesos de relajación y fusión muy similares en el PLA inicial y sus composites. Sin embargo, se ha observado que el pico de cristalización en frío muestra una dependencia con la presencia de CNT, como se ya se observó para otras nanocargas[27], comprobándose un desplazamiento hacia temperaturas más altas (desde 121 °C a 128 °C) y una disminución de las entalpías de los picos de cristalización en frío y por ende también de fusión a medida que se incrementa la presencia de los CNT[2]. Los cual nos indica en este caso nuevamente que existe una dificultad para el polímero a la hora de cristalizar en presencia de los MWCNT.

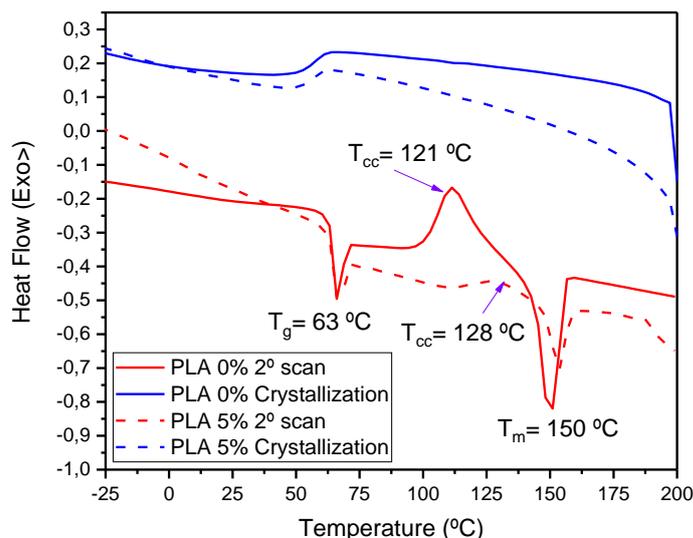


Figura 3.20.- DSC del PLA sin MWCNT (línea continua) y con un 5% (línea discontinua).

En la Tabla 3.4, se presenta un resumen de los principales parámetros térmicos registrados en el ensayo de calorimetría para cada una de las matrices poliméricas y su evolución ante la presencia de distintos porcentajes de MWCNT.

Tabla 3.4.- Resumen de propiedades resultado de los termogramas DSC.

Matriz	Propiedades	Unidad	wt% de MWCNT			
			0	1	2	5
PVDF (6010 DD)	Código		PVDF_0	PVDF_1	PVDF_2	PVDF_5
	T _g 2° barrido	°C	-	-	-	-
	ΔH _m 2° barrido (1)	J/gr	56,08	62,93	49,03	49,50
	T _m 2° barrido	°C	170,18	171,29	171,71	171,96
	T _c cristalización	°C	140,64	145,27	144,25	146,33
	ΔH _c cristalización	J/gr	54,76	52,47	47,97	44,41
TPU (2103 DD)	Código		TPU_0	TPU_1	TPU_2	TPU_5
	T _g 2° barrido	°C	-38,43	-39,43	-38,41	-38,72
	ΔH _m 2° barrido (1)	J/gr	6,40	3,96	4,03	2,18
	T _m 2° barrido	°C	155,49	155,15	154,97	154,77
	T _c cristalización	°C	78,5	-	-	-
	ΔH _c cristalización	J/gr	6,51	0	0	0
SEBS (6110 DD)	Código		SEBS_0	SEBS_1	SEBS_2	SEBS_5
	T _g 2° barrido	°C	-54,29	-56,82	-56,57	-
	ΔH _m 2° barrido (1)	J/gr	1,90	1	0,61	-
	T _m 2° barrido	°C	35	38,32	38,33	-
	T _c cristalización	°C	6	7	7	7
PC (M2405 DD)	Código		PC_0	PC_1	PC_2	PC_5
	T _g 2° barrido	°C	148	148	-	150
PLA (3052 DD)	Código		PLA_0	PLA_1	PLA_2	PLA_5
	T _g 2° barrido	°C	63	63	-	67
	ΔH _m 2° barrido (1)	J/gr	19,16	4,11	-	1,22
	T _m 2° barrido	°C	150	151	-	152
	T _{cc} cristalización	°C	121	128	-	128
	ΔH _{cc} cristalización	J/gr	19,46	2,82	-	1,84

(1) En el cálculo de la entalpía de fusión se tiene en cuenta el porcentaje de carga.

3.3.5 Propiedades eléctricas.

Las resistencias se obtuvieron de las pendientes de las curvas de voltaje-intensidad (I-V) obtenidas aplicando voltajes entre -10 V y +10 V y midiendo las intensidades mediante un picoamperímetro Keithley 487. Las medidas se realizaron en muestras circulares de 5 mm de diámetro con recubrimiento de oro en ambas caras de la muestra con un equipo Pollar SC502.

Como ya se presentó en el capítulo 2, la teoría tradicional del grado de percolación establece que la conductividad de un composite se puede expresar en función del grado de percolación, como se indica en la siguiente expresión[28]:

$$\sigma_c = \sigma_0(\phi_f - \phi_c)^t \quad \text{para } \phi_f > \phi_c \quad (3.2)$$

donde:

σ_c : es la conductividad del composite (S/cm).

σ_0 : es la conductividad de la carga conductora.

ϕ_f : es la fracción de carga conductiva (en volumen v/v o % en peso).

ϕ_c : es el umbral de percolación (en volumen v/v o % en peso).

t: es un parámetro de ajuste, denominado el exponente crítico universal que depende de la dimensionalidad del sistema[29]:

- para una red 2D: $1,0 < t < 1,3$
- para una red 3D: $1,5 < t < 2,0$ pudiendo llegar a 4 en el caso de composites.

De este modo la percolación depende de la naturaleza de los componentes (sus propiedades intrínsecas), de la conectividad entre las fases del composite, el proceso de preparación y la morfología de las cargas conductoras (sobre todo de la relación de aspecto). Cuando los valores del exponente crítico son mayores que los estimados se atribuye en la literatura para compuestos con cargas nanocarbonáceas, a la falta de homogeneidad en la dispersión de la carga[29].

El comportamiento eléctrico de las diferentes matrices y los respectivos compuestos en función de los distintos porcentajes de MWCNT se presenta en la Figura 3.21 para el PVDF, TPU y el SEBS y en la Figura 3.22 para el PC y el PLA.

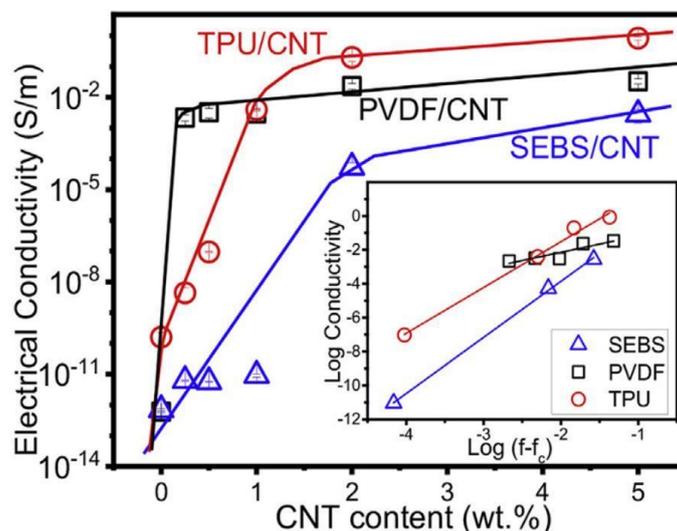


Figura 3.21.- Conductividad eléctrica del PVDF, TPU y SEBS en función de los contenidos de %MWCNT y valor del exponente crítico universal de percolación (t).

La matriz del PVDF es la que dispone del umbral de percolación más bajo (alrededor de 0,5% en peso), le sigue el TPU entorno al 1% y el SEBS alrededor del 2% en peso.

Los composites de TPU presentan un umbral de percolación intermedio, sin embargo, es el que presenta mayor conductividad $8,4 \cdot 10^{-1}$ S/m con un 5% de MWCNT. Dos órdenes de magnitud superior al SEBS y uno respecto del PVDF.

Los compuestos de SEBS y TPU presentan valores similares para el exponente crítico de acuerdo con la literatura de 3,3. El compuesto de PVDF/MWCNT muestra $t \approx 1$, lo que se puede explicar con el menor umbral de percolación. Esta diferencia entre polímeros se atribuye tanto a la diferente conductividad de la matriz del polímero (el PVDF es la que tiene la conductividad iónica más alta), así como a las características morfológicas del polímero, lo que lleva a diferentes distribuciones topológicas de las cargas.

En el caso del PC y el PLA (Figura 3.22), después del umbral de percolación, los compuestos de PLA tienen una conductividad eléctrica más alta (1 S/m) en comparación con los compuestos de PC que es dos órdenes de magnitud menor. Sin embargo, depende mucho de la disolución del PC y calidad de dispersión de los CNT en el PC, dado que posteriormente se han obtenido mejores resultados para los composites de PC.

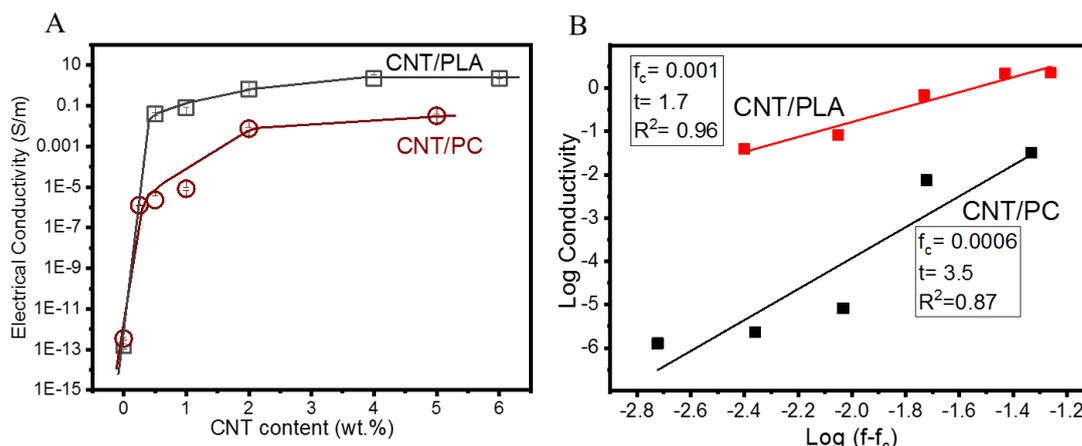


Figura 3.22.- Conductividad eléctrica del PC y PLA: A) en función del %MWCNT, B) valor del exponente crítico universal de percolación (t)[2].

En el caso del PLA con el valor de $t = 1,7$ demuestra que la dimensionalidad del sistema está formada por una red 3D. Sin embargo en el caso del PC el valor de $t = 3,5$ [2] concuerda con algunos valores previos en la bibliografía[30] pero presenta una baja correlación posiblemente debido a una falta de homogeneidad en la dispersión pudiendo presentar dos redes distintas (dos rectas distintas). Este resultado presentado en la Figura 3.23, se mejoró en pruebas posteriores presentadas en el Capítulo 5 alcanzando una mejor dispersión.

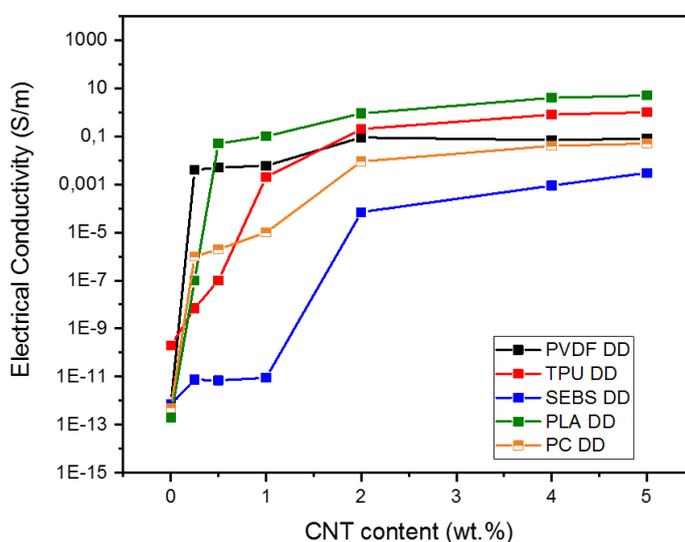


Figura 3.23.- Curvas de percolación para las distintas matrices en disolución directa (DD).

La constante dieléctrica, a 1 kHz, de ambos polímeros está cerca de $\epsilon' \approx 2$ para el PC puro y $\epsilon' \approx 3.2$ para el PLA puro. Las muestras con menos contenido de carga son ligeramente conductoras por lo que no exhiben un comportamiento dieléctrico.

3.3.6 Propiedades mecánicas.

Las medidas se realizaron con una máquina de ensayos universal (Shimadzu), en modo de tracción, con una célula de carga de 500 N. Las pruebas se realizaron traccionando muestras de forma rectangular (de $\approx 20 \times 10$ mm) y con un espesor de ≈ 30 a $70 \mu\text{m}$ (medido con el micrómetro digital Fischer Dualscope 603 478) hasta la ruptura, a una velocidad de prueba de 5 mm/min. Se realizaron curvas de fuerza - deformación hasta rotura para los distintos materiales. Existen grandes diferencias en las propiedades mecánicas de las diferentes matrices iniciales de partida tanto rígidas como elastoméricas. En la Figura 3.24, se puede apreciar la comparación entre las distintas curvas de tensión-deformación de cada tipo de polímero los diferentes comportamientos de cada matriz. Las matrices elastoméricas presentan resistencias y módulos muy por debajo de los valores de las matrices rígidas, pero sin embargo presentan unos % de deformación muy elevados que requieren expresarse en escala logarítmica para poder compararlos a las matrices rígidas.

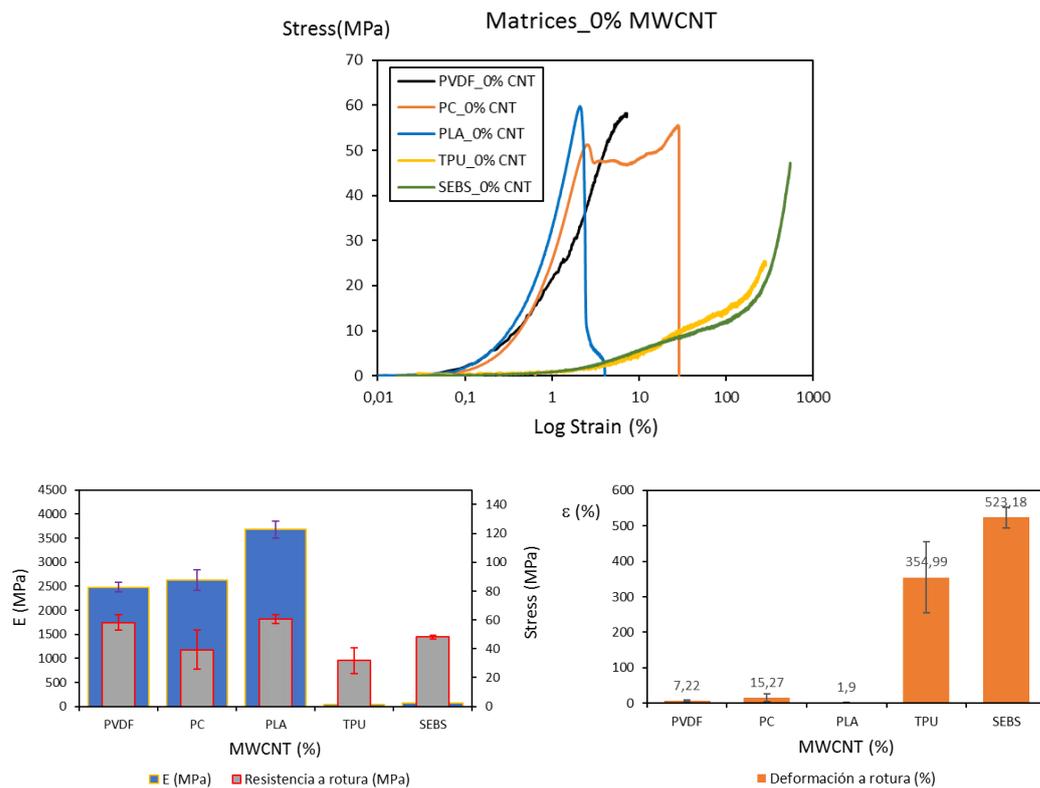


Figura 3.24.- Comparativa entre matrices: curvas tensión deformación representativas y valores de propiedades mecánicas.

De todos ellos, sin duda el PLA es la matriz más rígida (tiene el mayor módulo elástico 3683 MPa) y le siguen de cerca el PVDF y el PC. En el caso de los elastómeros apenas se distinguen. También las resistencias a tracción en el punto de rotura son más elevadas en el caso de los polímeros no elásticos. El policarbonato presenta un pico de máxima

resistencia que no siempre coincide con el punto de rotura dado que una vez alcanzado el punto de fluencia presenta una deformación mantenida que finalmente puede romper por encima o por debajo del punto de fluencia. Por ello en su caso nos fijamos principalmente en el máximo punto de tensión. Entre los elastoméricos el SEBS es el que presenta mayor capacidad de deformación, y al contrario el PLA es el menos deformable, (Figura 3.24).

Desde el punto de vista del estudio de la piezorresistividad, es necesario conocer cómo afectan los distintos contenidos de MWCNT a las propiedades de cada una de las matrices. En la Figura 3.25, el PVDF sin carga, como era de esperar, presenta una deformación baja, con una deformación máxima del 7,2 % y un módulo elástico inicial de 2,478 MPa y se observa que el módulo elástico tiende un poco a disminuir en los compuestos formulados a medida que se incrementa el contenido de MWCNT. Sin embargo, se incrementa su capacidad de deformación. Se alcanzó en algunos casos una elongación máxima para los compuestos con 2% en peso de MWCNT (12,5 % de deformación) y la resistencia a la tracción también aumenta con la adición de MWCNT, obteniéndose el valor más alto cerca de 90 MPa para el 0,5% de PVDF/MWCNT. En general la adición de MWCNT al PVDF, reduce el módulo elástico un 20 % de 0 a 5% de carga por lo que baja su rigidez, pero se incrementa la resistencia a rotura un 13% y también la deformación máxima del polímero se incrementa hasta un 26%.

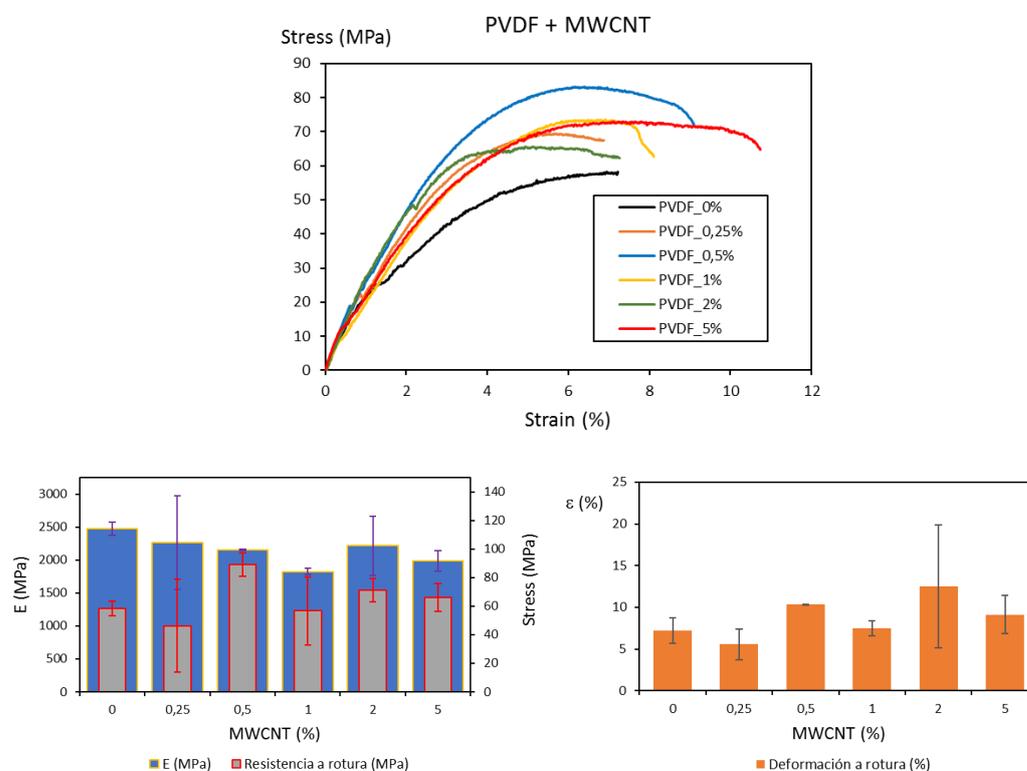


Figura 3.25.- PVDF: ejemplo de la evolución de las curvas tensión deformación y evolución de propiedades mecánicas para distintos % de MWCNT.

En los polímeros elastoméricos de TPU y SEBS, se observa una pequeña primera zona elástica seguida por una tensión de fluencia y finalmente una zona de deformación rígida en la cual continúa incrementando la tensión hasta la rotura del material.

En el caso del TPU se puede observar en la Figura 3.26, que ante la presencia de los MWCNT se mantienen o se mejoran todas las propiedades mecánicas. Su deformación máxima inicial está en torno al 355 - 410 % y la adición de MWCNT genera un aumento del 20% llegando a 430 % para el 5% de CNT. Pero se presenta un máximo de 492% para el 0,5% en peso de MWCNT, mientras que para 1 y 5% en peso de MWCNT el resultado se queda un 20% superior a la del TPU inicial sin carga. La resistencia a la tracción inicial del TPU es cercana a 30 MPa y aumenta hasta 35 MPa de tensión máxima para el 5% en peso de MWCNT. Presentando también un máximo al 2% con 54 MPa, un 70% de incremento con respecto al inicial. El módulo elástico presenta un comportamiento similar, aumenta al aumentar el contenido de MWCNT y alcanza al 5% de CNT un 40% por encima del valor inicial. De modo paralelo a lo que ocurre en la resistencia máxima a rotura, también con el módulo presenta un máximo al 2% en peso alcanzado una mejora del 100% respecto del valor inicial.

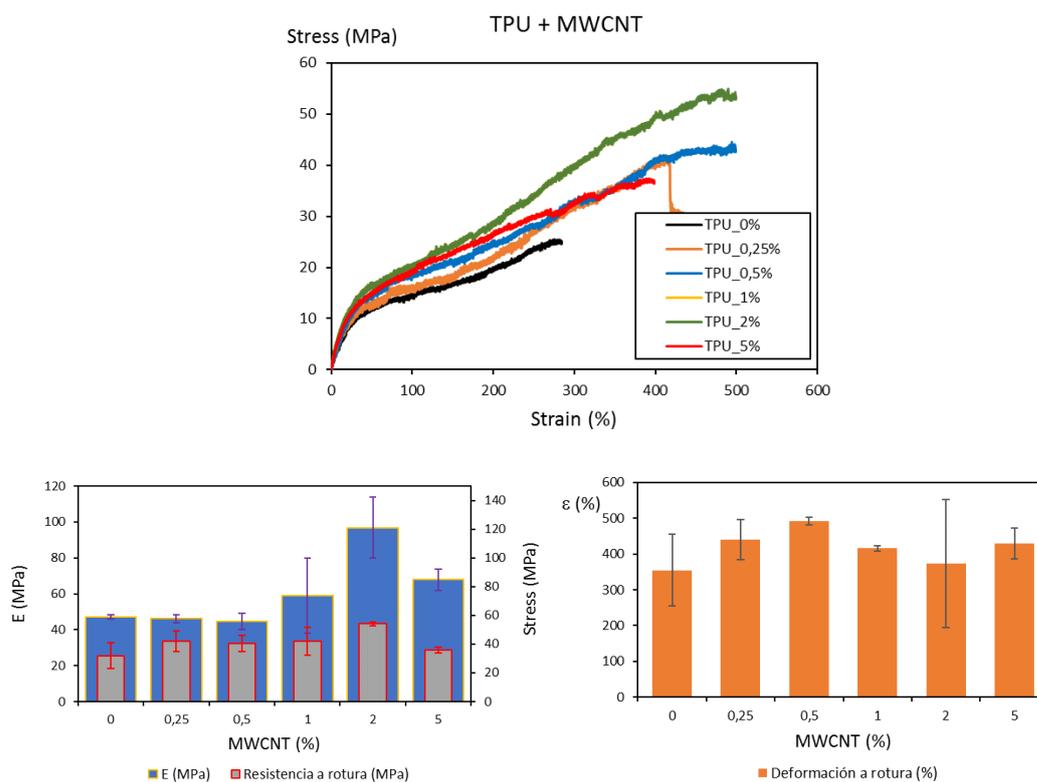


Figura 3.26.- TPU: ejemplo de la evolución de las curvas tensión deformación y evolución de propiedades mecánicas para distintos % de MWCNT.

El SEBS sin carga presenta la deformación más alta de todas las matrices probadas con valores del 523% de deformación (la hoja técnica del fabricante indica un 484 % de deformación) y llega a aumentar en composites con mayor contenido de carga hasta un

máximo de un 1392% para un caso concreto de 1% en peso. Como se puede apreciar en la Figura 3.27 la resistencia a la tracción es superior a la indicada por el fabricante, 11,5 MPa, llegando a dar en el polímero inicial del orden de 48 MPa y con la adición de los MWCNT varía entre 23- 41 MPa disminuyendo un 42 % desde 0 a 5% en presencia de MWCNT.

Al parecer, los MWCNT no muestran un efecto de refuerzo mecánico en el SEBS porque incluso el módulo elástico también disminuye con respecto al valor inicial en torno a un 15% y la deformación se mantiene entorno a los valores iniciales. Como en el caso de las matrices anteriores, se aprecia unos máximos en la zona del 1 % en módulo y en deformación, pero con una alta dispersión y siendo el nivel más bajo de resistencia a tracción a rotura. Esta disminución de propiedades mecánicas y la alta dispersión en algunos composites como al 1% de CNT, se considera que podría estar relacionado con una peor dispersión obtenida en el SEBS con respecto a otros composites.

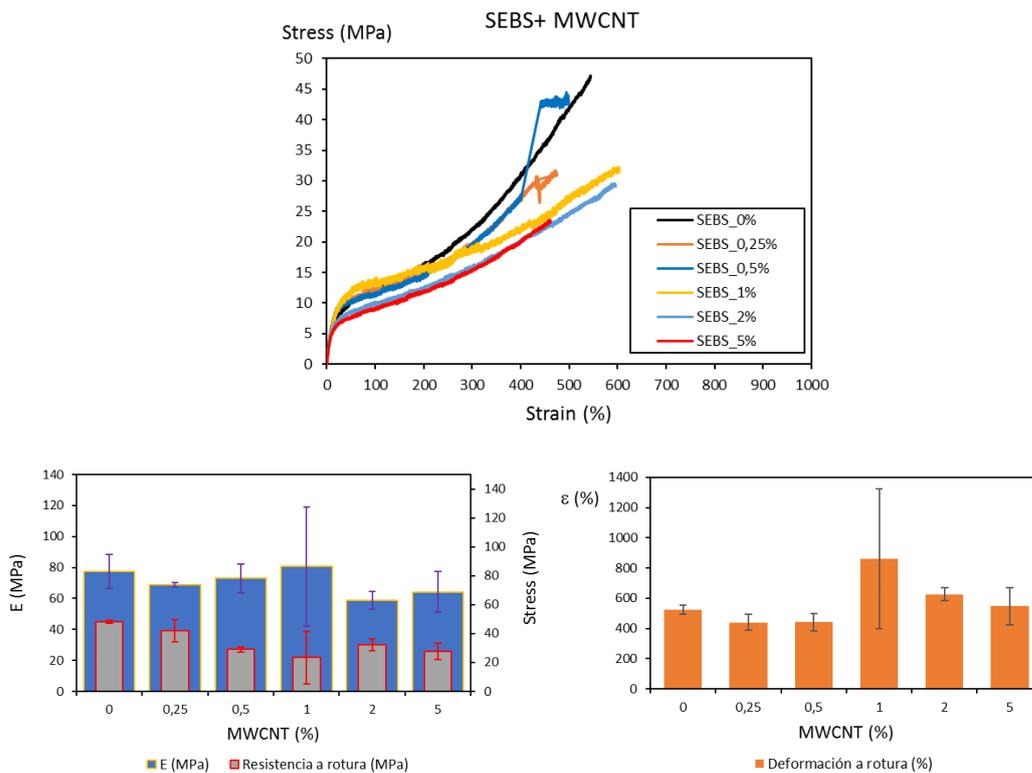


Figura 3.27.- SEBS: ejemplo de la evolución de las curvas tensión deformación y evolución de propiedades mecánicas para distintos % de MWCNT.

Entre los termoplásticos rígidos, el PC exhibió la mayor deformación máxima, alcanzando hasta $\approx 40\%$ en los composites de bajo contenido de CNT y el PLA mostró una mayor fragilidad ante la presencia de la carga.

En la Figura 3.28 se aprecian ejemplos de la evolución de la curva tensión deformación para algunas probetas de PC ante el incremento de la presencia de CNT en la matriz.

Inicialmente el módulo inicial (E) del PC es de 2.624 ± 200 MPa (similar al definido en la hoja técnica del M2405 de 2.400 MPa) e incrementa con el contenido de carga de CNT alcanzando 2.825 ± 102 MPa para un 5% de CNT. Este incremento del módulo se aprecia muy claramente en el material en un incremento de la rigidez a medida que se incrementa el % de carga de CNT. En la determinación del módulo elástico, el PC presenta un comportamiento lineal inicial hasta aproximadamente un 2% de la deformación, mostrando un comportamiento elástico[24][31]. Seguidamente se alcanza un máximo en la resistencia y se produce una fluencia en el material que puede mantener la tensión o disminuir rompiendo a tensiones más bajas.

Los compuestos de bajo contenido de CNT muestran un ligero aumento de la tensión en la ruptura para bajos contenidos de carga y el límite elástico aumenta al aumentar el contenido de carga. La influencia de la carga da mayor deformación en los contenidos más bajos y a mayor contenido en carga el porcentaje máximo de deformación tiende a disminuir de manera importante mientras que la resistencia a la rotura se mantiene en valores similares, pero el máximo de tensión alcanzado es mayor. En la Figura 3.28 se aprecia como el PC sin MWCNT presenta una gran fluencia que se reduce de modo importante a medida que se incrementa la presencia de carga.

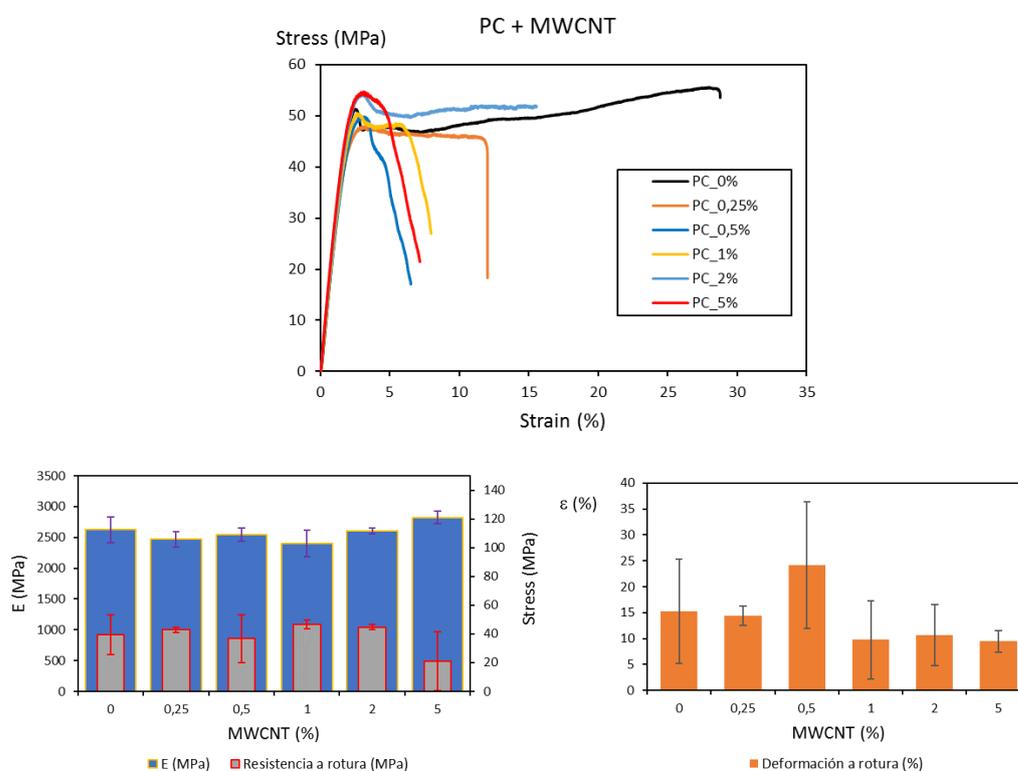


Figura 3.28.- PC: ejemplo de la evolución de las curvas tensión deformación y evolución de propiedades mecánicas para distintos % de MWCNT.

El PLA y sus composites en la Figura 3.29, exhiben un comportamiento similar a la inicial sin carga, siendo su rotura entre el 2 y el 3% de la deformación. La máxima tensión varía entre 50 - 75 MPa.

El módulo inicial del PLA es 3.683 ± 178 MPa, aproximadamente un 30% más alto que el del PC, pero disminuye con el aumento del contenido de carga hasta 2.668 ± 586 MPa para la muestra de PLA con un 6% de CNT.

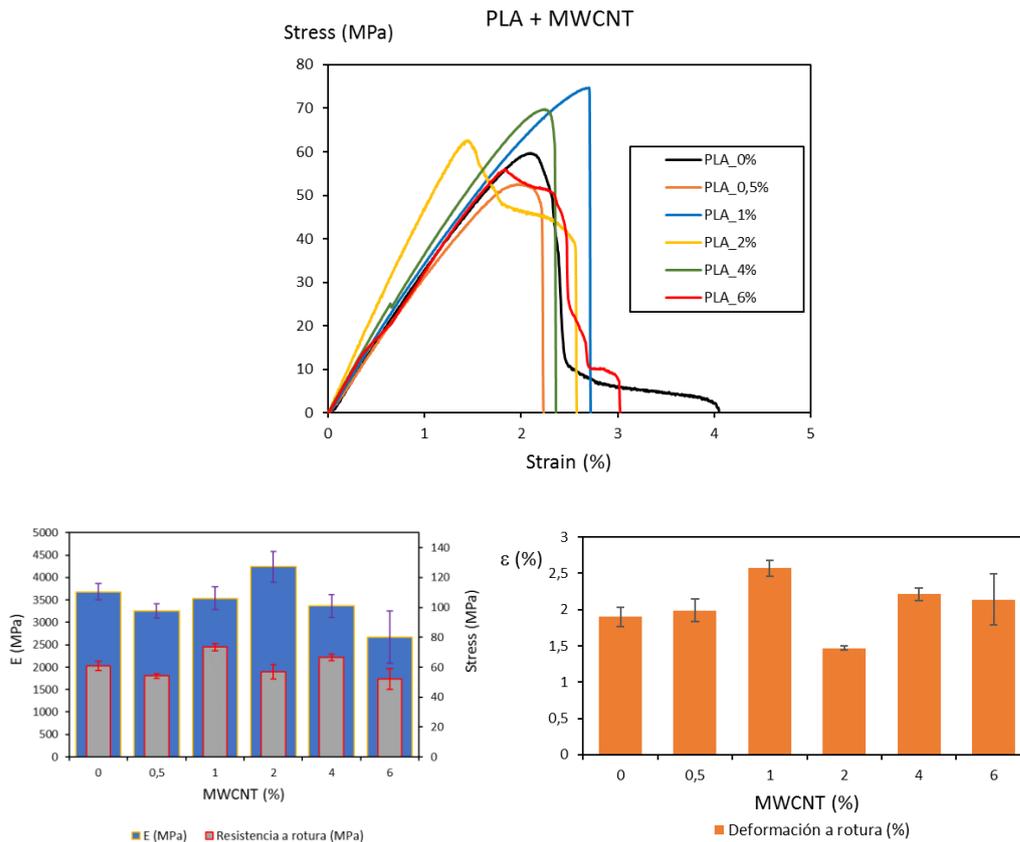


Figura 3.29.- PLA: ejemplo de la evolución de las curvas tensión deformación y evolución de propiedades mecánicas para distintos % de MWCNT.

La resistencia a rotura a tracción en el caso del PLA en lugar del punto de rotura final de la probeta se ha considera el de valor más alto de tensión, “*Ultimate Tensile Strength*” - UTS (MPa) debido a que la rotura no siempre es completa, sino que se produce de modo escalonado pudiendo presentar en algunos casos incluso cierta fluencia en el proceso de rotura del material a tracción.

En la Tabla 3.5 se recogen los datos completos de los valores medios y sus desviaciones estándares no solo de los valores de rotura máximos y módulos de elasticidad ya presentados y comentados anteriormente, sino también los valores máximos de tensión y % de deformación en la zona de inicio de la fluencia de cada polímero a medida que

se incrementa la presencia de carga. Lo cual permite tener un mayor conocimiento del comportamiento mecánico de cada uno de los materiales.

Tabla 3.5.- Valores mecánicos de las matrices en función del %MWCNT.

Matriz	% MWCNT	Módulo Elástico (MPa)	Tensión de Fluencia máxima		Rotura	
			Deformación (%)	Tensión (MPa)	Deformación (%)	Tensión (MPa)
PVDF (6010 DD)	0	2478 ± 101	1 ± 0,5	25 ± 5	7,22 ± 1,5	58,2 ± 5,2
	0,25	2263 ± 713	0,9 ± 0,2	18 ± 3	5,55 ± 1,86	46,31 ± 32,57
	0,5	2152 ± 8	2,49 ± 0,0007	52,58 ± 2,18	10,38 ± 0,003	89,11 ± 8,40
	1	1824 ± 50	1,49 ± 0,183	28,12 ± 4,33	7,45 ± 0,91	56,66 ± 23,79
	2	2216 ± 447	1,61 ± 0,23	33,61 ± 2,52	12,50 ± 7,40	71,33 ± 8,12
	5	1982 ± 156	1,37 ± 0,34	28,64 ± 6,56	9,11 ± 2,30	66,04 ± 9,84
TPU (2103 DD)	0	46,98 ± 1,15	8,5 ± 0,01	4,31 ± 0,23	355 ± 99	31,86 ± 9,03
	0,25	46,11 ± 1,50	15,0 ± 0,02	7,22 ± 0,25	440 ± 87	41,88 ± 8,52
	0,5	44,57 ± 4,55	12,3 ± 3,74	5,61 ± 2,33	492 ± 10	40,59 ± 5,52
	1	80,69 ± 38,49	6,6 ± 3,31	5,06 ± 1,16	860 ± 462	53,40 ± 18,30
	2	96,76 ± 17,04	6,8 ± 2,57	6,45 ± 3,76	373 ± 179	54,04 ± 1,23
	5	67,91 ± 5,99	5,3 ± 0,98	3,66 ± 0,69	429 ± 43	35,89 ± 2,07
SEBS (5110 DD)	0	77,41 ± 11,12	5,2 ± 0,30	3,95 ± 0,30	523 ± 29,84	48,07 ± 1,22
	0,25	68,77 ± 1,28	15,0 ± 0,79	4,69 ± 0,81	440 ± 52,50	41,88 ± 7,75
	0,5	72,94 ± 9,19	5,5 ± 0,73	3,94 ± 0,26	442 ± 58,64	29,07 ± 1,88
	1	80,69 ± 38,49	6,6 ± 3,31	5,06 ± 1,16	860 ± 462	53,40 ± 18,30
	2	58,69 ± 5,84	7,1 ± 1,61	4,05 ± 0,29	627 ± 44,36	32,39 ± 4,01
	5	64,17 ± 13,06	4,4 ± 0,97	2,82 ± 0,10	547 ± 121	27,59 ± 5,68
PC (M2405DD)	0	2623 ± 213	2,1 ± 4,98	46,2 ± 4,42	15,27 ± 10,11	39,38 ± 13,63
	0,25	2470 ± 123	2,3 ± 0,21	43,5 ± 1,59	14,42 ± 1,87	42,76 ± 1,79
	0,5	2544 ± 112	2,3 ± 0,05	50,00 ± 1,62	24,14 ± 12,26	36,71 ± 16,79
	1	2402 ± 212	2,5 ± 0,74	47,5 ± 4,82	9,74 ± 7,57	40,60 ± 3,21
	2	2605 ± 43,76	2,04 ± 0,19	46,4 ± 2,75	10,72 ± 5,91	44,76 ± 1,98
	5	2825 ± 102	2,15 ± 0,06	50,7 ± 2,35	9,48 ± 2,07	21,16 ± 20,42
PLA (3052 DD)	0	3683 ± 178	1,91 ± 0,13	60,40 ± 2,90	1,90 ± 0,130	60,73 ± 3,05 ⁽¹⁾
	0,5	3256 ± 157	1,89 ± 0,11	53,47 ± 1,14	1,99 ± 0,16	54,16 ± 1,48
	1	3539 ± 261	2,54 ± 0,14	72,98 ± 2,28	2,57 ± 0,11	73,65 ± 2,49
	2	4240 ± 339	1,42 ± 0,09	54,85 ± 4,33	1,47 ± 0,03	56,91 ± 4,71
	4	3365 ± 255	2,20 ± 0,08	66,40 ± 2,31	2,21 ± 0,09	66,49 ± 2,29
	6	2668 ± 586	2,05 ± 0,3	51,57 ± 7,18	2,14 ± 0,35	52,16 ± 7,11

(1) en el caso del PLA en lugar del punto de rotura, se ha considera el de valor más alto de tensión, *Ultimate Tensile Strength - UTS* (MPa).

3.3.7 Propiedades electromecánicas.

Los ensayos electromecánicos para determinar la piezorresistividad de las muestras se realizaron mediante:

- Ensayo a flexión a 4 puntos con un desplazamiento de puente de 0,1 a 4 mm y a una velocidad de ensayo de 2 mm/min. Las muestras de ensayo fueron muestras rectangulares de 10 × 20 mm x 30-70 μm de espesor, extraídas por corte de los films preparados por dispersión por disolución. Los electrodos se aplicaron con pintura de plata (AGG3790), con una longitud de 10 mm y 5 mm de ancho. Las

conexiones desde los electrodos hasta el multímetro se hicieron con cables de cobre. Las muestras para poder ser ensayadas se pegaron sobre una lámina rígida de PET de 100 x 20 x 1 mm con cinta de doble cara.

- Ensayos a presión, las muestras se colocaron entre dos discos (Figura 3.30) siendo el disco superior de un diámetro de 12,2 mm.

Para ambos métodos la evolución de la resistencia eléctrica de las muestras se midió utilizando un multímetro Agilent 34401A y una máquina de ensayos mecánicos Shimadzu AG-IS con una célula de carga de 500 N.

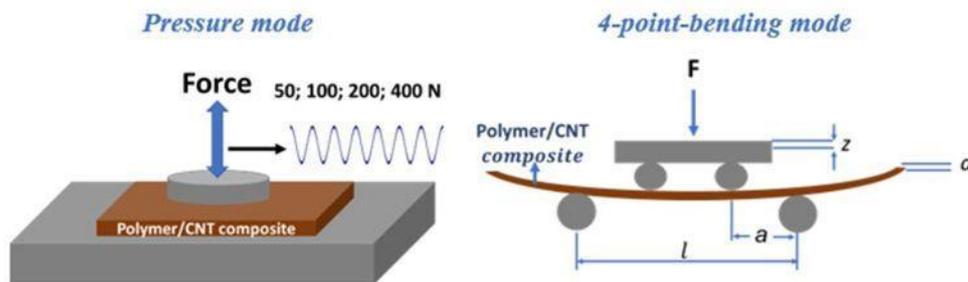


Figura 3.30.- Ensayos electromecánicos para determinar la piezorresistividad, a compresión de platos paralelos y a flexión a 4 puntos de apoyo.

El efecto piezorresistivo alcanzado por la variación de la resistividad del material como las geométricas, se cuantificaron para distintos polímeros con distintas concentraciones de carga mediante la determinación de los siguientes parámetros:

- La sensibilidad a la presión (P_s), ecuación (3.3).
- El factor de galga (GF), ecuación (3.4).

$$P_s = \frac{dR/R_0}{P} \quad (3.3)$$

$$GF = \frac{dR/R_0}{dl/l_0} = \frac{d\rho/\rho_0}{\varepsilon} + (1 + 2\nu) \quad (3.4)$$

$$\varepsilon = \frac{3dz}{5a^2} \quad (3.5)$$

donde:

P: presión aplicada a la muestra.

R: resistencia eléctrica.

ρ : resistividad eléctrica.

ε : deformación relativa viene dada por $dl/l_0 = \varepsilon$

ν : coeficiente de Poisson, 0,5 en el caso de elastómeros ideales como el TPU y el SEBS y 0,35 en el caso del PVDF[32].

La deformación de la muestra es calculada mediante la ecuación (3.5) donde:

d: espesor de la muestra.

z: desplazamiento del puente.

l: distancia entre los apoyos inferiores y es igual al triple de a

a: distancia entre el centro del apoyo superior y el centro del apoyo inferior (15 mm).

En la Figura 3.31 se presentan los resultados electromecánicos en el ensayo bajo compresión directa. Al presionar el material a lo largo del tiempo, se aprecia en la Figura 3.31A que el material registra una variación de resistencia a lo largo del tiempo y que la variación de la resistencia es mayor, cuanto mayor es la fuerza aplicada. Siendo la sensibilidad en el caso del ensayo a presión la correlación entre la variación de la resistencia y la presión se observa en la Figura 3.31B, que la sensibilidad a la presión de todos los compuestos disminuye al aumentar la presión aplicada.

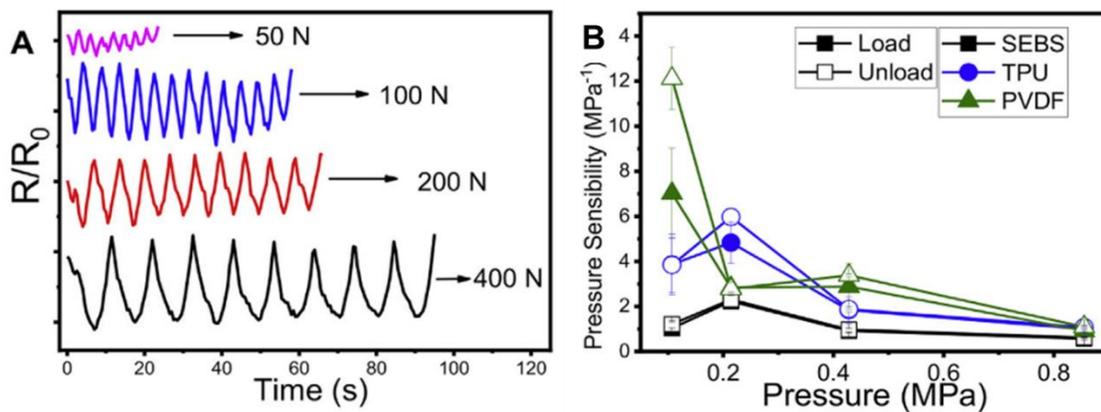


Figura 3.31.- Resultados electromecánicos a presión de los composites de SEBS, TPU y PVDF con 5% CNT, A) Variación ante varias fuerzas, B) Variación de la sensibilidad con la presión.

Los composites TPU y SEBS tienen P_s similares a presiones más grandes, pero los compuestos de TPU muestran una P_s más alta a las presiones iniciales, con sensibilidades entre 4 y 6 MPa^{-1} pero luego bajan a los valores del SEBS cuya sensibilidad cambia de 2,5 a 1 MPa^{-1} . Las matrices elastoméricas que contienen cargas de nanocarbonáceos tienden a mostrar sensibilidades de presión de algunos pocos MPa^{-1} a kPa^{-1} , dependiendo del contenido de carga y las características elásticas de la matriz polimérica.

El PVDF presenta los valores de sensibilidad más altos con una GF de entre 7 – 12 a muy baja presión, pero baja a los niveles de los elastómeros a medida que sube la presión.

El PVDF es un polímero fluorado que presenta buenas propiedades con alta estabilidad química, térmica y mecánica y presenta una buena respuesta piezorresistiva, como se demuestra en la Figura 3.31. Sin embargo, las propiedades piezoeléctricas de PVDF hacen que sea poco estudiado como sensor piezorresistivo.

En el ensayo a flexión a 4 puntos, (Figura 3.32) se presenta el resultado electromecánico a flexión de 4 apoyos. Se aprecia en Figura 3.32 A que a medida que se ensaya con mayor desplazamiento, mayor es la señal de variación de la resistencia eléctrica en el material.

Analizando el factor de galga en el modo de flexión (Figura 3.32 B), el FG del PVDF disminuye al aumentar la deformación de $GF \approx 2,8$ a $0,4$. La literatura informa de materiales composites nanocarbonáceos en PVDF, con sensibilidades que dependen de la relación de aspecto de la carga y donde GF varía entre $0,5 < GF < 10$. Una relación de aspecto mayor en la carga genera una sensibilidad mayor en los composites poliméricos[6].

En el caso de los elastómeros, en el modo de flexión de 4 puntos, el comportamiento piezorresistivo es similar para ambas matrices blandas (SEBS y TPU) y contrariamente al PVDF se incrementa ligeramente su sensibilidad con la deformación (Figura 3.32 B), de $GF \approx 1$ a $1,4$.

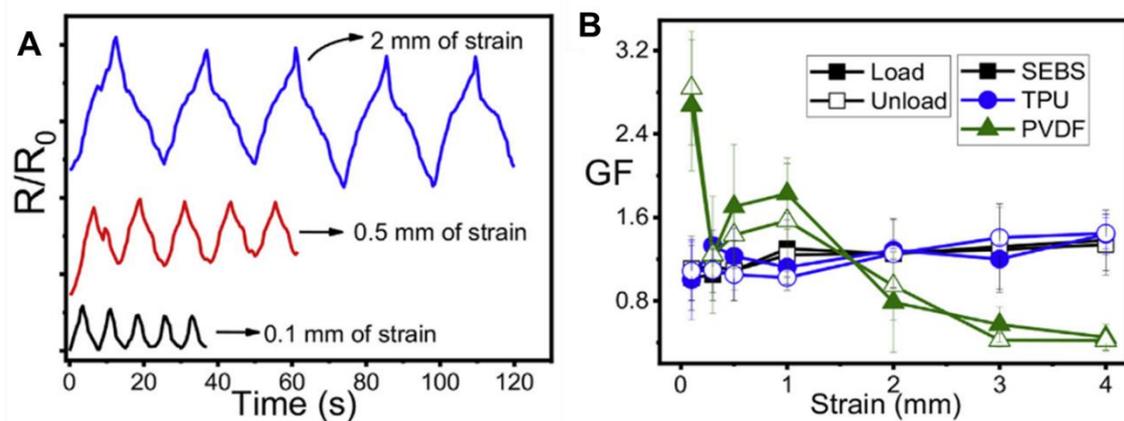


Figura 3.32.- Resultados electromecánicos de los composites de SEBS, TPU y PVDF con 5% CNT, A) resultados a flexión a distintos desplazamientos y B) Variación del FG a flexión.

El PVDF como matriz para composites piezorresistivos presenta una mejor respuesta para deformaciones más bajas, en la cual la deformación en la red de las nanocargas con la deformación aplicada es la más acusada de todas las matrices, pero para deformaciones más grandes, la red de CNT no sigue la deformación de la matriz debido a la falta de las interacciones adecuadas dentro de la matriz polimérica[6].

Los polímeros estirables, por otro lado, tienen un comportamiento mejorado para una deformación mayor, ya que la deformación de la red CNT (mejor humectabilidad de las cargas en los polímeros) con el polímero permite mantener una GF casi constante para deformaciones mayores[33]. Los sensores basados en polímeros elásticos que se encuentran en la literatura tienen un amplio rango de GF, desde 0,35 hasta algunos cientos[32] dependiendo de las matrices flexibles y las cargas, aunque la mayoría de los materiales utilizados para aplicaciones muestran un factor de galga en el rango obtenido en el presente trabajo.

En el caso de los compuestos de PC y PLA en el ensayo de flexión a 4 puntos para varias deformaciones y velocidades de ensayo, demostraron también propiedades piezorresistivas, al presentar alrededor y por encima del umbral de percolación un comportamiento lineal entre la deformación mecánica de carga y descarga y la variación de la resistencia eléctrica, como se observa en la Figura 3.33 A y B.

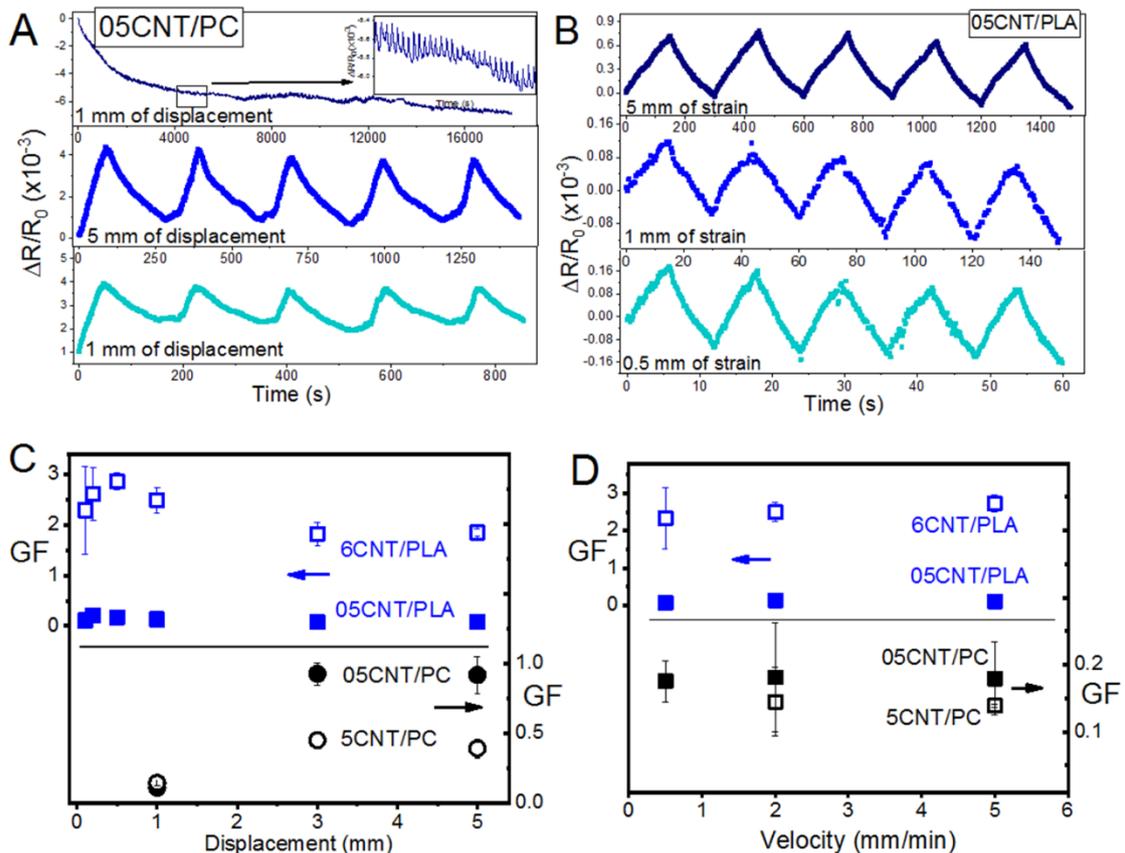


Figura 3.33.- Respuesta piezorresistiva de los compuestos de A) CNT/PC 0.5%. B) CNT/PLA 0.5%. C) FG en función del desplazamiento. D) FG en función de la velocidad.

En el caso del PLA con 0,5% de CNT, la variación máxima de resistencia eléctrica tiende a disminuir ligeramente a medida que se realizan los ciclos (Figura 3.33 B), pero manteniendo la misma amplitud, lo que denota un cambio de la red 3D conductora con

el número de ciclos. La sensibilidad piezorresistiva en función de la deformación y la velocidad (Figura 3.33C y D) es mayor para los compuestos de PLA que para el PC, principalmente en el caso de los desplazamientos a flexión más bajos. Por lo tanto, los compuestos de PLA permiten una alta sensibilidad piezorresistiva a valores de desplazamiento bajo entre 0,1 mm y 5 mm. El PLA muestra un comportamiento mayor en sensibilidad (Figura 3.33C), para el 6% de CNT/PLA, presentando los mayores valores de GF, del orden de $2 < GF < 3$ a bajos desplazamientos. Siendo el rendimiento piezorresistivo a 1 mm de flexión, aplicando diferentes velocidades (0,5, 2 y 5 mm/min) independiente, no varía su FG, (Figura 3.33D). Por el contrario, los compuestos de PC solo muestran sensibilidad piezorresistiva a niveles de desplazamiento mayores, de 1 a 5 mm en las condiciones a flexión de 4 puntos. La sensibilidad piezorresistiva para los compuestos de PC (Figura 3.33C y D):

- para 0,5% de CNT/PC está entre $0,1 < GF < 1$
- para 5% de CNT/PC entre $0,1 < GF < 0,4$

Aumentando su sensibilidad al aumentar el desplazamiento en la flexión de 4 puntos. La respuesta piezorresistiva de los compuestos de PC solo depende, por lo tanto, del factor geométrico $(1 + 2\nu)$ de la ecuación (1.12). Es interesante observar que el PC cumple estas características piezorresistivas incluso con bajo contenido de carga, como al 0,5% en peso de CNT. A lo largo del tiempo, el PC con 0,5% de CNT tras 300 ciclos, presenta inicialmente una disminución de la resistencia eléctrica para los 40-50 ciclos iniciales y tiende después a estabilizarse, (Figura 3.34). En el caso del PLA su evolución a lo largo del tiempo durante los 300 ciclos es más variable.

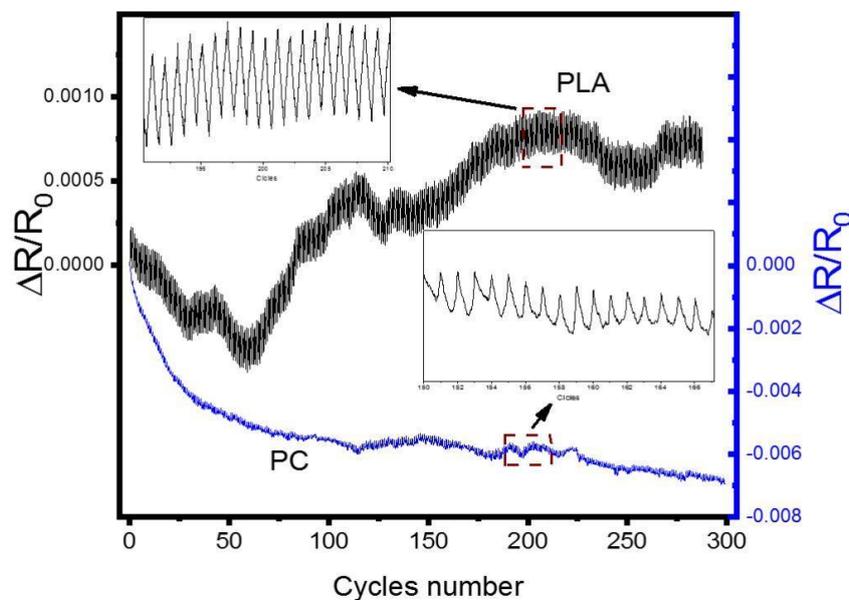


Figura 3.34.- Variación de la resistencia eléctrica del PC y PLA a 0,5% de CNT a lo largo de 300 ciclos de carga y descarga

El comportamiento piezorresistivo obtenido en función del contenido de CNT, ha sido muy similar para los distintos materiales de base polimérica diferentes. Sin embargo, como era de esperar la sensibilidad es mayor cerca del umbral de percolación [16] [34] [32]. Por otro lado, para deformaciones más grandes, la linealidad entre la tensión mecánica y la resistencia eléctrica a concentraciones de carga más altas es mayor en comparación con los compuestos cerca del umbral [16][35] y por lo tanto, en el caso de aplicaciones con grandes deformaciones es más adecuado seleccionar concentraciones de carga por encima del umbral de percolación.

3.4 Conclusiones

Tras las pruebas realizadas con el objetivo de conocer la influencia de la matriz polimérica en las propiedades piezorresistivas del material, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Se han observado por SEM unas buenas dispersiones para las distintas matrices.
 - El método de disolución presentó buenas dispersiones de los CNT para todas las matrices, no habiendo diferencias entre fases incluso en los copolímeros como el SEBS.
 - Tampoco se apreciaron diferencias significativas, entre las dispersiones directas (DD) a partir de la nanocarga en polvo y las dispersiones a partir de un concentrado previo (D), lo que favorece su empleo en un entorno industrial al permitir asegurar de un modo más fácil las condiciones de seguridad e higiene en el proceso de dispersión.
- De las observaciones por espectroscopía de infrarrojos, se deduce para todas las matrices que no se ha producido interacción química entre las distintas matrices poliméricas y los nanotubos de carbono. En todos los casos los espectros de FTIR son similares al comparar los espectros de las matrices sin y con carga en todos los porcentajes de MWCNT.
- Los análisis térmicos por TGA y DSC concluyen que la presencia de lo CNT en general modifica la tendencia o el grado de cristalización de las matrices susceptibles de hacerlo, lo cual modifica su comportamiento. No altera la estabilidad térmica de las matrices salvo en el caso del PVDF que la disminuye bajando el inicio de la temperatura de degradación y por el contrario en el caso del PC la incrementa.

- El PVDF tiende a cristalizar y presenta un pico de fusión a la temperatura de fusión de 171 °C, la cual no se ve afectada por la carga, pero si la de cristalización que aumenta de 140 – 146 °C para un 5% de CNT. También ante la presencia de un 5% de nanotubos de carbono se inicia antes su degradación térmica, disminuyendo su temperatura máxima de descomposición térmica de 468 °C a 418 °C.
- El TPU con 5% MWCNT presenta la misma Tg y Tm que sin carga, 39 °C y 155° C respectivamente y no le afecta a su estabilidad térmica, con una temperatura de degradación máxima a 350 °C. Pero la presencia de los nanotubos reduce la entalpía de fusión ante la presencia de los nanotubos, e impiden la formación de cristales entre los segmentos duros por lo que la muestra es prácticamente amorfa y ya no se observa pico de cristalización durante el enfriamiento a partir del 1% de presencia de CNT.
- El SEBS es el elastómero más estable y no le afecta la presencia de los CNT. Presenta una degradación térmica máxima a 450 °C. Presenta temperaturas de transición de la parte blanda (etileno/butileno) a -50 °C y la fase dura (estireno) sobre los 80-100 °C. A medida que hay más presencia de MWCNT, la Tg de la fase blanda se va suavizando, pero se mantiene en esos valores iniciales y desaparece el pico de fusión de los cristales a 35 °C, pero se mantiene invariable un pico de cristalización ante la presencia de los MWCNT entorno a los 6 °C.
- El PLA presenta una estabilidad térmica invariable ante la presencia de los CNT con una temperatura de degradación máxima a 364 °C. Tampoco le afecta la presencia de distintos porcentajes de CNT al menos hasta el 5% a su Tg (63 °C) y Tm (150 °C), pero si afecta a su tendencia a cristalizar en frío en torno a 128 °C.
- El PC es amorfo y solo presenta una temperatura de transición vítrea a los 148 °C que se mantiene invariable ante la presencia de los CNT. Pero incrementa su estabilidad térmica subiendo su temperatura de degradación máxima desde los 400 °C a los 500 °C cuando se le incrementa la presencia de carga de 0 a 5% de CNT.
- A partir de las matrices seleccionadas con la dispersión de los CNT se han obtenido nuevos composites con capacidad de conductividad eléctrica para poder dar lugar a materiales piezorresistivos.
 - Las matrices de PVDF y PLA son las que disponen del umbral de percolación más bajo (alrededor de 0.5% en peso), pero mantiene el PLA valores mayores a concentraciones más altas. Le sigue entorno al 1% el TPU y el PC y el SEBS alrededor del 2% en peso.

- Los composites de PLA es el que presenta mayor conductividad de 10 S/m con un 5% de MWCNT. Dos órdenes de magnitud superior al PVDF.
- Las diferencias en la conductividad se atribuyen a las diferentes composiciones de los polímeros (conductividad iónica más alta en el caso del PVDF) así como a las características morfológicas del polímero, que lleva a diferentes distribuciones topológicas de las cargas. En el caso del PLA con el valor de $t = 1,7$ demuestra que la dimensionalidad del sistema está formada por una red 3D.
- En cuanto a las propiedades mecánicas se observa, en general, que el contenido de nanotubos hasta un 5% en peso tiene una mayor influencia en los polímeros más rígidos como el PVDF, PC y PLA y menor en los elastómeros que son altamente estirables, TPU y SEBS. En general se tiende a mantener la resistencia a la tracción excepto en el caso del SEBS que la disminuye y la presencia de una cierta cantidad de MWCNT no parece tener influencia sobre el alargamiento en la rotura.
 - El PLA es más rígido y frágil que el PC y el PVDF, presentando un módulo elástico inicial mayor (> 3 GPa) y unas resistencias similares a las del PVDF, pero con la adición de los MWCNT el módulo tiende a disminuir.
 - El PC por el contrario al PLA su módulo tiende a incrementar con el % de CNT y exhibió la mayor deformación máxima de los polímeros rígidos, alcanzando hasta $\approx 40\%$ en los composites de bajo contenido de CNT. Pero al incrementar el contenido de MWCNT la deformación disminuye.
 - Para el PVDF, en general la adición de MWCNT incrementan la resistencia y tiende a bajar el módulo y se mantiene la deformación máxima del polímero. El PVDF sin carga presenta una deformación máxima del 7,3% y un módulo elástico inicial de 2.478 MPa. En los compuestos formulados con MWCNT, se alcanzó una elongación máxima para los compuestos con 2% en peso de MWCNT (12,5% de deformación) y la resistencia a la tracción también aumenta obteniéndose el máximo a 70 MPa para el 2% de CNT.
 - El SEBS sin carga presenta la deformación más alta de las matrices con valores del 544% de deformación y llega a aumentar en composites con mayor contenido de carga (hasta un máximo de un 800% para un 1% en peso). La resistencia a la tracción inicial es de 48 MPa y con la adición de los MWCNT disminuye a 28 MPa. Al parecer los MWCNT no muestran un efecto de refuerzo mecánico en el SEBS.
 - En el caso del TPU, su deformación máxima inicial está cerca del 410% y la adición de MWCNT genera en algunos casos (2%) un aumento. La resistencia a la tracción inicial de 31,86 MPa aumenta hasta 54 MPa de tensión máxima para el 2% en peso de MWCNT. El módulo inicial aumenta

- al aumentar el contenido de MWCNT al 2% en peso y disminuye ligeramente para muestras con mayor contenido de MWCNT.
- Se aprecia una mejoría de propiedades mecánicas con la adición de los MWCNT en el caso del PVDF y el TPU, que por otra parte son los que, en las propiedades térmicas, se observó un cambio en su tendencia a cristalizar.
 - Finalmente, medidas las propiedades electromecánicas, se observa que:
 - El comportamiento piezorresistivo obtenido en función del contenido de CNT, ha sido muy similar para los distintos materiales de base polimérica diferentes.
 - La sensibilidad es mayor cerca del umbral de percolación, pero en este caso para deformaciones más grandes, la linealidad entre la tensión mecánica y la resistencia eléctrica a concentraciones de carga más altas es mayor en comparación con los compuestos cerca del umbral y, por lo tanto, en el caso de aplicaciones con grandes deformaciones es más adecuado seleccionar concentraciones de carga por encima del umbral de percolación.
 - El FG del PVDF disminuye al aumentar la deformación de $GF \approx 2,8$ a $0,4$ a 4 mm de flexión. En el caso de los elastómeros, en el modo de flexión de 4 puntos, el comportamiento piezorresistivo es similar para ambas matrices blandas (SEBS y TPU) y por el contrario al PVDF se incrementa su sensibilidad con el desplazamiento, aumentando ligeramente la sensibilidad al aumentar la deformación de $GF \approx 1$ a $1,4$ (desde $0,1$ a 4 mm).
 - El PVDF presenta una mejor respuesta para deformaciones más bajas, en la cual la deformación en la red de las nanocargas con la deformación aplicada es la más grande.
 - El TPU y el SEBS presentan mejor comportamiento para deformaciones mayores, ya que permite mantener una GF casi constante para deformaciones mayores.
 - La respuesta piezorresistiva de los polímeros de PC y PLA cerca del umbral de percolación presenta un factor de galga para el PC entre $0,1 < GF < 1$ y para el compuesto de PLA entre $2 < FG < 3$.
 - La sensibilidad piezorresistiva en función de la deformación y la velocidad es mayor para los compuestos de PLA que para el PC. Por lo tanto, los compuestos de PLA permiten una alta sensibilidad piezorresistiva a valores de desplazamiento bajo entre $0,1$ mm y 5 mm. La respuesta piezorresistiva de los compuestos de PC solo depende, del factor geométrico.
 - El PC cumple estas características piezorresistivas incluso con bajo contenido de carga, como al 0,5% en peso de CNT.
 - Se demuestra así que los compuestos desarrollados se pueden utilizar como sensores para aplicaciones de detección de deformaciones.

3.5 Referencias

- [1] J. R. Dios, C. Garcia-Astrain, S. Gonçalves, P. Costa, and S. Lanceros-Méndez, “Piezoresistive performance of polymer-based materials as a function of the matrix and nanofiller content to walking detection application,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 181, no. Mayo 2019, p. 107678, 2019.
- [2] J. R. Dios *et al.*, “Functional Piezoresistive Polymer-Composites Based on Polycarbonate and Polylactic Acid for Deformation Sensing Applications,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 2000379, pp. 1–12, 2020.
- [3] Plataforma Tecnológica Ferroviaria Española, “Materiales Avanzados para el sector Ferroviario,” p. 368, 2020.
- [4] T. Yang, D. Xie, Z. Li, and H. Zhu, “Recent advances in wearable tactile sensors: Materials, sensing mechanisms, and device performance,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 115, pp. 1–37, 2017.
- [5] J. Shintake, V. Cacucciolo, D. Floreano, and H. Shea, “Soft Robotic Grippers,” *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 29, 2018.
- [6] J. Nunes-Pereira *et al.*, “High-performance graphene-based carbon nanofiller/polymer composites for piezoresistive sensor applications,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 153, pp. 241–252, 2017.
- [7] P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, and J. K. Kim, “Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 10, pp. 1345–1367, 2010.
- [8] O. Kanoun *et al.*, “Flexible carbon nanotube films for high performance strain sensors,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 14, no. 6, pp. 10042–10071, 2014.
- [9] L. Arboleda, A. Ares, M. J. Abad, A. Ferreira, P. Costa, and S. Lanceros-Mendez, “Piezoresistive response of carbon nanotubes-polyamides composites processed by extrusion,” *J. Polym. Res.*, vol. 20, no. 12, 2013.
- [10] J. Oliveira, V. Correia, H. Castro, P. Martins, and S. Lanceros-Mendez, “Polymer-based smart materials by printing technologies: Improving application and integration,” *Addit. Manuf.*, vol. 21, no. March, pp. 269–283, 2018.
- [11] L. Yang *et al.*, “Effects of carbon nanotube on the thermal, mechanical, and electrical properties of PLA/CNT printed parts in the FDM process,” *Synth. Met.*, vol. 253, no. December 2018, pp. 122–130, 2019.
- [12] S. Dul, A. Pegoretti, and L. Fambri, “Fused Filament Fabrication of Piezoresistive Carbon Nanotubes Nanocomposites for Strain Monitoring,” *Front. Mater.*, vol. 7, no. February, pp. 1–13, 2020.
- [13] W. Chen, F. Meng, R. Cheng, C. Deng, J. Feijen, and Z. Zhong, “Advanced drug

- and gene delivery systems based on functional biodegradable polycarbonates and copolymers,” *J. Control. Release*, vol. 190, pp. 398–414, 2014.
- [14] A. Ahmed, N. Asija, H. Chauhan, Kartikeya, and N. Bhatnagar, “Study of Polycarbonate Based Nano-composites at High Strain Rate Impact,” *Procedia Struct. Integr.*, vol. 14, no. 2018, pp. 507–513, 2019.
- [15] A. L. De la Colina Martínez, G. Martínez Barrera, C. E. Barrera Díaz, L. I. Ávila Córdoba, F. Ureña Núñez, and D. J. Delgado Hernández, “Recycled polycarbonate from electronic waste and its use in concrete: Effect of irradiation,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 201, pp. 778–785, 2019.
- [16] S. L.-M. Bruna F. Goncalves, Pedro Costa, Juliana Oliveira, Sylvie Ribeiro, Vitor Correia, Gabriela Botelho, “Green solvent approach for printable large deformation thermoplastic elastomer based piezoresistive sensors and their suitability for biomedical applications,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 54, no. 20, pp. 2092–2103, 2016.
- [17] J. G. Rocha *et al.*, “The effect of fibre concentration on the α to β -phase transformation, degree of crystallinity and electrical properties of vapour grown carbon nanofibre/poly(vinylidene fluoride) composites,” *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 11, pp. 2590–2599, 2009.
- [18] H. Liu *et al.*, “Lightweight conductive graphene/thermoplastic polyurethane foams with ultrahigh compressibility for piezoresistive sensing,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 1, pp. 73–83, 2017.
- [19] B. Shen, W. Zhai, M. Tao, D. Lu, and W. Zheng, “Enhanced interfacial interaction between polycarbonate and thermally reduced graphene induced by melt blending,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 86, pp. 109–116, 2013.
- [20] A. M. Parshin, V. A. Gunyakov, V. Y. Zyryanov, and V. F. Shabanov, “Domain structures in nematic liquid crystals on a polycarbonate surface,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 14, no. 8, pp. 16303–16320, 2013.
- [21] B. W. Chieng, N. A. Ibrahim, W. M. Z. W. Yunus, and M. Z. Hussein, “Poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol) polymer nanocomposites: Effects of graphene nanoplatelets,” *Polymers (Basel)*, vol. 6, no. 1, pp. 93–104, 2014.
- [22] J. P. Mofokeng, A. S. Luyt, T. Tábi, and J. Kovács, “Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices,” *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 25, no. 8, pp. 927–948, 2012.
- [23] S. K. Singh, P. Anthony, and A. Chowdhury, “High molecular weight poly(lactic acid) synthesized with apposite catalytic combination and longer time,” *Orient. J. Chem.*, vol. 34, no. 4, pp. 1984–1990, 2018.
- [24] E. Lago, P. S. Toth, G. Pugliese, V. Pellegrini, and F. Bonaccorso, “Solution blending preparation of polycarbonate/graphene composite: Boosting the mechanical and electrical properties,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 100, pp. 97931–97940, 2016.

- [25] C. A. Sierra, C. Galán, J. G. Fatou, M. D. Parellada, and J. A. Barrio, “Thermal and mechanical properties of poly-(styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene) triblock copolymers,” *Polymer (Guildf)*, vol. 38, no. 17, pp. 4325–4335, 1997.
- [26] 4 Kyeongseok Oh Duck Kun Hwang, 1 Heon Sang Lee, 2 Hyun Jong Kim, 3 Yong Gun Shul, “Crystallization of Polycarbonate in Solvent/Nonsolvent System and Its Application to High-Density Polyethylene Composite as a Filler,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 1894, 2014.
- [27] R. C. Nonato, L. H. I. Mei, B. C. Bonse, E. F. Chinaglia, and A. R. Morales, “Nanocomposites of PLA containing ZnO nanofibers made by solvent cast 3D printing: Production and characterization,” *Eur. Polym. J.*, vol. 114, no. November 2018, pp. 271–278, 2019.
- [28] G. Deutscher, *Percolation, Localization, and Superconductivity*. Springer US, 1984.
- [29] C. Bessagnet, E. Dantras, G. Michon, M. Chevalier, L. Laffont, and C. Lacabanne, “Electrical behavior of a graphene/PEKK and carbon black/PEKK nanocomposites in the vicinity of the percolation threshold,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 512, no. February, pp. 1–6, 2019.
- [30] W. Bauhofer, J. Z. Kovacs, and J. Z. Bauhofer, W.; Kovacs, “A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 10, pp. 1486–1498, 2009.
- [31] S. Abbasi, P. J. Carreau, and A. Derdouri, “Flow induced orientation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate nanocomposites: Rheology, conductivity and mechanical properties,” *Polymer (Guildf)*, vol. 51, no. 4, pp. 922–935, 2010.
- [32] A. Ferreira, M. T. Martínez, A. Ansón-Casaos, L. E. Gómez-Pineda, F. Vaz, and S. Lanceros-Mendez, “Relationship between electromechanical response and percolation threshold in carbon nanotube/poly(vinylidene fluoride) composites,” *Carbon N. Y.*, vol. 61, no. April, pp. 568–576, 2013.
- [33] P. Costa, C. Silvia, J. C. Viana, and S. Lanceros Mendez, “Extruded thermoplastic elastomers styrene-butadiene-styrene/carbon nanotubes composites for strain sensor applications,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 57, pp. 242–249, 2014.
- [34] P. Costa, S. Ribeiro, G. Botelho, A. V. Machado, and S. Lanceros Mendez, “Effect of butadiene/styrene ratio, block structure and carbon nanotube content on the mechanical and electrical properties of thermoplastic elastomers after UV ageing,” *Polym. Test.*, vol. 42, pp. 225–233, 2015.
- [35] P. Costa, J. Silva, V. Sencadas, R. Simoes, J. C. Viana, and S. Lanceros-Méndez, “Mechanical, electrical and electro-mechanical properties of thermoplastic elastomer styrene-butadiene-styrene/multiwall carbon nanotubes composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 3, pp. 1172–1179, 2013.

CAPÍTULO 4. Efecto del tipo de carga en la piezorresistividad.

La naturaleza de la carga conductora dispersada en la matriz polimérica es uno de los factores más influyentes en las propiedades piezorresistivas de un composite. Los polímeros conductores extrínsecos se pueden formular a partir de distintas cargas, tanto metálicas como de base carbono. En los últimos años se han estudiado y mejorado las distintas cargas en base carbono orientadas a lograr altos efectos en las propiedades de las matrices a bajos niveles de percolación. Por ello, en el presente capítulo manteniendo la matriz polimérica fija de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), para todos los análisis y aplicando el proceso de disolución, se estudia cómo afectan las cargas de base carbono como los nanotubos de carbono (MWCNT), las nanofibras de carbono (CNF) y el grafeno (G) a las propiedades del material.

El contenido y resultados presentados en este capítulo han sido publicados en modo abierto “*Open Access*”, en *Materials* en abril 2019, 12, 1405; DOI:10.3390/ma12091405[1].

4.1 Introducción

El interés por los polímeros funcionales y sus composites va en aumento debido a su bajo coste, fácil procesado, bajo peso y, particularmente, por su versatilidad en propiedades en base a la gran cantidad de combinaciones de matrices y cargas que abren un amplio abanico de funcionalidades y aplicaciones en todos los sectores.

Las nanocargas, más allá de su habitual función de refuerzo mecánico, pueden proporcionar o modificar propiedades específicas del polímero. Debido a su geometría y tendencia a generar aglomerados, para dispersar adecuadamente las nanocargas se requieren procesos de fabricación muy controlados para obtener compuestos con propiedades homogéneas y uniformes[2]. Dada la importancia de la dispersión en las propiedades mecánicas, eléctricas o térmicas de los compuestos, estas propiedades están estrechamente relacionadas con el método de procesamiento. A priori es conocido que los procesos en disolución permiten una dispersión de las cargas más homogénea y menor posibilidad de generar aglomerados que en el caso de dispersión por fundido como es la extrusión[3][4].

Las características dimensionales de los nanomateriales de carbono, como el área de superficie de grafeno (G)[5], o la gran relación de aspecto y las propiedades mecánicas de las nanofibras de carbono (CNF)[6], o las propiedades eléctricas y mecánicas de los nanotubos de carbono (CNT) [7][8], hacen que estos nanomateriales sean interesantes para su uso en el desarrollo de materiales compuestos multifuncionales y especialmente como sensores. Además del refuerzo mecánico[9], las nanocargas de base carbono con propiedades eléctricas personalizadas se pueden utilizar para desarrollar sensores en base a compuestos piezorresistivos para la detección de fuerza y deformación[10]. El grafeno es un material de pocos nanómetros bidimensional con excelente conductividad eléctrica, fuertes propiedades mecánicas y eléctricas[11]. Del mismo modo, el CNF con su alta relación de aspecto permiten también la detección de esfuerzos mecánicos y llevar a cabo servicios de monitorización estructural (SHM) en productos, instalaciones e infraestructuras. Los nanotubos de carbono CNT con estructura tubular, con paredes de una o varias láminas enrolladas sobre sí mismas, también muestran excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y químicas y es la carga de base carbono más estudiada y más aplicada con todo tipo de polímeros[2]. El bajo umbral de percolación que permiten los compuestos basados en polímeros con nanocargas en base carbono incrementa su aplicabilidad, mientras que las principales propiedades mecánicas de las matrices de polímeros pueden permanecer poco alteradas para los bajos contenidos de carga. Por lo tanto, CNF, CNT y grafeno son materiales muy apropiados para el diseño y desarrollo de compuestos poliméricos multifuncionales, orientados al desarrollo de dispositivos.

Entre las diferentes familias de polímeros termoplásticos, los elastómeros termoplásticos (TPE) son muy interesantes por su mayor deformación, facilidad de recuperación, bajo coste y facilidad de procesado mediante las técnicas industriales de recubrimiento, extrusión e inyección. Los TPE combinan las propiedades mecánicas de los elastómeros con la estabilidad química y la procesabilidad de los termoplásticos, sin la necesidad del proceso de vulcanización[5]. Lo cual hace que estos materiales sean apropiados para aplicaciones táctiles en robótica, como piel y músculos artificiales, sensores de presión de alta deformación, sensores para SHM y dispositivos biomédicos[12]. Los copolímeros tribloque como el estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) muestran propiedades excepcionales, apuntando a una variedad de aplicaciones, como sensores y actuadores[5], biomateriales para piel y manos artificiales[13], o sensores imprimibles[10].

El copolímero SEBS está compuesto de dominios blandos (etileno-butileno) y duros (estireno). Por lo general, las nanocargas de base carbono dispersas en matrices de TPE tienden a distribuirse de modo similar dentro de los distintos dominios poliméricos de estireno y etileno / butileno, por lo que las nanocargas no tienden a influir en la microestructura del copolímero de bloques del SEBS[14].

Por otra parte, los tratamientos térmicos de las matrices de TPE pueden modificar su nanoestructura y microestructura, así como sus propiedades térmicas y mecánicas[15]. El postratamiento térmico del composite puede promover cambios estructurales en las cadenas del SEBS, fomentar la separación de micro fases y presentar una reestructuración de los segmentos de estireno[14].

El objetivo principal de este capítulo ha sido evaluar de modo comparativo en las mismas condiciones de matriz y proceso, los efectos de las diferentes nanocargas de base carbono en las propiedades de la matriz de SEBS procesada por dispersión en disolución como ya se realizó en el Capítulo 3. Analizar sus propiedades térmicas, mecánicas, eléctricas y piezorresistivas en función del tipo de nanocarga empleada y su porcentaje de presencia en el composite. Además, dado que los postratamientos térmicos pueden promover cambios en la estructura del copolímero y en el reparto de la carga en las distintas fases, se realizó un tratamiento térmico para evaluar las posibles modificaciones de las características del composite y su posible efecto en las propiedades mecánicas y piezorresistivas en el material tras su tratamiento.

A continuación, se presenta la metodología aplicada para dispersar los distintos nanomateriales en SEBS y los resultados tras su caracterización.

4.2 Preparación de composites

4.2.1 Dispersión líquida

Como matriz polimérica se emplea el mismo SEBS del capítulo anterior, de Dynasol Elastomers (Madrid, España) con referencia Calprene H6110 con una relación de etileno-butileno/estireno, 70/30.

Las nanocargas de base carbono seleccionadas han sido:

- Nanotubos de carbono (CNT), los mismos que se aplicaron en el Capítulo 3 para las pruebas previas de variación de la matriz. MWCNT (NC 7000) de Nanocyl (Bélgica).
- Nanofibras de carbono (CNF), del Grupo Antolín (Burgos, España) con referencia GANF4.
- Grafeno (G) en forma de nano plaquetas (*nanoplatelets*) de GRAFEN (Ankara, TURQUÍA) de referencia Grafen iGP2.

En todos los casos al mantener la matriz constante, el disolvente aplicado para dispersar las cargas y disolver el polímero ha sido el ciclopentil metil éter (CPME), suministrado por Carlo Erba (Milán, Italia). Los diferentes pasos para la preparación de películas de nanocompuestos en base SEBS por dispersión en disolución presentado en la Figura 4.1, es el mismo comentado que el comentado en el Capítulo 2.

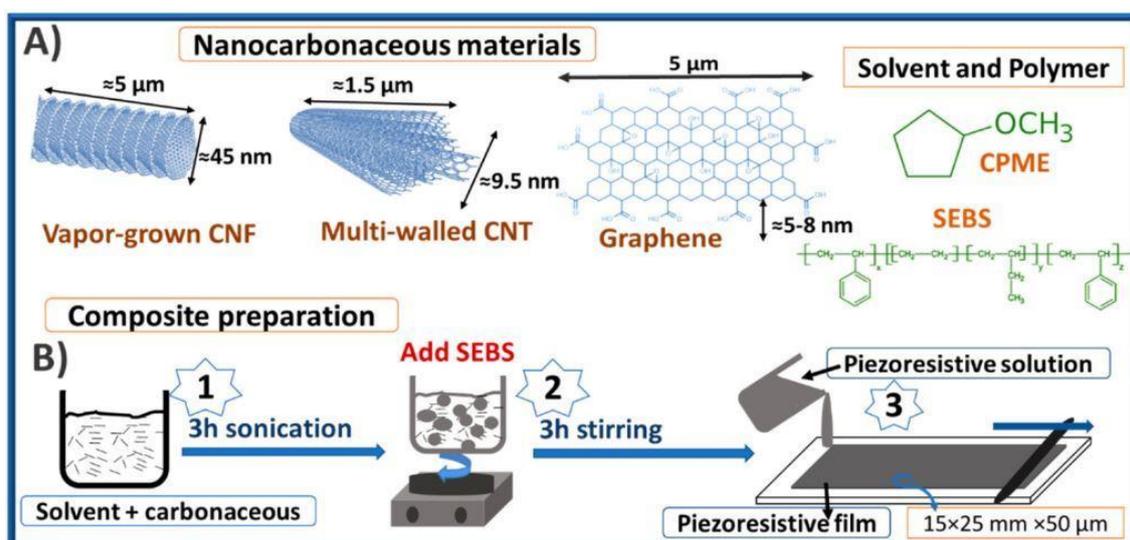


Figura 4.1.- Preparación de films de SEBS con MWCNT, CNF y G por dispersión en disolución

Tras la preparación de los compuestos para cada una de las tres nanocargas de base carbono, se codificaron las muestras como se indica en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1.- Codificación de las formulaciones con distintas cargas y wt%

Contenido de carga (wt. %)	Código de muestras según wt% de MWCNT		
	MWCNT/SEBS	CNF/SEBS	G/SEBS
0	SEBS	SEBS	SEBS
0.25	0,25 CNT/SEBS	0,25 CNF/SEBS	0,25 G/SEBS
0.5	0,5 CNT/SEBS	0,5 CNF/SEBS	0,5 G/SEBS
1	1 CNT/SEBS	1 CNF/SEBS	1 G/SEBS
2	2 CNT/SEBS	2 CNF/SEBS	2 G/SEBS
5	5 CNT/SEBS	5 CNF/SEBS	5 G/SEBS

4.3 Caracterización de los composites

4.3.1 Caracterización morfológica

Se empleó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Hitachi S-4800 (FE-SEM) a un voltaje de aceleración de 10 kV para evaluar la morfología de las muestras con diferentes nanocargas y contenidos en la matriz SEBS.

El análisis morfológico fue realizado en las muestras de SEBS con las diferentes cargas con un 5% en peso de carga, como se representa en la Figura 4.2. En la Figura 4.2 A (sin cargas) se muestra la sección transversal del SEBS, que presenta la morfología compacta típica del polímero, sin porosidad ni huecos. Los compuestos en las Figura 4.2 B (CNF), C(CNT) y D(G) presentan una morfología similar, con una microestructura compacta y dispersiones más o menos homogéneas de nano cargas dependiendo del tipo de carga.

Los compuestos CNF y G mostraron una dispersión de partículas individual en los compuestos, mientras que los compuestos CNT presentaron una dispersión de aglomerados homogéneos (formación de clústeres), con diámetros de algunas micras, como se muestra en las inserciones de la Figura 4.2C.

Teniendo en cuenta que el método de procesamiento fue el mismo para todos los compuestos, estos distintos grados de dispersión se atribuyen principalmente a las distintas características de la superficie de cada carga, determinado por la interacción carga-matriz y las interacciones carga-carga. Por lo tanto, las agrupaciones de los CNT se debieron a las fuerzas de Van der Waals entre las mismas cargas[16], dado que el polímero elastomérico no tiene un papel sustancial en la distribución de los CNT[3]. Hay que tener presente que la distribución homogénea de los clústeres bien dispersos dentro de la matriz del polímero pueden incluso mejorar las propiedades eléctricas y piezorresistivas por encima de una dispersión individual de la nanocarga[3].

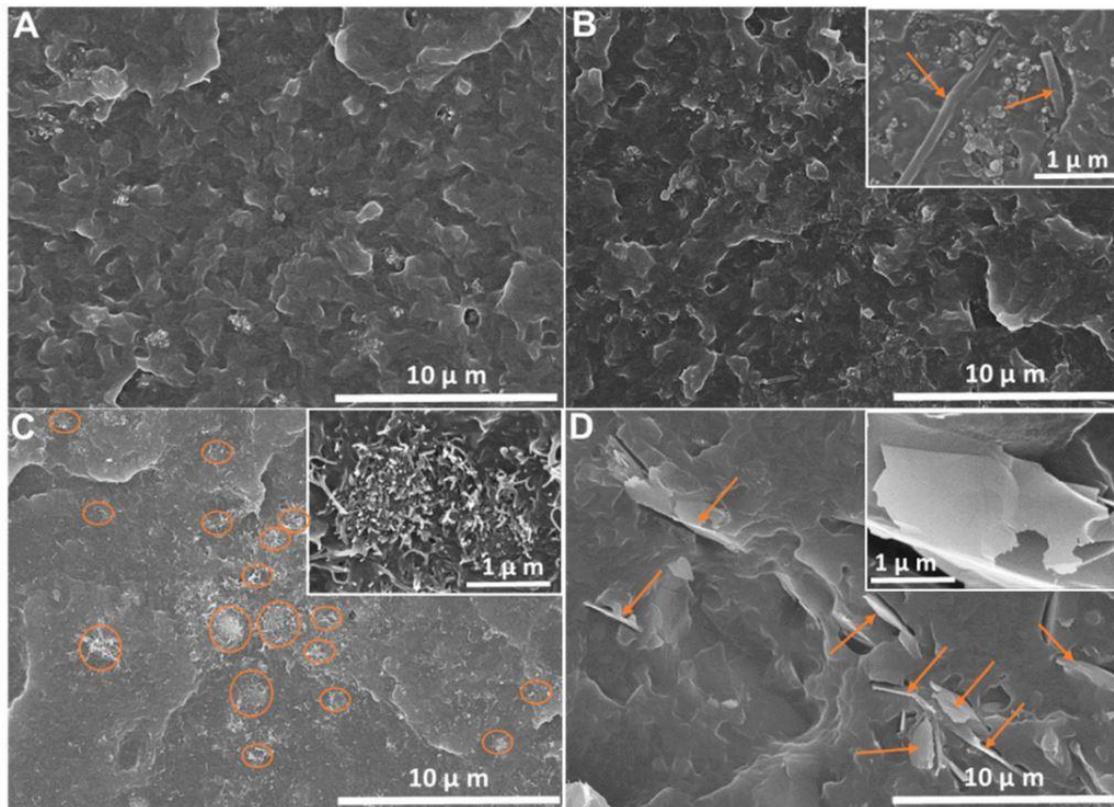


Figura 4.2.- Imágenes SEM $\times 5.000$ aumentos, el aumento de los insertos en (B – D) es $\times 50.000$:
 A) SEBS sin carga, B) 5% en peso de CNF, C) 5% CNT y D) 5% de grafeno

Las cargas de CNF y grafeno mostraron un patrón de dispersión de nanopartículas individuales en el SEBS, como se muestra en la Figura 4.2B y D respectivamente. Por otro lado, la distribución 3D de nanopartículas en una matriz polimérica puede ser diferente según la geometría de cada carga, siendo sus áreas de superficie drásticamente más altas en los casos de las CNF y el G con dimensiones por un lado en una escala de pocos nanómetros y en otras en la escala de las micras[16].

4.3.2 Análisis químico por infrarrojos

El análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se realizó en un Jasco FT / IR-4100 (Jasco, Porto, Portugal) en modo de reflectancia total atenuada (ATR) de 4000 a 600 cm^{-1} , con 64 escaneos y una resolución de 4 cm^{-1} . Los espectros FTIR del SEBS puro se compararon con los de los nanocompuestos (Figura 4.3).

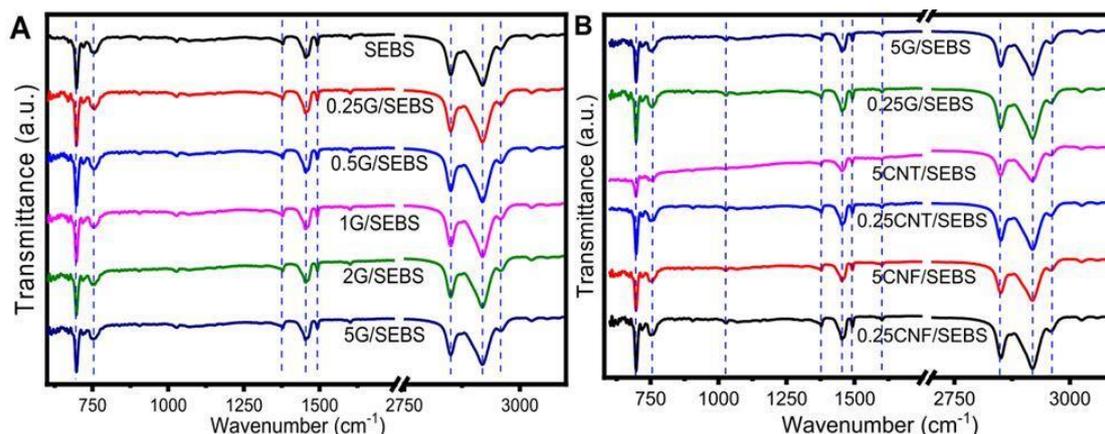


Figura 4.3.- Espectros FTIR de SEBS y sus composites: A) en función del contenido de grafeno (G) hasta 5% en peso, B) diferentes compuestos con CNF, CNT y G para 0,25 y 5% en peso.

La Figura 4.3 A muestra los espectros FTIR de SEBS puro y los compuestos de SEBS con diferentes contenidos de grafeno, y la Figura 4.3 B muestra de modo comparativo los espectros de FTIR de los diferentes compuestos para 0,25 y 5% en peso de las distintas cargas. Las bandas de absorción típicas de SEBS se observaron de igual modo para todos los casos y coincidentes con el análisis de bandas presentado en la Tabla 3.2 del Capítulo 3 e independientes del tipo y contenido de nanocarga. De modo que las bandas características de SEBS permanecieron inalteradas después de la adición de las diferentes nanocargas, lo que indica que no hay interacción química entre las distintas cargas y la matriz polimérica.

4.3.3 Análisis térmico

Para la calorimetría diferencial de barrido (DSC), se empleó un equipo METTLER DSC1. Se realizaron dos barridos de calentamiento para todas las muestras de -70 a 200 °C a 10 °C / min para eliminar el historial térmico del material. El análisis termogravimétrico se realizó con un METTLER TGA / DSC1, entre 25 - 600 °C a una velocidad de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno. Las mediciones térmicas de SEBS y sus nanocompuestos se presentan en la Figura 4.4A-D.

El SEBS tiene dos fases distintas (etileno-butileno y poliestireno) con sus correspondientes temperaturas de transición vítrea a -50 °C y 100 °C respectivamente. Además el polímero SEBS presenta una zona de transición en torno a 35 °C, relacionada con las interfases de dominio o posible cristalinidad del etileno-butileno[14][17], lo que indica en este caso presenta un estado polimérico amorfo y es independiente del tipo de nanocarga empleada. En los termogramas realizados las temperaturas de transición de la fase blanda del etileno – butadieno (fase β a -50 °C) y la del estireno (fase α a 70 - 90 °C) a penas se distinguen. Para distinguir la Tg del estireno se suele recomendar hacer la derivada de la curva del calor específico[18].

La incorporación del 5% en peso de nanocargas de base carbono no cambia sus transiciones, pero parece favorecer la fracción amorfa a medida que se incrementa independientemente de su naturaleza (CNF, CNT y G). Como en el caso de los espectros FTIR, al parecer no hay interacciones químicas relevantes entre las cargas y la matriz polimérica.

Los análisis termogravimétricos del SEBS puro y con las nanocargas Figura 4.4C presentan una temperatura de degradación inicial cercana a los 400 °C, con una temperatura de degradación máxima a 450 °C, determinada por la derivada de la curva de degradación (DTG) es coincidente con otros trabajos publicados[19] y los resultados iniciales del Capítulo 3 para el SEBS + CNT (ver la Figura 3.11 en el Capítulo3).

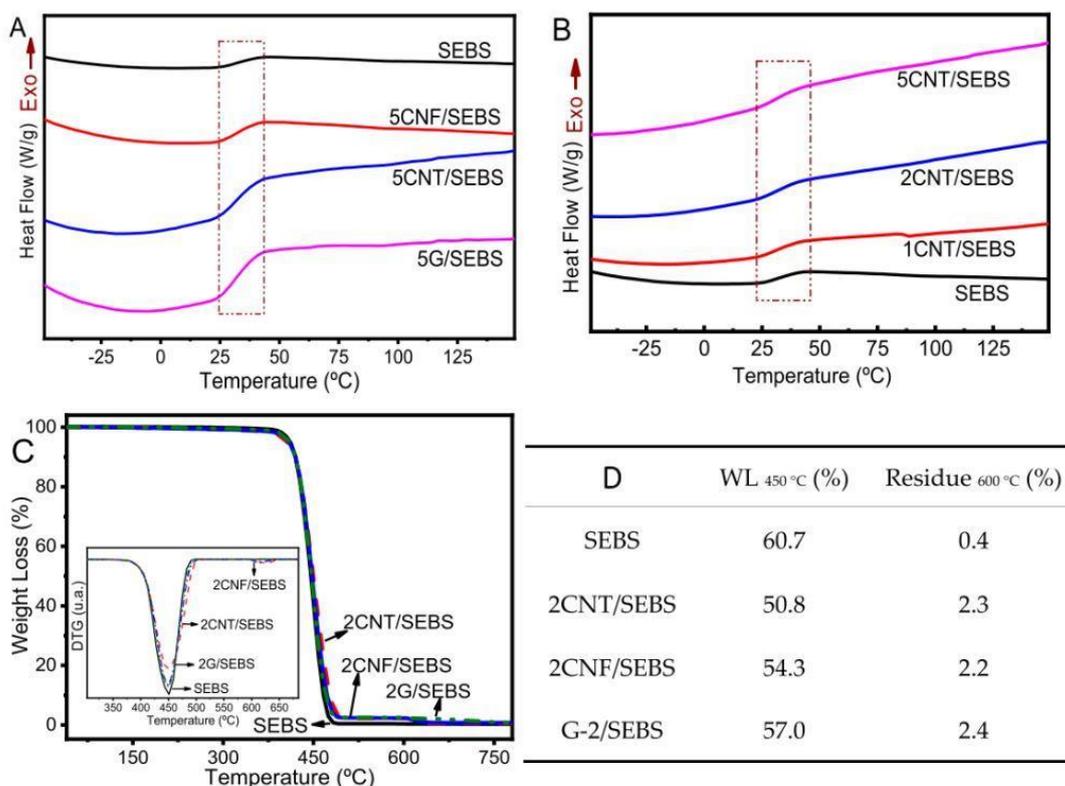


Figura 4.4.- A) y B) DSC del SEBS con diferentes nanocargas, C) TGA y DTG (derivada) del SEBS con un 2% en peso de las diferentes cargas, D) tabla de WL (pérdida en peso) por degradación térmica de los materiales con un 2% en peso de las diferentes cargas.

En Figura 4.4D en todos los casos no parece afectar la presencia de las distintas nanocargas. El SEBS puro presenta un 0,4% en peso de residuo y los nanocompuestos cargados al 2% mostraron un residuo de 2,2 a 2,4% en peso. La pérdida de peso del material a 450 °C (cerca de DTG) fue cercana al 61% en peso para SEBS puro, disminuyendo para compuestos hasta 50,8% en peso para compuestos con CNT como material de refuerzo. Independientemente del contenido de relleno, todos los

nanocompuestos mostraron a 450 °C una pérdida de peso menor, lo que indica mejores interacciones interfaciales entre las nanopartículas carbonosas y la matriz de SEBS. En la Tabla 4.2 y Tabla 4.3 se presenta un resumen de las propiedades térmicas obtenidas.

Tabla 4.2.- Propiedades resultado de las termogravimetrías.

Material	Propiedades	Unid.	wt% de Nanocompuesto			
			0	1	2	5
SEBS+ CNT	Código de muestras		SEBS_0	SEBS_1	SEBS_2	SEBS_5
	Temp. de inicio de la degradación	°C	399 - 410	397	391	394 - 407
	Residuo a 600°C	%	0	0,91	1,77	4,42 – 4,6
	Cantidad de CNT (TG)	%	0	0,91	1,77	4,5
SEBS+ GRAPHENE	Código de muestras		SEBS_0	SEBS_1	SEBS_2	SEBS_5
	Temp. de inicio de la degradación	°C	400	400	400	400
	Residuo a 600°C	%	0,14	0,94	1,76	5,03
	Cantidad de Grafeno (TG)	%	0	0,8	1,62	4,89
SEBS+ CNF	Código de muestras		SEBS_0	SEBS_1	SEBS_2	SEBS_5
	Temp. de inicio de la degradación	°C	400	400	400	400
	Residuo a 600°C	%	0	1	1,56	4,58
	Cantidad de CNF (TG)	%	0	1	1,56	4,58

Tabla 4.3.- Resumen de propiedades resultado de los termogramas DSC.

Material	Propiedades	Unid.	wt% de CNT			
			0	1	2	5
SEBS +CNT	Código		SEBS_0	SEBS_1	SEBS_2	SEBS_5
	T _g 2º barrido	°C	-54,29	-56,82	-56,57	-
	T _F 1er barrido	°C	36,90	38,32	38,33	-
	T _F 2º barrido	°C	-	-	-	-
	T _c cristalización	°C	6	7	7	7
SEBS +GRAPHENE	Código		SEBS_0	SEBS_1	SEBS_2	SEBS_5
	T _g 2º barrido	°C	-54,29	-55,61	-54,47	-54,20
	T _F 1er barrido	°C	36,90	38,47	38,96	38,78
	T _F 2º barrido	°C	-	-	-	-
	T _c cristalización	°C	6	6,5	6	6
SEBS +CNF	Código		SEBS_0	SEBS_1	SEBS_2	SEBS_5
	T _g 2º barrido	°C	-54,29	-	-54,64	-54,39
	T _F 1er barrido	°C	36,90	39,31	39,49	38,64
	T _F 2º barrido	°C	-	-	-	-
	T _c cristalización	°C	6	7	6	6,5

4.3.4 Propiedades eléctricas

La resistencia eléctrica se evaluó a partir de las curvas características I – V aplicando voltajes entre -10 V y +10 V y midiendo la corriente, con un equipo Keithley 487. La resistencia eléctrica volumétrica de los films se calculó a partir de la pendiente de las curvas I – V, recogiendo las mediciones de los electrodos de Au de 5 mm de diámetro

previamente depositados. Luego se calculó la conductividad eléctrica, teniendo en cuenta los parámetros geométricos de las muestras.

Las mediciones dieléctricas (capacitancia y pérdida dieléctrica) se llevaron a cabo a $\approx 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un rango de frecuencia de 100 Hz a 1 MHz, utilizando un medidor automático de precisión LCR Quadtech 1929. Los electrodos conductores tenían la misma geometría que los utilizados en las mediciones de conductividad, lo que aporta una geometría de condensador de placa paralela. La constante dieléctrica se obtuvo de las mediciones de capacidad, teniendo en cuenta las características geométricas de las muestras. El comportamiento eléctrico y dieléctrico de los compuestos de SEBS con las diferentes cargas y contenidos de carga hasta el 5% en peso se presenta en la Figura 4.5.

El comportamiento eléctrico de los composites de matriz SEBS depende del tipo de carga (Figura 4.5A). Los compuestos de MWCNT/SEBS presentan umbrales de percolación entre 1 y 2% en peso de MWCNT, mientras que las otras nanocargas (CNF y grafeno) no presentaron umbrales de percolación antes del 5% en peso de nanocarga.

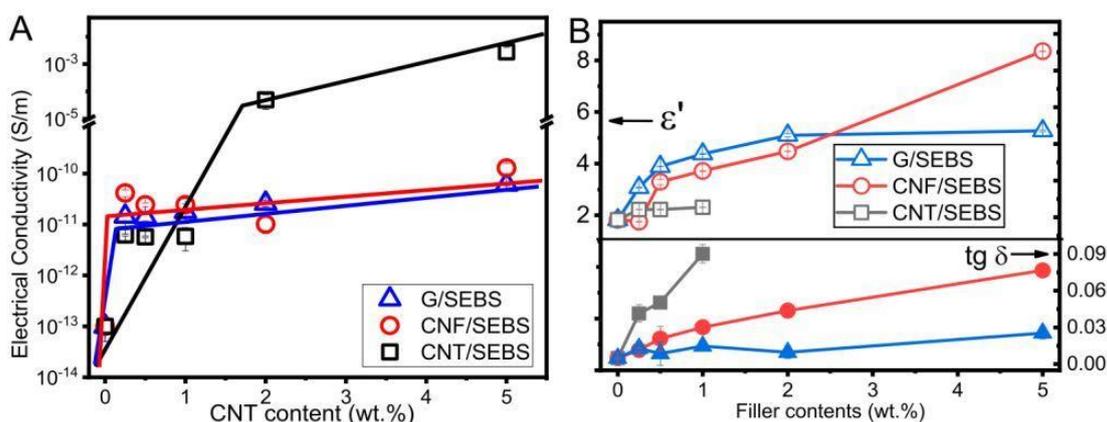


Figura 4.5.- Composites de SEBS: A) conductividad eléctrica con G, CNF y MWCNT, B) constante dieléctrica y pérdidas para las diferentes nanocargas a 1 kHz.

Las propiedades eléctricas son fundamentales para el rendimiento general de los materiales para aplicaciones como sensores. Las propiedades eléctricas intrínsecas y las características geométricas de los diferentes nanomateriales aplicados influyen de modo importante en la conductividad eléctrica alcanzada.

Los nanocompuestos de MWCNT/SEBS presentan distintas propiedades eléctricas y dieléctricas en comparación con los compuestos G y CNF. Aunque MWCNT y CNF muestran una alta relación de aspecto en comparación con las láminas G, la alta longitud de las nanofibras de carbono (CNF, 5 μm) superiores a los dominios del estireno y del etileno/butileno, no permite mejorar la conductividad eléctrica de los compuestos obtenidos. Los composites de CNF y G mostraron una baja conductividad

eléctrica, manteniéndose en el rango de aislantes incluso con el 5% en peso de nanocarga.

Las propiedades dieléctricas de los composites de CNF y G (Figura 4.5B) presentaron propiedades de pérdida dieléctrica ($\text{tg}\delta$) similares para todos los porcentajes de carga. La constante dieléctrica también fue equivalente excepto en los composites al 5% en peso de nanocarga. La constante dieléctrica de partida para el SEBS fue de $\epsilon' \approx 2$ y aumentó hasta un $\epsilon' \approx 2,5$, para MWCNT/SEBS al 1% en peso, 5 para el G/SEBS al 5% y 8 para las CNF/SEBS al 5% en peso.

Las pérdidas dieléctricas aumentaron al aumentar el contenido de carga en el SEBS con respecto al SEBS sin carga en todos los tipos de cargas. Debido a la conductividad eléctrica intrínseca de los MWCNT, las pérdidas dieléctricas de los nanocompuestos fueron mayores en comparación con las de G y CNF, incluso solo para 1% en peso. Las pérdidas dieléctricas fueron mayores para el CNF que en los nanocompuestos G y la diferencia aumentó con el aumento del contenido de relleno en el compuesto.

Tanto el G como las CNF pueden usarse para la preparación de materiales altamente dieléctricos, pero el CNF presentó una conductividad eléctrica ligeramente mayor, siendo las pérdidas dieléctricas también mayores. Los compuestos MWCNT/SEBS mostraron un comportamiento dieléctrico diferente al de las otras nanocargas, con una respuesta dieléctrica casi constante hasta el 1% en peso, volviéndose conductor después de este contenido de MWCNT, como se observa en los valores de conductividad eléctrica. Por lo tanto, los MWCNT son el material de refuerzo ideal para el desarrollo de compuestos basados en polímeros conductores y piezorresistivos, y el grafeno y el CNF parecen ser más apropiados para materiales dieléctricos mejorados.

4.3.5 *Propiedades mecánicas*

Las mediciones mecánicas se llevaron a cabo en una máquina de ensayos universal (modelo Shimadzu AG-IS), en modo de tracción, con una celda de carga de 500 N. Con muestras rectangulares de dimensiones 15×8 mm y ≈ 50 μm de espesor (medido con un micrómetro digital Fischer Dualscope 603-478) se analizaron a una velocidad de ensayo de 5 mm/min.

El comportamiento mecánico del SEBS con MWCNT ya se vio en el capítulo anterior, pero se muestra de nuevo en la Figura 4.6 para facilitar la comparativa de propiedades mecánicas con otras cargas. Las curvas de tensión-deformación se caracterizaron primero en la zona elástica por una variación lineal entre la tensión y la deformación, donde la resistencia del material a tracción está dominada principalmente por la parte

blanda del copolímero (etileno / butileno)[20]. Tras superar el límite elástico alcanza un punto máximo de fluencia, en el cual continúa deformando por encima del 500% para tensiones cercanas a 50 MPa. Por lo tanto, SEBS y sus compuestos muestran el comportamiento típico de los elastómeros termoplásticos[21].

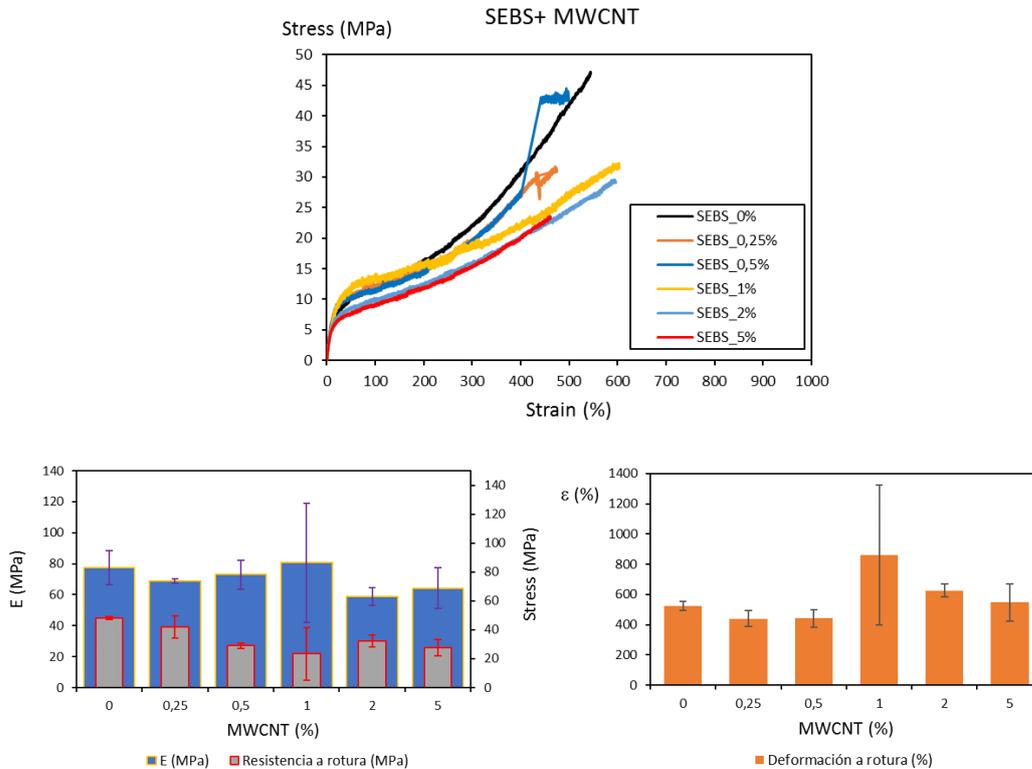


Figura 4.6.- SEBS: ejemplo de la evolución de las curvas tensión deformación y evolución de las propiedades mecánicas para distintos % de MWCNT.

En el caso de las CNF (Figura 4.7), se aprecia en general una caída de propiedades mecánicas con respecto a los MWCNT, disminuyendo la resistencia a la tracción en el punto de rotura y la bajada del módulo elástico es mayor. Sin embargo, la deformación continúa manteniéndose más o menos similar a la inicial, e incluso con tendencia a incrementarse con respecto del SEBS sin carga con algunos valores en los mayores contenidos de CNF por encima del 600 % en deformación.

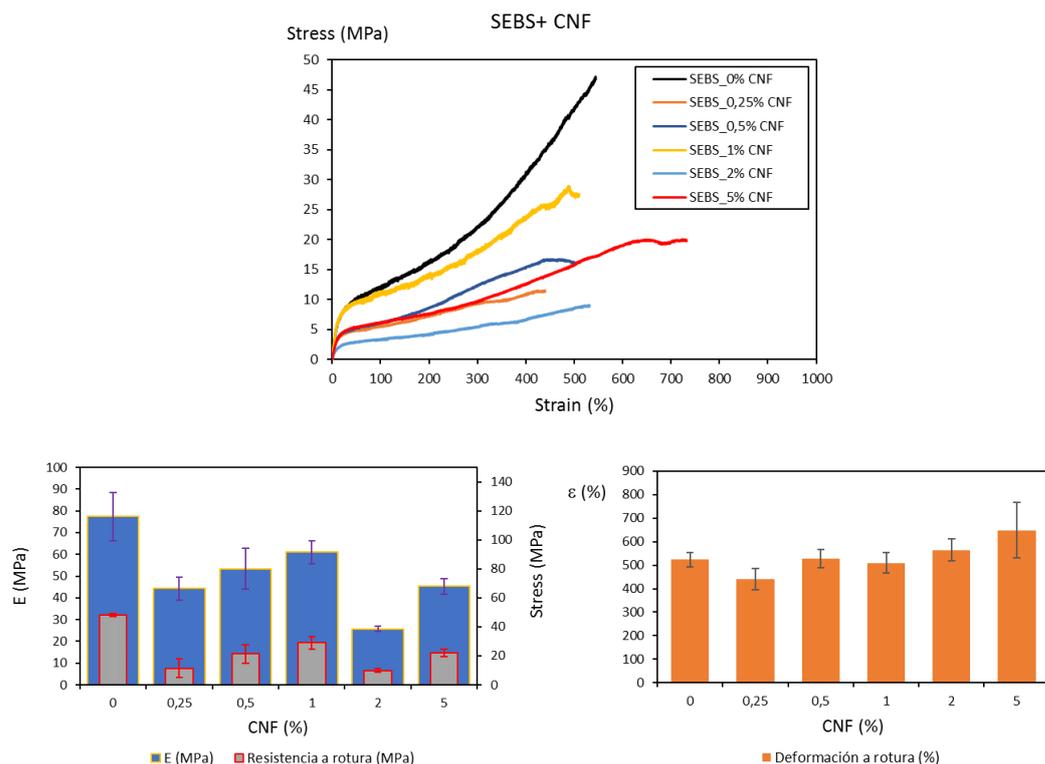


Figura 4.7.- SEBS: ejemplo de la evolución de las curvas tensión deformación y evolución de las propiedades mecánicas para distintos % de CNF.

En el caso del grafeno Figura 4.8, al incrementarse la presencia de grafeno las propiedades mecánicas en general disminuyen de modo importante.

El módulo elástico y la resistencia a tracción en el punto máximo de rotura disminuyen aún más que los MWCNT y de modo similar a lo observado en las nanofibras, presentando cierto máximo entorno al 1% de carga, pero en tendencia clara a la pérdida de propiedades mecánicas. Incluso la deformación máxima no se mantiene y disminuye al aumentar el contenido de grafeno, hasta un 242% de deformación máxima de media a rotura para el compuesto 5G/SEBS.

Esta disminución de la capacidad de deformación de los compuestos de SEBS con mayores contenidos de nanocargas se atribuye típicamente a aglomerados de grafeno [22] o a interacciones de grafeno con cadenas poliméricas, principalmente dominios de poliestireno (PS). La distancia entre los nanodominios de estireno y etileno-butileno puede aumentar con el aumento del contenido de grafeno en este tipo de nanocompuestos[23].

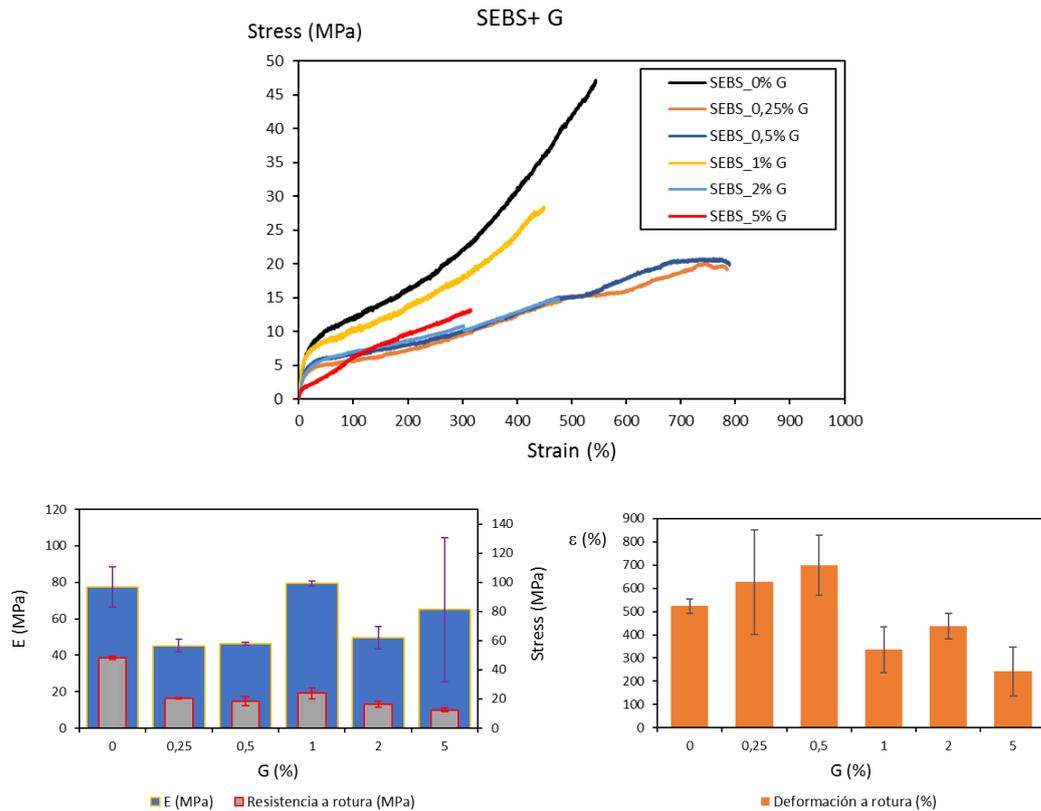


Figura 4.8.- SEBS: ejemplo de la evolución de las curvas tensión deformación y evolución de las propiedades mecánicas para distintos % de Grafeno.

De modo comparativo para los tres tipos de carga, se aprecia en la Figura 4.9, que en el caso del SEBS para los tres tipos de carga el módulo tiende a disminuir con menor incidencia en el caso de los MWCNT y en el caso del G su tendencia lineal no varía. Siendo la tendencia más acusada en el caso de las CNF. Se aprecia cierta estabilización del módulo para las tres cargas al 1%.

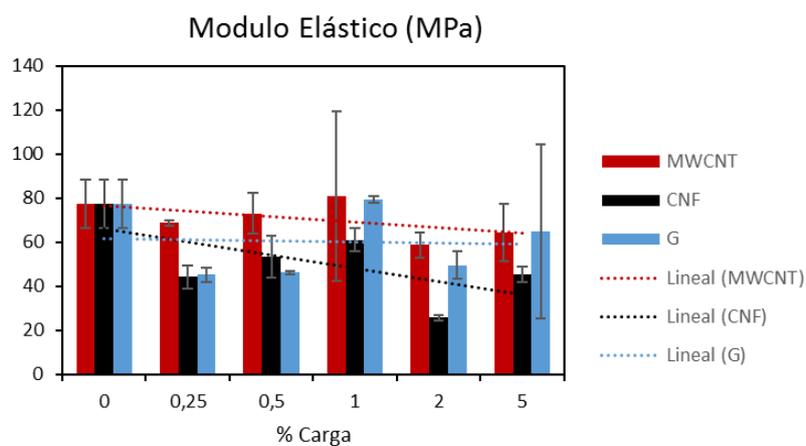


Figura 4.9.- Comparativa de la evolución de los módulos elásticos de los composites de SEBS con las diferentes cargas de MWCNT, CNF y Grafeno.

También se produce una disminución importante para los tres tipos de carga como indican sus tendencias en cuanto a la pérdida de resistencia máxima a tracción en el punto de rotura del material, (Figura 4.10).

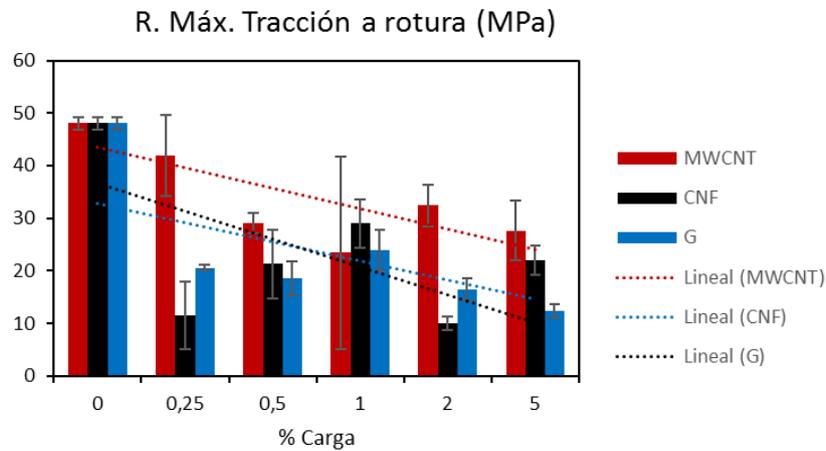


Figura 4.10.- Comparativa de la evolución de la resistencia máxima a rotura a tracción (MPa) de los composites de SEBS con las diferentes cargas de MWCNT, CNF y Grafeno.

En el caso de la deformación máxima en el punto de rotura (Figura 4.11), tanto para los MWCNT como las CNF, a bajos porcentajes se aprecia una disminución, pero a medida que se incrementan los porcentajes a partir del 0,5% se incrementa dando una tendencia positiva a la deformación. Todo lo contrario, sucede en el grafeno, que a porcentajes bajos incrementa la deformación y a partir del 1% van bajando hasta presentar una tendencia general a la disminución de la deformación del composite.

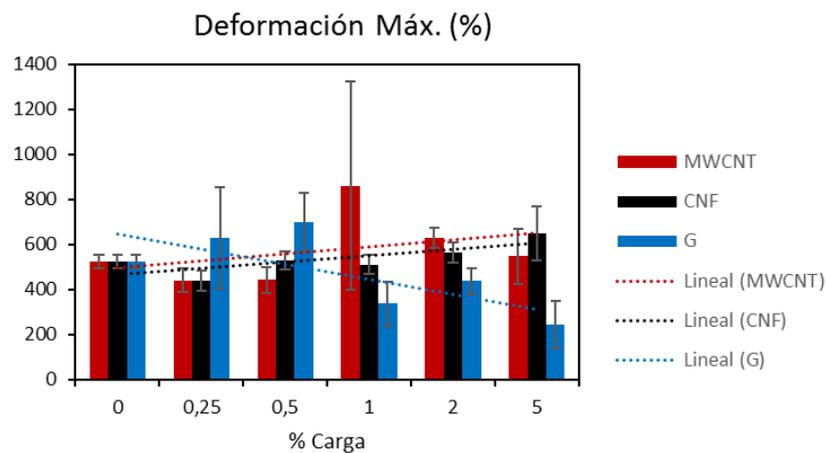


Figura 4.11.- Comparativa de la evolución de la deformación máxima (%) de los composites de SEBS con las diferentes cargas de MWCNT, CNF y Grafeno.

La conclusión más importante que se puede extraer es que efectivamente las propiedades mecánicas dependen mucho de la matriz de partida, el tipo de carga aplicada, de la calidad de la carga y el porcentaje de su presencia en la matriz, siendo

una relación muy sensible de cambio ante el elevado número de factores que afectan al resultado final. En la Tabla 4.4, se resumen los valores obtenidos para cada uno de los composites de SEBS con las distintas cargas.

Tabla 4.4.- Valores mecánicos para los composites de SEBS, en función del tipo de carga aplicada y su porcentaje.

Matriz	% MWCNT	Módulo Elástico (MPa)	Tensión de Fluencia máxima		Rotura	
			Deformación (%)	Tensión (MPa)	Deformación (%)	Tensión (MPa)
SEBS + MWCNT	0	77,41 ± 11,12	5,2 ± 0,30	3,95 ± 0,30	523 ± 29,84	48,07 ± 1,22
	0,25	68,77 ± 1,28	15,0 ± 0,79	4,69 ± 0,81	440 ± 52,50	41,88 ± 7,75
	0,5	72,94 ± 9,19	5,5 ± 0,73	3,94 ± 0,26	442 ± 58,64	29,07 ± 1,88
	1	80,69 ± 38,49	6,6 ± 3,31	5,06 ± 1,16	859,69 ± 462	53,40 ± 18,30
	2	58,69 ± 5,84	7,1 ± 1,61	4,05 ± 0,29	627 ± 44,36	32,39 ± 4,01
	5	64,17 ± 13,06	4,4 ± 0,97	2,82 ± 0,10	547 ± 121	27,59 ± 5,68
SEBS + CNF	0	77,41 ± 11,12	5,2 ± 0,30	3,95 ± 0,30	523 ± 29,84	48,07 ± 1,22
	0,25	44,23 ± 5,26	4,39 ± 0,52	2,06 ± 0,95	440 ± 45,13	11,50 ± 6,52
	0,5	53,34 ± 9,38	4,9 ± 0,20	2,31 ± 0,21	528 ± 38,53	21,33 ± 6,51
	1	61,00 ± 5,23	10,2 ± 0,50	5,53 ± 0,18	510 ± 42,35	28,96 ± 4,51
	2	25,74 ± 1,33	4,50 ± 0,37	1,16 ± 0,14	564 ± 46,41	9,98 ± 1,31
	5	45,28 ± 3,63	4,7 ± 1,41	2,15 ± 0,80	648 ± 118	22,02 ± 2,80
SEBS + G	0	77,41 ± 11,12	5,2 ± 0,30	3,95 ± 0,30	523 ± 29,84	48,07 ± 1,22
	0,5	3256 ± 157	1,89 ± 0,11	53,47 ± 1,14	1,99 ± 0,16	54,16 ± 1,48
	1	3539 ± 261	2,54 ± 0,14	72,98 ± 2,28	2,57 ± 0,11	73,65 ± 2,49
	2	4240 ± 339	1,42 ± 0,09	54,85 ± 4,33	1,47 ± 0,03	56,91 ± 4,71
	4	3365 ± 255	2,20 ± 0,08	66,40 ± 2,31	2,21 ± 0,09	66,49 ± 2,29
	6	2668 ± 586	2,05 ± 0,3	51,57 ± 7,18	2,14 ± 0,35	52,16 ± 7,11

4.3.6 Tratamiento térmico

El efecto de la temperatura en los materiales puede limitar las posibles aplicaciones y en algunos casos los tratamientos térmicos permiten estabilizar y mejorar las propiedades del material. Por ello, el SEBS y sus composites con distintas nanocargas al 5% en peso se sometieron a un tratamiento térmico a 120 °C durante 1, 24 y 72 h para evaluar las posibles modificaciones fisicoquímicas y / o variaciones de la respuesta funcional. El tratamiento térmico se realizó en un horno JP Selecta Digitronic (Serie 2000), a 120 °C. Tras el tratamiento se estudiaron las propiedades generales de las muestras.

La degradación térmica y la fotooxidación pueden deteriorar las propiedades generales del SEBS y sus composites[24]. Sin embargo, los análisis FTIR y DSC revelaron que el proceso de tratamiento térmico no influyó en las propiedades químicas y térmicas de los materiales (Figura 4.12A, B, respectivamente). La Figura 4.12A muestra idénticas bandas de absorción típicas del SEBS tanto para el SEBS sin tratar como sus respectivos compuestos con un 5% en peso de las distintas cargas. También se observó la ausencia de la banda de absorción por degradación térmica cerca de 1720 cm⁻¹ (flecha azul en la Figura 4.12A) correspondiente a los aldehídos alifáticos (estiramiento

C=O) relacionado con la oxidación del bloque de etileno/butileno[25][26]. Lo que demuestra la estabilidad química de SEBS y sus composites correspondientes, al menos hasta temperaturas de 120 °C.

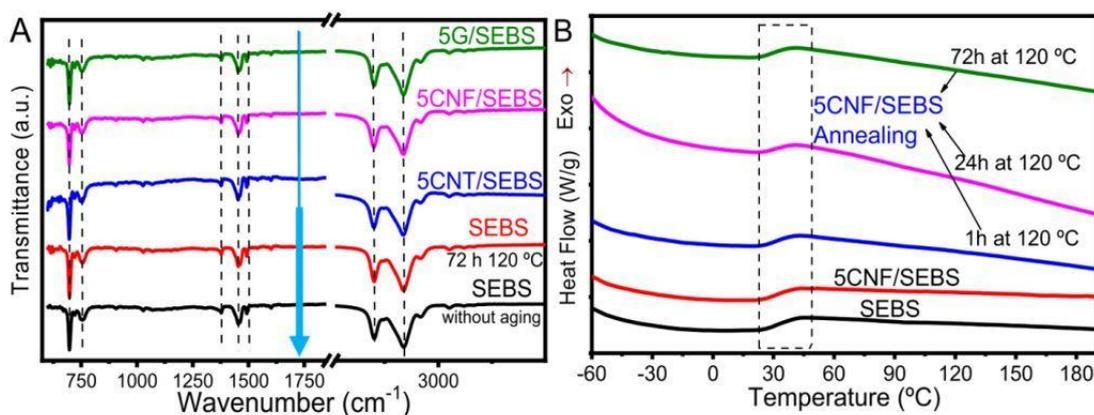


Figura 4.12.- Composites de SEBS con las distintas cargas al 5% en peso y a diferentes tiempos de tratamiento térmico 1, 24 h, a 120 °C: A) FTIR y B) DSC.

Los análisis térmicos mostraron que las temperaturas de transición vítrea (Figura 4.12B) fueron similares para el SEBS inicial y los compuestos con las diferentes cargas tras el tratamiento térmico, si apreciarse cambios apreciables.

Las propiedades mecánicas después del tratamiento a 120 °C durante 72 h para el SEBS y sus compuestos al 5% en peso con las distintas nanocargas de base carbono se presentan en la Figura 4.13.

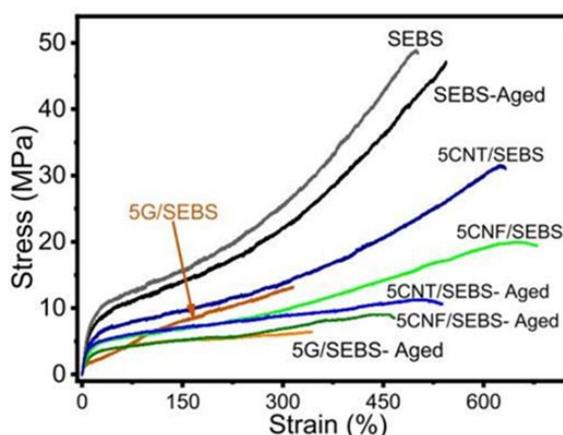


Figura 4.13.- Propiedades mecánicas de SEBS y sus compuestos con 5% en peso de las diferentes cargas (MWCNT, CNF y G) antes y después del tratamiento durante 72 h a 120 °C.

Las propiedades mecánicas de los materiales tratados fueron similares a las de los no tratados, con niveles de deformación máximos similares, pero con una tensión máxima más baja, más acentuada en los nanocompuestos. Los compuestos de G/SEBS tratados

mostraron una deformación máxima cercana al 300%, y los materiales restantes mostraron deformaciones máximas superiores al 500% por lo que siguen siendo válidos para aplicaciones de alta deformación.

Sin embargo, la conductividad eléctrica tras 72 h a 120 °C de envejecimiento disminuyó ligeramente con el tiempo de envejecimiento para todos los materiales (SEBS y compuestos con 5% en peso), en aproximadamente un orden de magnitud con respecto a las muestras iniciales de 5% sin tratamiento.

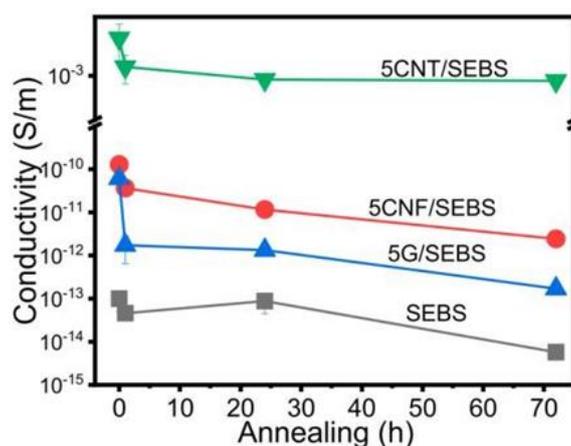


Figura 4.14.- Conductividad eléctrica para SEBS y sus nanocompuestos respectivos con 5% en peso de contenido de carga para los diferentes tiempos de tratamiento a 120 °C.

De todas las cargas, los compuestos de MWCNT/SEBS mostraron una conductividad eléctrica más estable e independiente del tiempo y los compuestos con G/SEBS fueron los que más acusaron la disminución en la conductividad eléctrica. Esta disminución está relacionada con el comportamiento de la matriz SEBS dado que muestra una reducción paralela al del grafeno.

4.3.7 Propiedades electromecánicas

Las propiedades piezorresistivas se midieron usando una máquina de prueba universal Shimadzu AG-IS (celda de carga de 500 N), aplicando ciclos de deformación uniaxiales a los materiales compuestos con medición simultánea de la resistencia eléctrica a través de electrodos pintados con pintura de plata (Agar Scientific, referencia AGG3790, Stansted, Reino Unido) y conectada a un multímetro Agilent 34401A. Las pruebas electromecánicas se realizaron a una velocidad de 3 mm/min, variando la deformación del 1% al 10%. El rendimiento electromecánico fue evaluado por el factor de galga (GF).

El SEBS reforzado con MWCNT (5% en peso) presentó un comportamiento electromecánico lineal (Figura 4.15) y un buen rendimiento de cara a su aplicación como sensores tanto en el material sin y con tratamiento térmico como se puede ver en la Figura 4.16. Las demás cargas no se analizaron al presentar conductividades eléctricas demasiado bajas para ser aplicados en la detección de deformaciones [11,17].

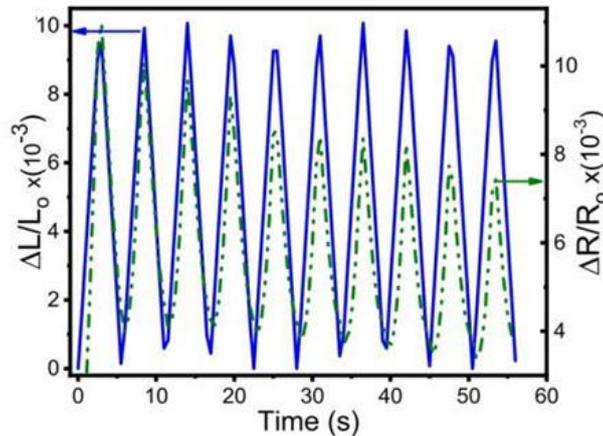


Figura 4.15.- Comportamiento electromecánico de SEBS+5% MWCNT inicial y tratado (72 h a 120 °C) a 1% de deformación a 3 mm/min durante 10 ciclos de carga y descarga.

Los compuestos de matriz polimérica con MWCNT son los únicos que presentan conductividad eléctrica suficiente para ser piezorresistivos (por encima de 10^{-5} S/m) siendo la variación de resistencia eléctrica proporcional al estímulo mecánico aplicado, aumentando su resistencia eléctrica mientras las muestras son estiradas y disminuyendo cuando la muestra se recupera a la posición inicial (Figura 4.15). Sin embargo, en los primeros ciclos se aprecia una reducción inicial de la variación de la resistencia eléctrica, lo que sugiere una reorganización de la red conductora con las primeras deformaciones. Es un comportamiento electromecánico típico de los compuestos poliméricos elastoméricos[19][27] y algunos polímeros que requieren un cierto entrenamiento previo antes de su estabilización.

Se ha demostrado que tras algunos ciclos de entrenamiento, las señales mecánicas y eléctricas tienden a estabilizarse, dando lugar a materiales con una respuesta electromecánica estable que adecuada a las posibles aplicaciones como sensor[12]. El compuesto de SEBS con 5% de MWCNT presentó un excelente comportamiento electromecánico, con un GF cercano a 2. Las muestras sometidas al tratamiento térmico de 72 h a 120 °C les producen una disminución del FG a niveles de 0,5 - 1, dependiendo de la deformación aplicada, (Figura 4.16). Sin embargo, la variación de la resistencia eléctrica siguió al estímulo externo aplicado al sensor, con una alta linealidad, pero con menor sensibilidad ($0,5 < FG < 1$).

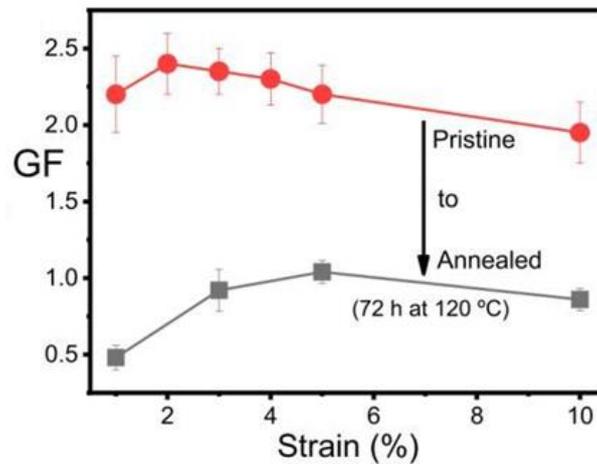


Figura 4.16.- Comportamiento electromecánico de SEBS+5% MWCNT inicial y tratado (72 h a 120 °C) a 3 mm/min durante 10 ciclos de carga y descarga del 1- 10% de deformación.

4.4 Conclusiones

Tras las pruebas realizadas con el objetivo de conocer la influencia de las distintas cargas y tratamientos térmicos en las propiedades piezorresistivas del material, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Las cargas se dispersaron adecuadamente para el grafeno y las nanofibras CNF, sin embargo, se observaron pequeños aglomerados de MWCNT en la matriz del SEBS.
- En los análisis de infrarrojos se constató al igual que lo observado para los MWCNT que tampoco se produce interacción química entre el grafeno y las nanofibras con el SEBS.
- Las propiedades térmicas y químicas de los compuestos no mostraron fuertes variaciones con el tipo y contenido de carga.
- Las propiedades eléctricas de los compuestos dependen en gran medida de las propiedades intrínsecas de cada carga.
 - Los compuestos de CNT/SEBS presentaron umbrales de percolación inferiores al 2% en peso, mientras que los compuestos de CNF y grafeno no mostraron percolación con valores de hasta 5% en peso.
 - La mejor respuesta dieléctrica fue para el compuesto CNF/SEBS con 5% en peso, alcanzando una constante dieléctrica de 8, casi cuatro veces mayor al del SEBS inicial.

- Se observó que las excelentes propiedades mecánicas de SEBS se mantenían casi constantes con los MWCNT. Con las nanofibras de carbono empleadas, mejora el % de deformación al incrementarse la carga por encima del 1%, pero disminuye el módulo y la resistencia a la tracción. En el caso del grafeno aplicado, disminuyen todas las propiedades mecánicas independientemente del porcentaje de carga. Se concluye que, en este caso particular, el mejor resultado en propiedades mecánicas se obtiene con los MWCNT.
- La respuesta piezorresistiva solo se pudo evaluar en los compuestos de MWCNT/SEBS, al presentar suficiente conductividad mostrando un $FG > 2$ y una buena respuesta lineal para deformaciones de hasta 10% para el compuesto con 5% en peso de carga.
- Para las muestras analizadas, los compuestos de MWCNT/SEBS presentaron un umbral de percolación cercano al 1% en peso de carga con factores de galga entre 2 – 2,5, mientras que los compuestos a base a nanofibras de carbono y grafeno analizados, mostraron un umbral de percolación superior al 5% en peso.
- El tratamiento térmico de los compuestos en base SEBS con los distintos tipos de carga no condujo a modificaciones fisicoquímicas relevantes, disminuyendo incluso el FG a ≈ 1 después del tratamiento durante 72 h a 120 °C. Los resultados de los MWCNT son independientes del tratamiento térmico, lo que demuestra la aplicabilidad incluso para aplicaciones de detección a temperaturas elevadas.

4.5 Referencias

- [1] J. R. Dios, C. García-Astrain, P. Costa, J. C. Viana, and S. Lanceros-Méndez, “Carbonaceous Filler Type and Content Dependence of the Physical-Chemical and Electromechanical Properties of Thermoplastic Elastomer Polymer Composites,” *MDPI*, vol. 12, no. 9, p. 1405, 2019.
- [2] T. Yan, Z. Wang, and Z. J. Pan, “Flexible strain sensors fabricated using carbon-based nanomaterials: A review,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 22, no. 6, pp. 213–228, 2018.
- [3] P. Costa *et al.*, “Effect of carbon nanotube type and functionalization on the electrical, thermal, mechanical and electromechanical properties of carbon nanotube/styrene-butadiene-styrene composites for large strain sensor applications,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 61, pp. 136–146, 2014.
- [4] P. Costa, C. Silvia, J. C. Viana, and S. Lanceros Mendez, “Extruded thermoplastic elastomers styrene-butadiene-styrene/carbon nanotubes composites

- for strain sensor applications,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 57, pp. 242–249, 2014.
- [5] K. K. Sadasivuni, D. Ponnamm, S. Thomas, and Y. Grohens, “Evolution from graphite to graphene elastomer composites,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 4, pp. 749–780, 2014.
- [6] L. Feng, N. Xie, and J. Zhong, “Carbon nanofibers and their composites: A review of synthesizing, properties and applications,” *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 5, pp. 3919–3945, 2014.
- [7] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, and C. Galiotis, “Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 3, pp. 357–401, 2010.
- [8] W. Obitayo and T. Liu, “A Review: Carbon Nanotube-Based Piezoresistive Strain Sensors,” *J. Sensors*, vol. 2012, pp. 1–15, 2012.
- [9] C. González, J. J. Vilatela, J. M. Molina-Aldareguía, C. S. Lopes, and J. LLorca, “Structural composites for multifunctional applications: Current challenges and future trends,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 89, pp. 194–251, 2017.
- [10] J. Oliveira, V. Correia, H. Castro, P. Martins, and S. Lanceros-Mendez, “Polymer-based smart materials by printing technologies: Improving application and integration,” *Addit. Manuf.*, vol. 21, no. March, pp. 269–283, 2018.
- [11] X. Wang *et al.*, “Highly sensitive and stretchable piezoresistive strain sensor based on conductive poly(styrene-butadiene-styrene)/few layer graphene composite fiber,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 105, pp. 291–299, 2018.
- [12] S. L.-M. Bruna F. Goncalves, Pedro Costa, Juliana Oliveira, Sylvie Ribeiro, Vitor Correia, Gabriela Botelho, “Green solvent approach for printable large deformation thermoplastic elastomer based piezoresistive sensors and their suitability for biomedical applications,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 54, no. 20, pp. 2092–2103, 2016.
- [13] Z. Kappassov, J. A. Corrales, and V. Perdereau, “Tactile sensing in dexterous robot hands - Review,” *Rob. Auton. Syst.*, vol. 74, pp. 195–220, 2015.
- [14] N. Hasanabadi, H. Nazockdast, S. Balog, and M. Lattuada, “Rheological characterization of nanostructured material based on Polystyrene-b-poly(ethylene-butylene)-b-polystyrene (SEBS) block copolymer: Effect of block copolymer composition and nanoparticle geometry,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 149, pp. 192–206, 2017.
- [15] J. Wu *et al.*, “Rinse-resistant superhydrophobic block copolymer fabrics by electrospinning, electrospraying and thermally-induced self-assembly,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 422, pp. 769–777, 2017.
- [16] P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, and J. K. Kim, “Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 10, pp. 1345–1367,

- 2010.
- [17] C. A. Sierra, C. Galán, J. G. Fatou, M. D. Parellada, and J. A. Barrio, “Thermal and mechanical properties of poly-(styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene) triblock copolymers,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 38, no. 17, pp. 4325–4335, 1997.
 - [18] N. S. Karode, A. Poudel, L. Fitzhenry, S. Matthews, P. R. Walsh, and A. B. Coffey, “Evaluation of interfacial region of microphase-separated SEBS using modulated differential scanning calorimetry and dynamic mechanical thermal analysis,” *Polym. Test.*, vol. 62, pp. 268–277, 2017.
 - [19] P. Costa, A. Maceiras, M. San Sebastián, C. García-Astrain, J. L. Vilas, and S. Lanceros-Mendez, “On the use of surfactants for improving nanofiller dispersion and piezoresistive response in stretchable polymer composites,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, no. 39, pp. 10580–10588, 2018.
 - [20] P. Costa, J. Silva, V. Sencadas, R. Simoes, J. C. Viana, and S. Lanceros-Méndez, “Mechanical, electrical and electro-mechanical properties of thermoplastic elastomer styrene-butadiene-styrene/multiwall carbon nanotubes composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 3, pp. 1172–1179, 2013.
 - [21] J. GeorgeDrobny, “Handbook of Thermoplastic Elastomers. 5 - Styrenic Block Copolymers,” in *Handbook of Thermoplastic Elastomers.*, Plastics Design Library, Ed. 2007, pp. 161–177.
 - [22] H. Shi, D. Shi, C. Li, S. Luan, J. Yin, and R. K. Y. Li, “Preparation of functionalized graphene/SEBS-g-MAH nanocomposites and improvement of its electrical, mechanical properties,” *Mater. Lett.*, vol. 133, pp. 200–203, 2014.
 - [23] P. Enrique-Jimenez *et al.*, “Control of the structure and properties of SEBS nanocomposites via chemical modification of graphene with polymer brushes,” *Eur. Polym. J.*, vol. 97, no. September, pp. 1–13, 2017.
 - [24] N. S. Allen *et al.*, “Photooxidation of styrene-ethylene-butadiene-styrene (SEBS) block copolymer,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 162, no. 1, pp. 41–51, 2004.
 - [25] N. Calisi, P. Salvo, B. Melai, C. Paoletti, A. Pucci, and F. Di Francesco, “Effects of thermal annealing on SEBS/MWCNTs temperature-sensitive nanocomposites for the measurement of skin temperature,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 186, pp. 456–461, 2017.
 - [26] N. S. Allen *et al.*, “Degradation and stabilization of styrene-ethylene-butadiene-styrene (SEBS) block copolymer,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 71, no. 1, pp. 113–122, 2000.
 - [27] P. Costa, S. Ribeiro, and S. Lanceros-Mendez, “Mechanical vs. electrical hysteresis of carbon nanotube/styrene-butadiene-styrene composites and their influence in the electromechanical response,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 109, pp. 1–5, 2015.

CAPÍTULO 5. Efecto del proceso en la piezorresistividad.

Tras comprobar el efecto de la naturaleza de la matriz y de la carga, se analiza el efecto del proceso de mezcla en la dispersión, en el grado de percolación y en definitiva en las propiedades finales del composite obtenido. Para ello se mantiene las matrices ya conocidas de PC y SEBS (polímero rígido y elástico respectivamente) y como carga conductora los nanotubos de carbono que en este capítulo se dispersan en fundido mediante el proceso de extrusión y en los mismos porcentajes seleccionados hasta el momento. De este modo, se podrán comparar dos procesos de dispersión diferentes, el de dispersión por disolución y el de dispersión por fundido mediante extrusión. Además del propio proceso de dispersión se analiza también la repercusión de posteriores procesos de transformación sobre los composites preparados.

Los materiales seleccionados y el método de extrusión aplicado suponen un importante avance hacia el objetivo principal, de alcanzar propiedades piezorresistivas en productos fabricados por impresión 3D, concretamente por el método de fusión de filamento (FDM) al permitir la extrusión poder disponer el material piezorresistivo en forma de grana. Próxima publicación “*Polycarbonate based multifunctional self-sensing 2D and 3D printed structures for aeronautic applications*”, P. Costa, J. R. Dios, J. Cardoso, J. J. Campo, C. R. Tubio, B.F. Gonçalves, N. Castro, S. Lanceros-Méndez, ya en revisión.

5.1 Introducción

El proceso de dispersión en disolución visto hasta ahora es apropiado para el desarrollo de tintas para serigrafía, sistemas de proyección aerosol y los procesos de inyección de tintas[1]. Siendo por otra parte la dispersión en fundido mediante extrusión, un método más apropiado para el desarrollo de materiales más orientados hacia procesos industriales (altas series) como la inyección, la compresión, la laminación y la obtención de filamentos para la impresión 3D o “*Fused Deposition Modelling*” (FDM)[2]. Dado que el formato de presentación final del material así disperso en fundido es muy similar al de la materia prima termoplástica industrial, siendo generalmente en forma granular denominada comúnmente granza o pellet.

La extrusión de polímeros es un proceso escalable y libre de solventes que se aplica de modo habitual a nivel industrial en dos niveles productivos diferentes para:

- La elaboración de formulaciones (compounds) a partir de materiales termoplásticos, aditivos, cargas y otros materiales que se mezclan obteniendo un nuevo material formulado o compound[3].
- El desarrollo de productos finales como puedan ser láminas y perfilería, films y envases (extrusión soplado y extrusión calandrada) [4].

La extrusión es un proceso antiguo, al parecer fue a partir de 1797 cuando Joseph Bramah patentó el primer proceso de extrusión[5] para hacer un tubo de plomo y se comenzó a aplicar desde entonces a un buen número de metales. Posteriormente se aplicó incluso para extraer recursos naturales y la elaboración de alimentos como las pastas y los embutidos, más tarde a principios del siglo veinte, fue adaptado e implantado en la industria de la transformación de los materiales plásticos y el caucho.

En el presente capítulo, se consideran nuevamente los MWCNT para el desarrollo de nuevos materiales piezorresistivos elaborados por dispersión en fundido mediante el proceso de extrusión. Los nanotubos de carbono, disponen de buenas propiedades intrínsecas como; una alta conductividad eléctrica y la mayor relación de aspecto (longitud / diámetro)[6] y son materiales ideales para reforzar los polímeros aislantes y dotarles de nuevas funcionalidades eléctricas y mecánicas. Además de los umbrales de percolación bajos, la sensibilidad piezorresistiva de los compuestos de MWCNT dentro de los materiales semiconductores, es generalmente mayor[7][8] que la de otras cargas (como se ha comprobado en el capítulo anterior), e incluso aplicados en otras matrices de naturalezas muy diferentes como es el hormigón[9] aportando también sensores piezorresistivos en el sector de la construcción[10].

El policarbonato (PC) aunque hasta ahora no es el material que mejores propiedades nos ha ofrecido en disolución, es un polímero termoplástico que es ampliamente utilizado para los procesos de fusión como extrusión, inyección e incluso también de alto interés para impresión 3D dadas sus altas prestaciones, mecánicas, eléctricas, térmicas y ópticas [11][12]. Como se ha demostrado en otros procesos, las formulaciones de PC reforzadas con MWCNT pueden llegar a mostrar propiedades piezorresistivas altas (GF mayores que 10) y bajos umbrales de percolación [13]. Presenta incluso una de las resistencias al impacto más alta de todos los termoplásticos, siendo actualmente muy aplicado en soluciones donde se requiere blindaje y transparencia[14]. Sus variadas propiedades incluso de biocompatibilidad le permiten un amplio campo de aplicación en el sector biomédico y salud[15], como el desarrollo de prótesis, la fabricación de lentes ópticas e incluso elementos de uso dental como las férulas para ortodoncia.

A pesar de su alta aplicabilidad en una gran variedad de áreas y procesos, en impresión 3D por FDM el policarbonato es un polímero aún poco frecuente dadas las dificultades que presenta a pesar de ser un polímero amorfo. En general suele presentar poca adherencia a la superficie de trabajo e introduce altas tensiones mecánicas residuales en la pieza impresa. Sin embargo, su presencia en soluciones aditivas 3D es cada vez mayor, dado su alto potencial en aplicaciones para distintos sectores como el desarrollo mediante impresión 3D de scaffolds y prótesis (máxima personalización), así como en el desarrollo de utillajes por impresión 3D para el moldeo industrial gracias a sus excelentes prestaciones combinadas térmicas y mecánicas[16].

Por otra parte, el empleo de materiales blandos y elásticos procesables por impresión 3D como los elastómeros termoplásticos permite abrir toda una gama de posibilidades en arquitecturas más biobasadas y orgánicas, así como poder combinar y aportar nuevas funcionales en la misma pieza final[17].

5.2 Preparación de composites por fundido

Para formular composites por el proceso de extrusión se parte del polímero matriz en forma granular denominada granza en la cual se dispersa la carga generalmente en polvo. Añadir las cargas con dimensiones nano directamente a la granza es un proceso complejo desde el punto de vista de su manipulación industrial, dada su alta volatilidad y efecto en la salud de las personas que lo manipulan, así como efectos derivados de las cargas estáticas hacia los equipos cercanos al proceso. Por lo que requiere medidas de seguridad especiales en el trabajo. Las posibles soluciones en materia de seguridad laboral, pasan por dos metodologías diferentes como son, el empleo de extrusoras pequeñas para poder operar a escala de laboratorio dentro de campanas de seguridad o

con filtros "High Efficiency Particle Arresting" HEPA, o bien, partir de concentrados donde el nanomaterial está ya previamente disperso en la matriz polimérica a una mayor concentración y se diluye con más polímero hasta bajar al concentrado deseado. La primera opción es válida si se trabaja con pequeñas cantidades (gramos), pero si se requieren algunos kilogramos para los procesos de extrusión e impresión es preferible la segunda opción, diluir a partir de concentrados. Al disponer de concentrados comerciales adecuados para los objetivos de la investigación se optó por la segunda opción. Por lo tanto, se parte del mismo concentrado de MWCNT al 15% en policarbonato Plasticyl PC1501 (Nanocyl) ya aplicado en el proceso por disolución y que contiene el mismo tipo de nanotubos de carbono que los empleados hasta ahora tanto en polvo por disolución directa (DD) como aplicado en la dispersión por disolución (D). En cuanto a la matriz de policarbonato se disponen de dos grados diferentes de índice de fluidez, el Makrolon 2205 y Makrolon 2405, ambos de Covestro. Ambos grados de PC comparten las mismas propiedades salvo la densidad y el índice de fluidez, ver Tabla 5.1.

Tabla 5.1.- Propiedades comparativas del Makrolon® 2405 y Makrolon® 2205.

PROPIEDADES	Norma	Unidades	Condiciones	Makrolon 2205	Makrolon 2405
Secado de la granza		°C/h		120 °C/2 - 3 h	120 °C/2 - 3 h
Resistividad volumétrica	IEC 60093	Ω.m		10 ¹⁴	10 ¹⁴
Resistividad superficial	IEC 60093	Ω/sq		10 ¹⁶	10 ¹⁶
Permitividad Relativa	IEC 60250		100 Hz - 1MHz	3,1 - 3,0	3,1 - 3,0
Factor de disipación	IEC 60250	1,00E-04	100 Hz - 1MHz	5,0 - 90	5,0 - 90
Módulo de Young	ISO 527-1,2	MPa	1 mm/min	2400	2400
Res. a la tracción a rotura	ISO 527-1,2	MPa	50 mm/min	60	65
Deformación a rotura	ISO 527-1,2	%	50 mm/min	>50	>50
Res. a impacto Charpy	ISO 180	KJ/m ²	Con entalla	55	65
Índice de Fluidez	ISO 1133	g/10 min	300°C; 1.2 Kg	37,00	20,00
Densidad	ISO 1183-1	Kg/m ³		1190	1200
Absorción de agua	ISO 62	%	agua 23 °C (a saturación)	0,30	0,30
Temp. de transición vítrea	ISO 11357-1, -2	°C	10 °C/min	145	144
Temp. Vicat	ISO 306	°C	50 N; 120 °C/h	146	146
Coef. térmico de expansión lineal	ISO 11359-1, -2	10 ⁻⁴ /K	23 - 55 °C	0,65	0,65
Conductividad térmica	ISO 8302	W/(m.K)	23 °C 50 % humedad	0,2	0,2
Temp. de fusión		°C		280 - 320	280 - 320
Temp. de plastificación		°C		250 - 260	250 - 260

En la hoja técnica del concentrado Plasticyl PC1501 de Nanocyl, se recomienda diluir este concentrado con la matriz Makrolon 2205, por lo que se adquirió posteriormente este grado por presentar además un bajo índice de fluidez y que quizás podría facilitar una mayor y mejor dispersión de las nanocargas. En la Tabla 5.2, se comparan las propiedades eléctricas de los siguientes policarbonatos diluidos a partir de la información disponible en las hojas técnicas de Nanocyl, según las cuales se alcanza un

buen umbral de percolación por extrusión entorno a la dispersión del 1% de presencia de MWCNT, ver Tabla 5.2.

Tabla 5.2.-Plasticyl PC 1501 propiedades de la hoja técnica del fabricante (Nanocyl)

Propiedad	Norma	Unid.	PLASTICYL PC1505	+ M2205			+M2405
			Sin dilución 15% CNT	Dilución 3% CNT	Dilución 2% CNT	Dilución 0% CNT	Dilución 0% CNT
Densidad	ISO 1183	(g/cc)	1,175				
Índ. de Fluidez	(300°C; 1,2 kg) ISO 1133:1997	g/10 min	≤ 5.6	0,9	16,9	37	20
Resistividad volumétrica	ASTM D4496	Ω.cm		5,4 10 ¹	1,2 10 ³	1.10 ¹³	
Resistividad superficial	IEC 167	Ω/sq		1,2 10 ³	1,70 10 ⁴	1.10 ¹⁵	
M. de Young	ISO 527-1,2	MPa		2683	2584	2141	
R. a Tracción	ISO 527-1,2	MPa		16	23	46	
R. Imp. Charpy	ISO 180	KJ/m ²		6	10	31	

5.2.1 Dispersión en fundido por extrusión

Se llevó a cabo en GAIKER mediante una extrusora industrial de doble husillo modelo Leistritz micro 27 GL – 36 D (Figura 5.1), con las siguientes características:

- Diámetro de los husillos: 27 mm
- Longitud del husillo: 36 D.
- Número máximo de revoluciones: 500 rpm
- Zonas de calefacción: 10
- Zonas de refrigeración: 8
- Tipo refrigeración: Agua (Refrigeración intensiva de cilindro ZIK)
- Temperatura máxima masa fundida: 350 °C

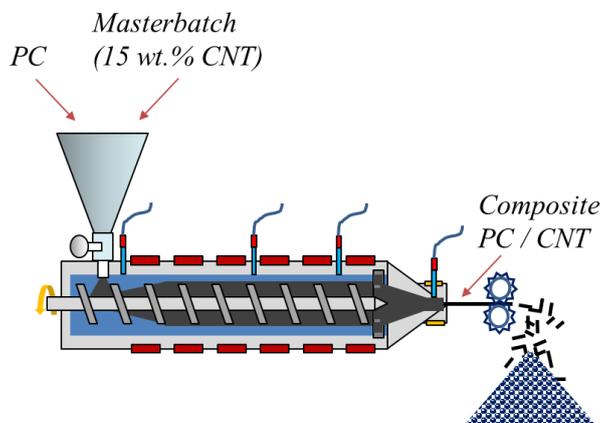


Figura 5.1.- Extrusora de doble husillo corotante Leistritz (Gaiker).

Los compounds de PC se prepararon a partir del concentrado PC1501 diluidos con M2405 y M2205. Para cada compound se preparó un total de 1 – 5 Kg de compound, en granza para poder desarrollar posteriormente placas y filamentos para su caracterización.

En el caso del policarbonato, inicialmente se emplearon unas condiciones iniciales referenciadas como Lote 1, a temperatura y condiciones siguiendo las recomendaciones técnicas del fabricante. También se probó a cambiar las condiciones de extrusión a mayor temperatura con el fin de bajar la viscosidad y favorecer la dispersión (Lote 2), con el objetivo de mejorar la procesabilidad y las propiedades piezorresistivas finales obtenidas. Uno de los aspectos observados más importante en el proceso de extrusión para ambos grados de PC, fue el fuerte incremento de la viscosidad en el desarrollo de los compounds por encima del 2% de carga, haciendo subir el consumo de la máquina para mantener las condiciones de proceso de un modo importante. Tanto así que en las formulaciones al 5, 7 y 10% el aumento de la viscosidad del compound implicaba un incremento del “gasto de la extrusora” del 60 – 70 y al 80%, cuando al 0,25% de MWCNT era solo del 27%. Las condiciones de procesado para ambos Lotes se recogen en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3.- Parámetros de proceso para los compounds de M2205 y M2405 con PC1501

Parámetros de Proceso		Lote 1	Lote 2
Extrusión de PC			
Secado previo del material:		120 °C durante 4 horas	120 °C durante 4 horas
Temperaturas de plastificación:		250 - 270 °C	250 - 300 °C
Velocidad:	M2405	55 - 150 rpm	25 rpm
	M2205	25 rpm	25 rpm
Vibración alimentación:	M2405	1,5	2
	M2205	2	2
Recogida arrastre:		50 %	100%
Refrigeración:		aire	agua

En el caso del elastómero SEBS, aunque en disolución se partió de un SEBS en polvo Calprene H6110 (Dynasol), fue necesario para adaptarse al proceso partir de un concentrado de SEBS en granza al 10% de MWCNT (SEBS P1001) y se diluyó además con un SBS (Allod) de cara a mejorar su procesabilidad para la impresión 3D por FDM.

Con este cambio de formulación el proceso de extrusión fue mucho más fácil que en el caso del PC, al no incrementarse tanto la viscosidad, pudiéndose obtener granza sin problemas. Las condiciones de proceso del SEBS se recogen en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4.- *Parámetros de proceso para los compounds de SEBS 1001 diluido con SBS.*

Parámetros de Proceso	Lote 1
Extrusión de SEBS/SBS	
Secado previo del material:	120 °C durante 4 horas
Temperaturas de plastificación:	185 - 190 - 195 - 200 °C
Velocidad:	25 rpm
Vibración alimentación:	1,6
Recogida arrastre:	80 %
Refrigeración:	aire

En la Tabla 5.5 se presenta un resumen de todos los compounds de dispersión en fundido preparados por extrusión para el PC y el SEBS/SBS.

Tabla 5.5.- *Compounds en granza por dilución de los concentrados PC P1501 y SEBS P1001*

Formulaciones de partida	Dilución	% MWCNT								Lotes
		0%	0,25%	0,5%	1%	2%	5%			
M2405 + % PC1501	Extrusión	0%	0,25%	0,5%	1%	2%	5%			1,2
M2205 + % PC1501	Extrusión	0%	0,25%	0,5%	1%	2%	5%	7%	10%	1,2
SBS + % SEBS 1001	Extrusión	0%	0,25%	0,5%	1%	2%	5%			1

5.2.2 Procesado por laminación

Para determinar las propiedades de los compuestos de PC y SBS/SEBS cargados con MWCNT y dispersos en estado fundido, a partir de la granza se procesaron láminas mediante laminación directa de la granza para obtener así láminas delgadas de material con espesor entre 1 – 2 mm, a partir de las cuales poder fácilmente obtener las probetas mecanizadas y adecuadas para cada ensayo. El proceso de laminación se realizó en GAIKER mediante un equipo laminador industrial en continuo RELIANT®, que entre otros procesos permite obtener láminas directamente del material en granza, (Figura 5.2).

Figura 5.2.- *Equipo de laminación RELIANT (Gaiker) y muestras laminadas.*

El proceso consta de una cinta transportadora en continuo de 1 m de ancha, sobre la que se deposita el material en forma de granza, la cual al pasar primero por una zona caliente funde el material y continua a velocidad constante programable hacia una zona

más fría de laminación y compactación mediante rodillos. La zona final de recogida del material en forma de lámina permite incluso para grandes cantidades, recoger de un modo continuo el material en forma de bobina al final del proceso. El proceso si lo requiere, también permite añadir distintos materiales en otros formatos como polvo, film, textiles, núcleos de espuma o nido de abeja entre otros, de modo que permite combinar distintos materiales y laminarlos en una estructura sándwich o multicapa 2D. El proceso de laminación de los composites en granza se realizó en distintas condiciones (Tabla 5.6), según las necesidades de cada matriz (PC y SBS/SEBS):

- Para los compounds de matriz policarbonato se procesó a una temperatura de 250 °C y se obtuvieron láminas de entre 1 - 2 mm de espesor.
- En el caso de las matrices de SBS/SEBS se procesó a una temperatura de 200 °C y se obtuvieron láminas de entre 1 - 2 mm de espesor.

Tabla 5.6.- Parámetros de laminación para cada uno de los compounds

Parámetros de Proceso de Laminación	PC	SEBS/SBS
Secado previo del material:	120 °C durante 4 horas	120 °C durante 4 horas
Temperaturas de plastificación:	250 °C	200 °C
Velocidad de la cinta (m/min):	0,5	0,5
Altura del túnel (mm):	4	4
Altura cilindros de compactación (mm):	2	2
Presión (bares):	5	5

5.2.3 Procesado por inyección

Al disponer de los compounds en forma de granza, se probó a inyectar los compounds de policarbonato en base al M2205 para comprobar el efecto del proceso en las propiedades eléctricas y piezorresistivas. Se inyectaron placas rectangulares con las medidas 70 x 40 x 1.5 mm con punto de inyección lateral a lo largo del lado más corto de la probeta, (Figura 5.3).

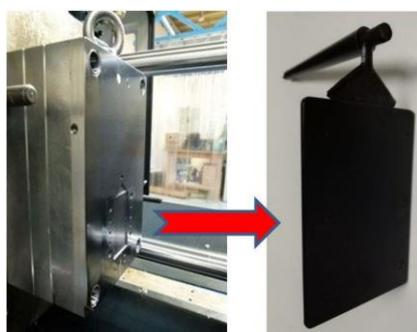


Figura 5.3.- Cavity de molde y pieza inyectada, Gaiker.

Las pruebas de inyección se realizaron en una mini inyectora DEMAG 25-280/35. Se trata de una inyectora convencional de pequeño tamaño (Figura 5.4), con las características técnicas que pueden observarse en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7.- Características técnicas de la inyectora.

Características técnicas de la inyectora	
Fuerza de cierre de molde (Tn)	25
Dimensiones de placa (mm)	460 x 450
Distancia útil entre columnas (mm)	280 x 280
Altura de molde (mm)	160 a 475
Diámetro de husillo (mm)	40
Presión de inyección máxima (bar)	2755
Volumen teórico de inyección (cm ³)	14
Relación L/D de husillo	20



Figura 5.4.- Inyectora DEMAG 25-280/35, GAIKER.

Los compounds se pudieron inyectar y, a pesar de la diferencia en la proporción de carga en los diferentes compuestos, la presión de inyección y las condiciones de inyección han podido ser las mismas, (Tabla 5.8), posiblemente debido a la bajada de la viscosidad de los compounds termoplásticos ante la alta cizalla presente en el proceso de inyección.

Tabla 5.8.- Parámetros de proceso de inyección para los compounds de M2205 con PC1501.

Parámetros de Inyección de PC	M2205
Secado previo del material:	80 °C durante 48 horas
Temperaturas de plastificación:	60 – 260 – 270 – 280 - 290 °C
Dosificación	65 mm
Revoluciones de dosificación	150 1/minuto
Conmutación en la posición de husillo	10 mm
Velocidad de inyección	30 mm/s
Tiempo de inyección	2,2 segundos
Presión de inyección hidráulica	65 bar
Presión de retención	desactivada
Temperatura de molde	80 °C

Se aprecia en la Figura 5.5, que en las probetas con bajo porcentaje de carga la presencia del policarbonato en superficie reproduce el acabado brillante del molde, pero a medida que se incrementa el porcentaje de carga lo va perdiendo, adquiriendo un aspecto mate. Incluso al 5 y 7% se aprecian las corrientes de flujo de la carga llenando

la pieza. La matriz del policarbonato con la alta concentración de MWCNT ya no es capaz de mantener sus propiedades ópticas iniciales.

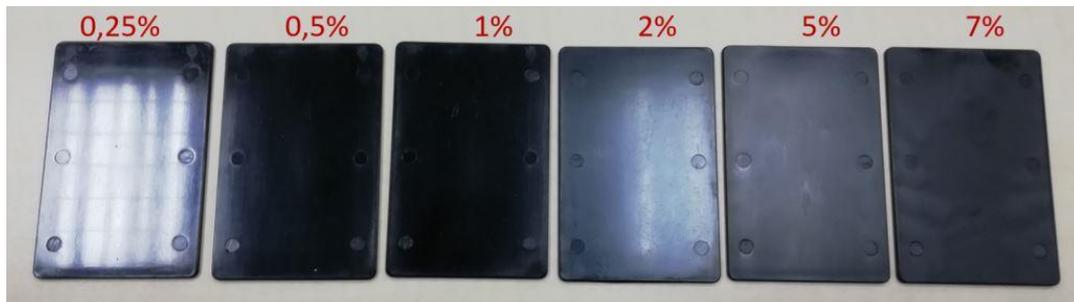


Figura 5.5.- Evolución de las probetas inyectadas de PC M2205 con distintos % de MWCNT.

5.3 Caracterización de los compounds obtenidos

5.3.1 Caracterización morfológica de la dispersión en fundido

Se evaluó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) Hitachi S-4800 con voltaje de aceleración de 10 kV, para evaluar la superficie y la morfología de la sección transversal de los materiales. Las muestras se recubrieron con 10 nm de espesor de oro por pulverización catódica, Emitech K550X. En la Figura 5.6 se observa de izquierda a derecha la matriz de PC M2205 con un incremento de carga de MWCNT y se compara en la parte superior los composites preparados inicialmente por dispersión líquida con los composites preparados por extrusión en la parte inferior.

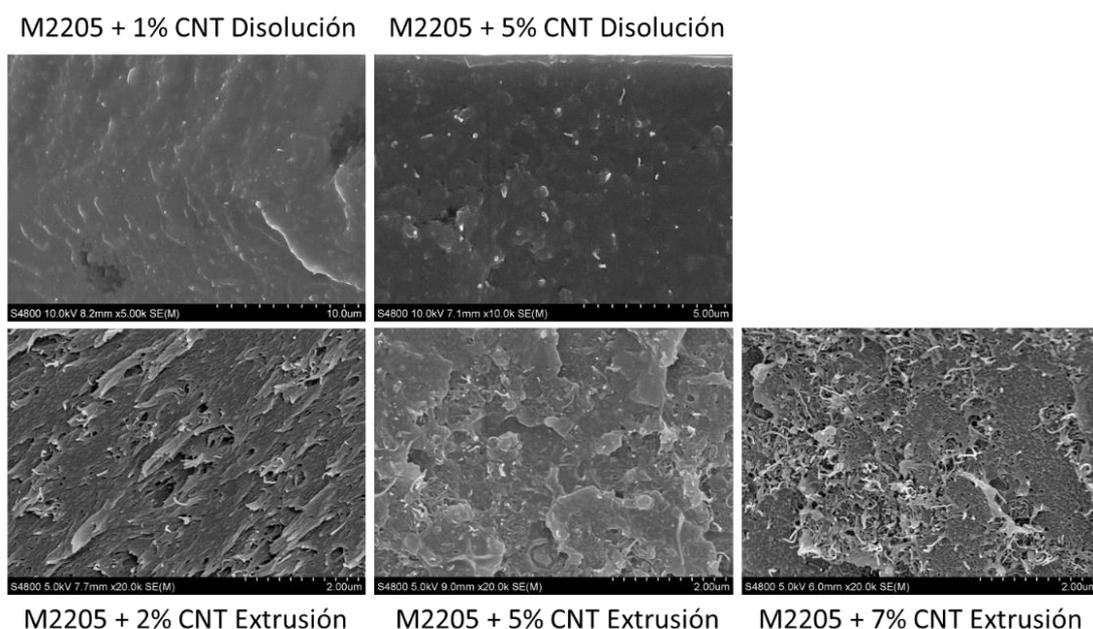


Figura 5.6.- Imágenes de SEM de PC M2205 comparativas entre disolución y extrusión.

Aunque en ambos se aprecian unas dispersiones similares, la presencia de aglomerados quizás es más notoria en las imágenes de los composites realizados por extrusión, siendo más acusados sobre todo al 7% de MWCNT donde el incremento de la viscosidad dificulta la dispersión de las zonas de mayor concentración del concentrado de partida.

En el caso del SEBS observando las imágenes de la Figura 5.7 para la dispersión en disolución al 5%, las dos imágenes superiores al mismo aumento presentan concentraciones diferentes de MWCNT con una mayor presencia de aglomerados en la primera imagen, sin embargo, en las imágenes inferiores por extrusión para el 5% se aprecia una mejor dispersión en extrusión que en disolución.

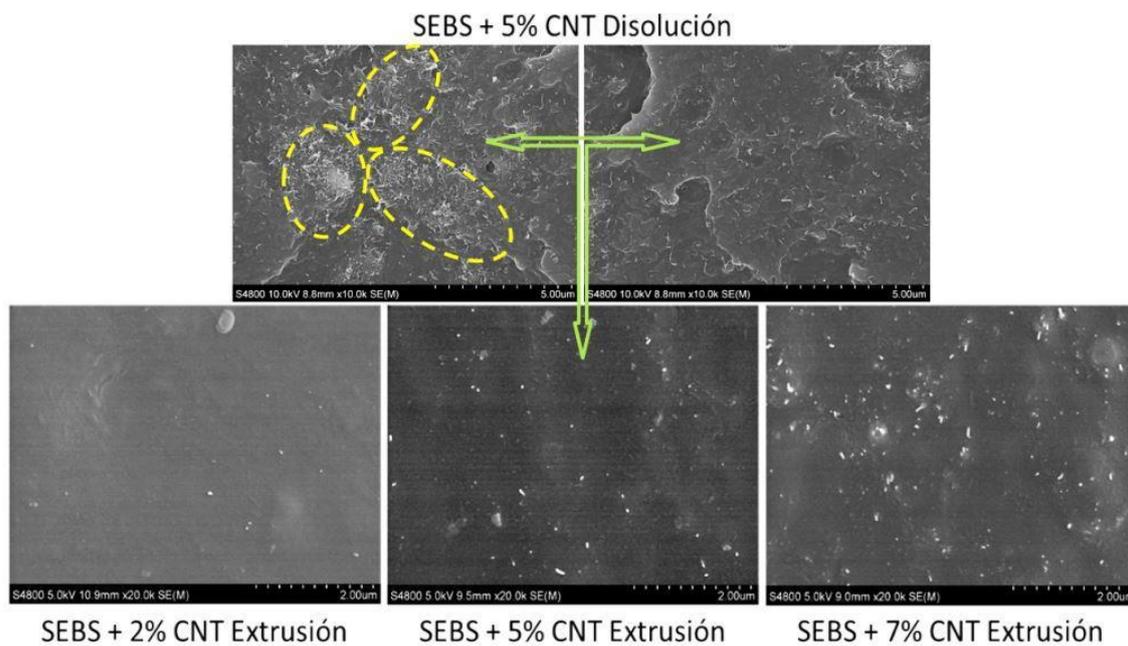


Figura 5.7.- Imágenes de SEM de SEBS comparativas entre disolución y extrusión.

En la dispersión por disolución ya se comprobó anteriormente por SEM la presencia de aglomerados para la dispersión del SEBS (Figura 3.1) lo cual repercutió en una disminución de propiedades eléctricas frente a otras matrices (Figura 3.23). Sin embargo, en el caso de la extrusión del SBS/SEBS durante el proceso presentó una menor viscosidad que en el caso del PC lo que ha podido permitir una mejor dispersión de la carga. Es importante también recordar que, en esta comparativa entre dispersión y extrusión, en el caso del SEBS se comparan matrices poliméricas diferentes dado que los composites elaborados por disolución son solo a partir de un SEBS en polvo (Dynasol) y en el caso del composite por extrusión, se parte de un concentrado de SEBS de otra casa comercial (Nanocyl) y se diluye en SBS (Allod), siendo este cambio de formulación necesario para poderlo procesar por extrusión y alcanzar así una adecuada dispersión.

5.3.2 Análisis por espectroscopía de infrarrojos

La caracterización química de las muestras se realizó mediante un análisis de espectroscopía infrarroja transformada de Fourier (FTIR) (equipo Jasco FTIR-4100), utilizando el modo de reflectancia total atenuada (ATR) de 4000 a 600 cm^{-1} , con 64 escaneos con una resolución de 4 cm^{-1} . Como se aprecia en la Figura 5.8 para el PC, tanto en las muestras de PC como de SEBS, no se encontraron diferencias entre los espectros obtenidos para las muestras obtenidas a partir de los polímeros base con respecto a los compuestos con un 5% de MWCNT elaborados por los distintos procesos.

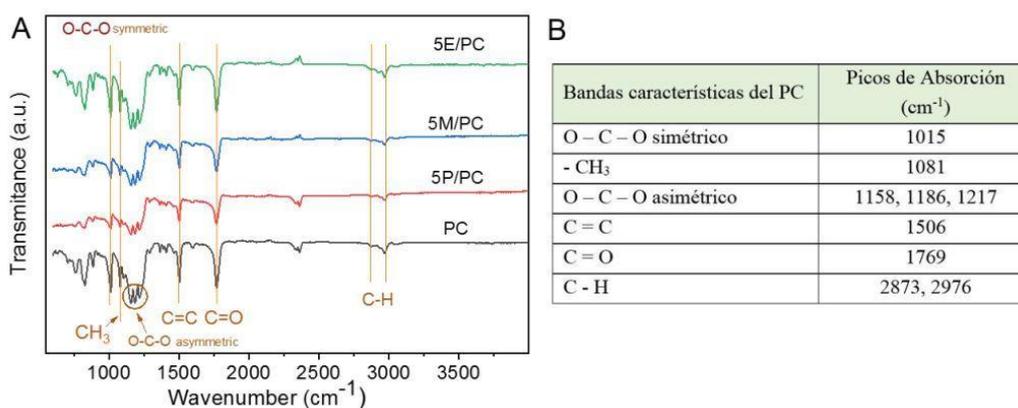


Figura 5.8.- A) Espectros de IR del PC M2205 comparativas entre disolución (Powder-P, Masterbatch-M) y extrusión (E), B) Bandas FTIR características del PC.

Se observa el mismo resultado para las muestras dispersas por ambos procesos, tanto en disolución (M y P) como en extrusión (E). La semejanza de los distintos espectros indica que no existe interacción química entre la carga y las matrices como ya se observó anteriormente y además tampoco le afecta el proceso de dispersión a la naturaleza química de los composites obtenidos. En el caso del SEBS no hay diferencias en la comparativa de procesos de dispersión, pero de partida se trata de dos formulaciones diferentes. Siendo SEBS en el caso de la disolución y SBS/SEBS en el caso de la extrusión. El espectro de IR de los composites de SBS/SEBS muestra la presencia de polipropileno, como se observa en la Figura 5.9.

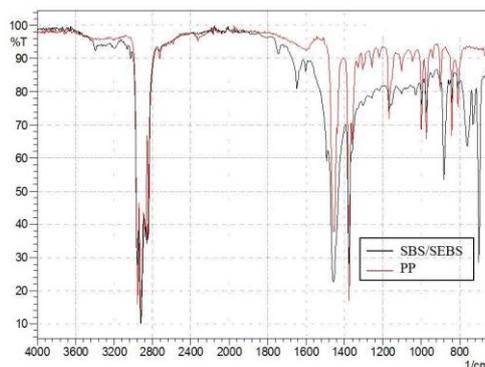


Figura 5.9.- Espectros comparativos de IR del SBS/SEBS y el PP.

El polímero elastómero termoplástico (SBS), al parecer, contiene en su formulación trazas de polipropileno (PP) como nos indica su espectro de IR en el cual se comprueba con la presencia de bandas del PP especialmente en la zona de 1400 a 800 cm^{-1} . Esta presencia se constata también con los ensayos de DSC presentados a continuación.

5.3.3 Análisis térmico TG y DSC

Se realizó calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétricos (TGA), utilizando el equipo Metter-Toledo TGA / DSC1. Las mediciones de TGA se realizaron desde hasta 600 °C a una velocidad de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno. Luego, entre 600 y 800 °C, la muestra se calentó en una atmósfera de oxígeno a 10 °C/min para degradar completamente el material orgánico en la muestra.

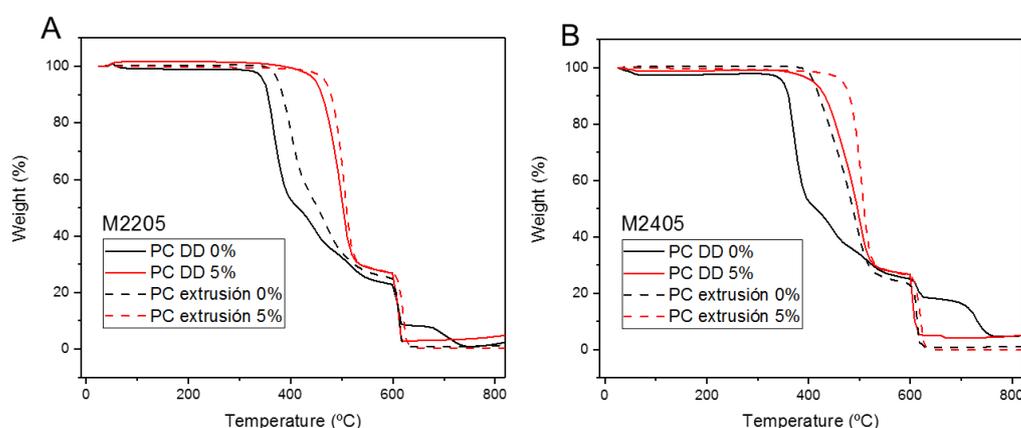


Figura 5.10.- Termograma gravimétrico para ambos policarbonatos A) M2205, B) M2405, dispersos mediante disolución directa (DD - líneas continuas) y extrusión (líneas discontinuas).

En la Figura 5.10 se presenta de modo comparativo el comportamiento térmico por termogravimetría de ambos tipos de policarbonatos M2205 (a la izquierda) y el M2405 (a la derecha) ambos presentan un comportamiento similar:

- En ambos casos a medida que se incrementa la presencia de carga de MWCNT, el inicio de la temperatura inicial de degradación se desplaza a temperaturas más altas como ya se observó en capítulos anteriores.
- Comparando en la Figura 5.10, los procesos de dispersión por disolución (línea continua) o por extrusión (línea discontinua), se observa para ambos policarbonatos que el material disperso por extrusión es más estable de partida al no haber sufrido el proceso de la disolución, al ser la temperatura de inicio de la degradación en fundido un poco superior, pero posteriormente tienden a igualarse a concentraciones altas de MWCNT.

En el caso del SEBS extruido, presenta su temperatura de degradación en torno a 435 °C coincidiendo con otros trabajos [18] y no se aprecian diferencias en su estabilidad térmica debido al proceso de dispersión, (Figura 5.11).

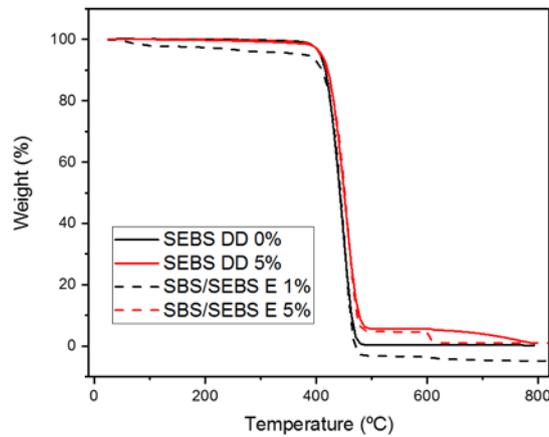


Figura 5.11.- Termograma comparativo del SEBS mediante procesos de disolución y extrusión.

Las mediciones de DSC se realizaron para evaluar las transiciones del polímero y sus respectivos compuestos, realizando un barrido inicial de temperatura, un barrido de enfriamiento y finalmente un nuevo barrido de temperatura (el mostrado en las figuras) para eliminar el historial térmico y poder así comparar en las mismas condiciones una vez eliminado su historial térmico. Siendo el policarbonato un polímero amorfo, solo presenta una transición vítrea entorno a los 148 °C y en ausencia de carga no se aprecian cambios destacables por el hecho de ser procesado de un modo u otro. Pero sí se aprecia una cierta disminución de la temperatura de transición vítrea en el caso de los composites extruidos a medida que se incrementa el porcentaje de carga, como se aprecia en la Figura 5.12, con una disminución hasta valores de 132 °C para un 10% de MWCNT. Este cambio en la T_g del PC puede estar relacionada con una mayor influencia del PC de base empleado para la preparación del concentrado de partida.

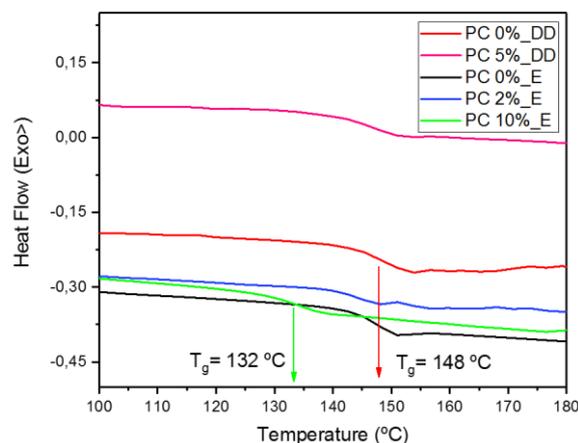


Figura 5.12.- Calorimetrías comparativas del PC M2205 a distintos % MWCNT y procesado por disolución (DD) o extrusión (E).

En el caso del SEBS, se trata como vimos en el capítulo 3 también de un polímero amorfo y como se indica en la bibliografía [19] presenta dos temperaturas de transición vítreas diferenciadas para los grupos: etileno/butileno a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y estireno en el entorno de $80 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$. En los análisis realizados presentados en la Figura 5.13, se aprecia la T_g de la fase blanda (etileno/butileno) cercana a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y no está tan claro para la fase dura (estireno) en la zona de los $80 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ni en los compounds por disolución ni en los compounds por extrusión.

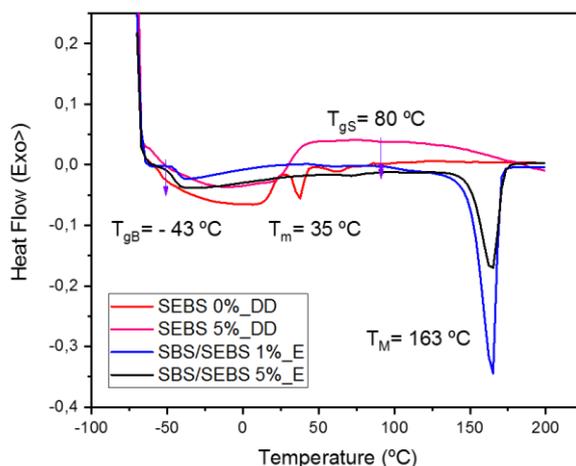


Figura 5.13.- Calorimetrías comparativas del SBS/SEBS a distintos 0% MWCNT y procesado por disolución (DD) o extrusión (E).

Sin embargo, en el caso de los compounds por extrusión aparece un nuevo pico de fusión muy definido a $163\text{ }^{\circ}\text{C}$ debido a la presencia del PP en el SBS que se ha empleado para la dilución del concentrado de SEBS. Como demuestran recientes trabajos [20] la presencia de PP en la formulación permite que sea más procesable por impresión 3D por FDM. Esta presencia del PP se constató también anteriormente en el análisis de IR.

5.3.4 Propiedades eléctricas

Para la comparación de propiedades eléctricas se parte de los resultados anteriores obtenidos mediante dispersión en disolución directa (DD) y se comparan con las medidas realizadas sobre láminas obtenidas por extrusión y laminación para las matrices de PC y SBS/SEBS. Los métodos de ensayo en el caso las muestras transformadas por laminación, al disponer de mayor espesor que los films previos, la metodología de media ha sido el método de dos puntas o directo (recomendable para resistencias por encima de $100\ \Omega$) y el método de medida también se ha adaptado en cada caso a la configuración del material:

- En el caso de los films, se realizó anteriormente aplicando una ligera presión sobre muestras con electrodos circulares de oro depositado por *sputtering* y

representando curvas de intensidad voltaje para la determinación de la resistencia.

- En el caso de los composites laminados se puede aplicar un equipo con electrodos de anillos concéntricos con electrodos de guarda. O bien la medida directa de dos puntas con un electrómetro Keithley 6514 y una Fuente-Medidor Keithley 2602, (Figura 5.14).



Figura 5.14.- A) Medidas de dos puntas, B) Placas obtenidas por laminación y equipos de medidas eléctricas, C) Sistema de anillos concéntricos y Megaohmímetro.

Como instrumento de medida según el nivel de resistencia se empleó:

- $10^{-2} \Omega < R < 10^{11} \Omega$ Electrómetro Keithley 6514 y Keithley 2602, (Figura 5.14 A).
- $10^2 \Omega < R < 10^4 \Omega$ Miliohmímetro LR-2000 (QuadTech).
- $10^4 \Omega < R < 10^{12} \Omega$ Megaohmímetro INS-R022 (Euroasia S.A.), (Figura 5.14 C).

Previamente también se comprueban las distintas conductividades midiendo de modo directo (dos puntas), sobre probetas adecuándolas previamente con electrodos definidos mediante pintura de plata o cintas anisotrópicas en z para garantizar un buen contacto.

En el PC como era de esperar en la Figura 5.15, se puede apreciar como la dispersión por disolución alcanza el grado de percolación antes que por extrusión. El grado de percolación se desplaza hacia contenidos de carga mayores a medida que el proceso es más agresivo con el material. Siendo necesario en el caso de la extrusión una mayor cantidad de CNT para alcanzar un nivel de conductividad suficiente y la meseta de conductividad superior siempre es inferior a medida que el proceso presenta mayor cizalla. Por otra parte, nuevos films preparados por dispersión por disolución presentaron que apenas se diferencian los dos grados de policarbonato M2205 y M2405, pero en el caso de la dispersión en fundido se aprecia una mejor dispersión en el caso del grado de menor índice de fluidez el M2205, coincidiendo así con las recomendaciones de la hoja técnica para el concentrado PC1015. Para comprobar el efecto del proceso se probó a inyectar el material y se comprobó como en el caso de la inyección se desplaza aún más el grado de percolación y disminuye el máximo nivel de conductividad alcanzado, (Figura 5.15).

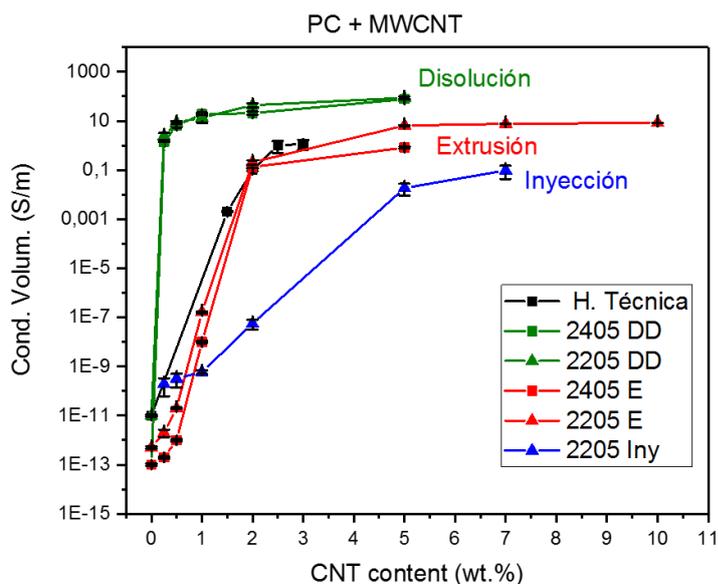


Figura 5.15.- Comparativa de las conductividades alcanzadas por los dos grados de PC procesados por dispersión o por extrusión.

En el caso del SEBS en la Figura 5.16, se pueden observar los resultados de medidas eléctricas comparativas para los composites elastoméricos obtenidos en dilución (solo SEBS) y por extrusión en fundido (SBS/SEBS). Como se sospechaba las condiciones de dispersión en disolución no habían sido lo suficientemente buenas como demuestran también sus resultados eléctricos por debajo incluso de la curva de percolación del proceso de dispersión por extrusión. Es importante también recordar que entre ambos composites comparados existe un cambio de formulación importante por lo que afecta a los resultados de la dispersión y por lo tanto también a los resultados obtenidos en sus propiedades eléctricas.

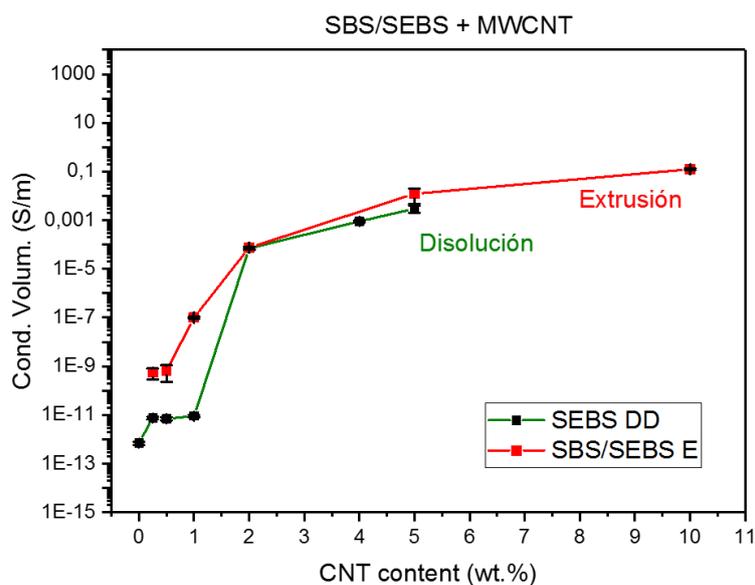


Figura 5.16.- Conductividades alcanzadas por los materiales elastoméricos de base estirénica procesados por dispersión en disolución y por extrusión.

Por lo tanto, en las propiedades eléctricas si se denota una fuerte influencia del proceso, las condiciones de dispersión y composición en la formulación del composite.

En el caso de unas buenas condiciones de proceso y una misma formulación, el umbral de percolación generalmente se alcanza antes en el caso de la dispersión por dilución que en fundido y se acusa aún más dependiendo del índice de fluidez inicial del polímero. Como ya indicaban las imágenes de SEM, en la dispersión en disolución la movilidad es mayor con menos cizalla y en fundido para alcanzar dicha movilidad se requiere más cizalla y puede comprometer a otros factores que afectan a la dispersión, como pueden ser mantener el aspecto ratio (rotura de fibras), la formación de aglomerados e incluso en condiciones de exceso de cizalla puede llegar a niveles de degradación o alteración de la matriz polimérica. Por todo ello es de interés analizar las propiedades reológicas de los materiales para cada proceso, para así poder ajustar las mejores condiciones de cizalla y temperatura en el proceso de dispersión.

5.3.5 *Propiedades reológicas*

En un principio, una de las medidas más importantes para determinar la fluidez de un polímero fundido es la medida del índice de fluidez (*“Melt Flow Index”* - MFI) de los compounds y el efecto de la carga en la fluidez. En el MFI el polímero se funde al alcanzar una determinada temperatura y fluye bajo la presión de una carga constante por una boquilla de diámetro constante, por lo que se puede considerar similar al cabezal de extrusión de la impresión por FDM. Sin embargo, existen algunas diferencias importantes a tener en cuenta:

- En el MFI el material fluye por la presión que ejerce un peso aplicado. En el caso de la impresora 3D unas ruedas traccionadas por un motor paso a paso empujan al material por fricción a través del cilindro de extrusión.
- El diámetro de la boquilla en la impresión suele ser del orden de 0,4 mm y en el ensayo de MFI de 2 mm.

Estas pequeñas diferencias hacen que realmente exista una importante cizalla en el proceso de impresión que no está presente en el ensayo de MFI, por lo que este ensayo muy habitual para procesos como la inyección puede no ser suficiente para el proceso de impresión.

En la práctica se ha observado que algunos materiales no fluyen adecuadamente en el ensayo de MFI (no tienen suficiente carga en el ensayo) pero, sin embargo, se procesan bien en la impresión 3D debido a una mayor presencia de cizalla en el cabezal de la impresora.

En la Figura 5.17 se muestra el resultado de un ensayo de índice de fluidez realizado a un PLA comercial para impresión 3D con propiedades de conductor eléctrico, denominado Proto Pasta.

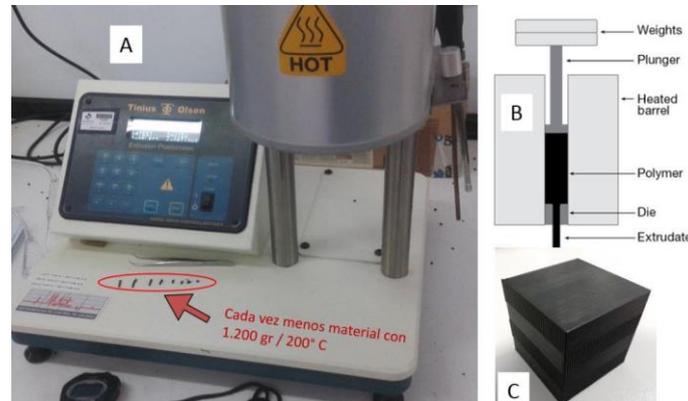


Figura 5.17.- A) Equipo de índice de fluidez y muestras de ProtoPasta (PLA), B) esquema interno del equipo MFI. C) Cubo impreso por FDM con Proto Pasta (PLA).

En la Figura 5.17A, se puede observar como en el caso del Proto Pasta a pesar de realizar el ensayo bajo una carga constante de 1200 gr (según norma) a lo largo del tiempo cada vez se recoge menos material, hasta el punto de llegar a no fluir. Sin embargo, en la práctica este material en condiciones habituales de impresión se trabaja muy bien, como se observa por ejemplo la pieza cúbica obtenida por I3D por FDM, (Figura 5.17 C).

La reología rotacional, mediante condiciones de cizalla oscilatoria de pequeña amplitud “*Small Amplitude Oscillatory Shear- SAOS*” presenta una alta sensibilidad[13] a los parámetros del polímero por lo que es una técnica de ensayo muy adecuada para evaluar el estado de la matriz, el nivel de dispersión, distribución de las nanocargas y poder incluso estimar la estructura de red en los composites poliméricos.

Previamente a toda medida reológica en fundido, es necesario secar todas las muestras a 60 °C durante 24 horas antes de cada ensayo.

Un modo de caracterizar y obtener información de ambas matrices es observar la viscosidad en función del tiempo de relajación de cada polímero.

En la Figura 5.18 se puede apreciar que el M2405 presenta un pico más alto, con un máximo en su tiempo de relajación de 0,022 segundos. Esto significa que está formado por policarbonato con un rango de pesos moleculares estrecho. El hombro en su parte izquierda indica que existe una fracción de menor peso molecular diferenciada, aunque también podría tratarse de un aditivo modificador del flujo. La curva del M2205 tiene una rampa de poca pendiente a su izquierda y una altura mucho más baja. Lo que indica

que existe unas fracciones de polímeros con pesos moleculares más bajos, lo que seguramente le confiere a este grado de PC un mayor índice de fluidez. Su máximo en el tiempo de relajación ocurre a 0,013 segundos, un poco antes del M2405.

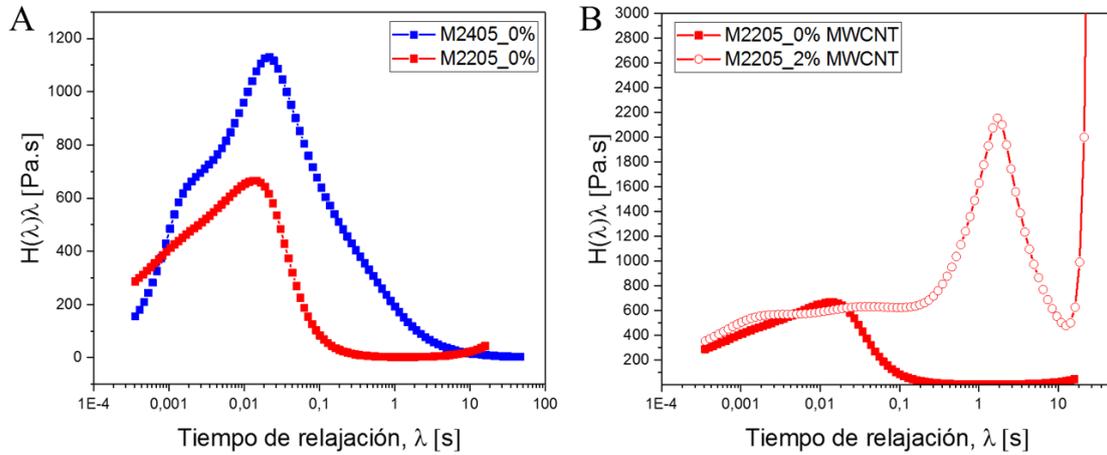


Figura 5.18.- Tiempos de relajación (λ): A) comparativa entre los dos grados de PC sin carga, B) comparativa del M2205 sin carga y con el 2% de MWCNT.

También se puede apreciar en la Figura 5.18 como a la derecha de la gráfica aparecen las interacciones entre la matriz y la carga con la presencia de un pico para el 2% de MWCNT con un tiempo de relajación de 1,71 segundos para el polímero del M2205 situado en la interfase de contacto con la carga. A la izquierda se mantienen la zona de relajación del polímero lejos de la carga en valores similares a los observados para el polímero sin carga.

El ensayo de reología rotacional permite así también observar aspectos relacionados con el comportamiento de la viscosidad del material con la variación de la cizalla y el porcentaje de carga de los composites. Estando el módulo de almacenamiento (G') y la viscosidad compleja (η^*) en el rango de baja frecuencia altamente influenciados por las interacciones carga-carga y polímero-carga en los compuestos cargados con nanocargas[13].

Se realizó así, una comparativa entre ambos policarbonatos M2205 y M2405 por barrido de frecuencias en estado fundido a la temperatura de fusión 255 °C. En la Figura 5.19 se presenta la gráfica de evolución de los módulos de cizalla de almacenamiento (G'), de pérdida (G'') y el factor de pérdida ($\tan\delta$) de cada matriz en forma de granza inicial sin CNT, en función del incremento de la frecuencia angular.

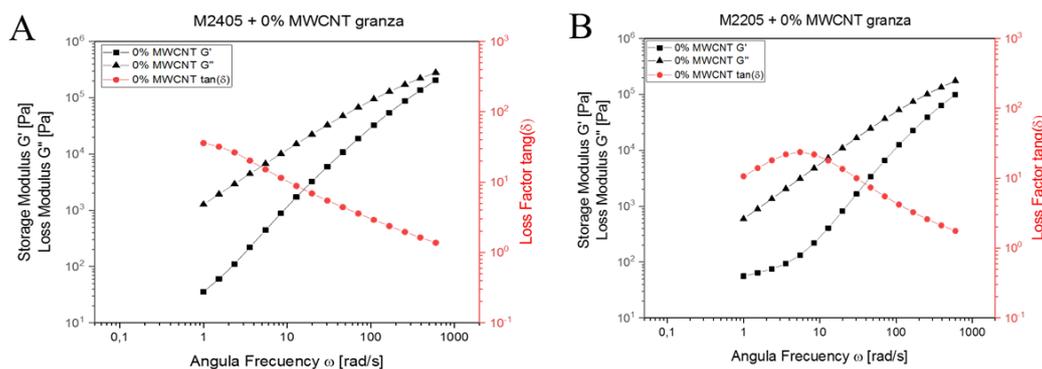


Figura 5.19.- Comparativa inicial de módulos de cizalla entre ambos grados de PC en granza: A) M2405, B) M2205.

En la Figura 5.19 se observa una pendiente típica como se registra en la bibliografía para el policarbonato[13] de la zona terminal de G' versus ω en escala logarítmica que se aproxima a 2 para ambas muestras de PC puro. El comportamiento del M2405 es un comportamiento habitual esperable para este tipo de materiales termoplásticos y puede corresponder a un polímero de bajo peso molecular con una estructura no lineal. El M2205 en la gráfica de módulos se parece a la del M2405 en las frecuencias más altas, aunque con valores más bajos, pero es muy diferente en las frecuencias más bajas. Posiblemente debido a que su peso molecular es más bajo, al presentar una viscosidad menor como se observa en la Figura 5.20. Se observa que la viscosidad compleja η^* del M2405 es un poco más alta y se mantiene casi constante incluso a cizallas muy altas, lo cual no suele ser normal en los termoplásticos, comportándose como un fluido newtoniano.

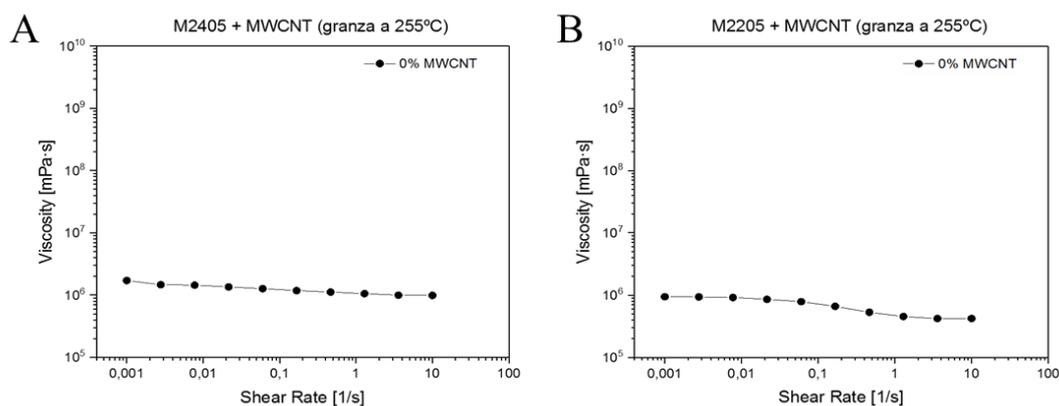


Figura 5.20.- Comparativa inicial de viscosidades entre ambos grados de PC en granza: A) M2405, B) M2205.

Observando el comportamiento reológico de los composites de PC preparados por extrusión, en el M2405 se comienzan a notar el efecto de la carga a partir de un 1% de CNT en los módulos (Figura 5.21), presentando un acercamiento de los módulos tanto a velocidades bajas como altas.

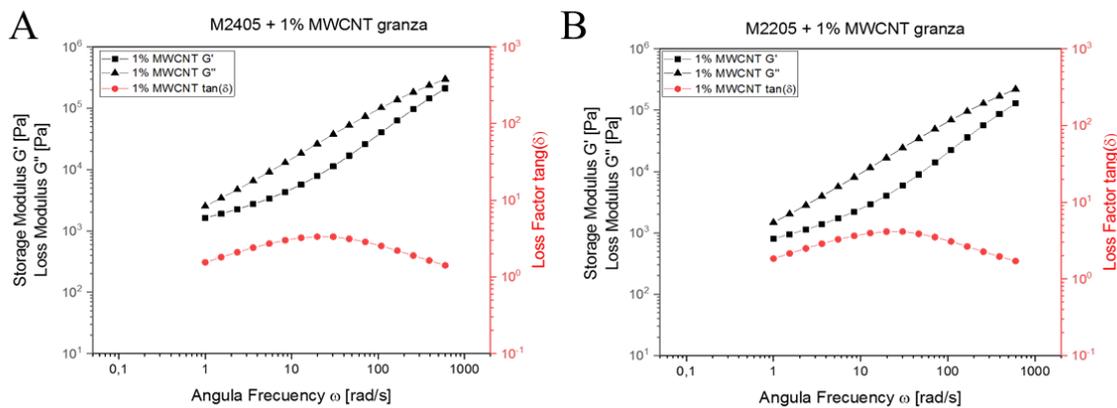


Figura 5.21.- Evolución de los módulos de cizalla con la velocidad angular:

A) M2405 + 1% CNT, B) M2205 + 1% CNT.

La viscosidad ya no es tan constante y se vuelve dependiente de la velocidad de cizalla, disminuyendo a cizallas altas (Figura 5.22) comportándose como un fluido no newtoniano.

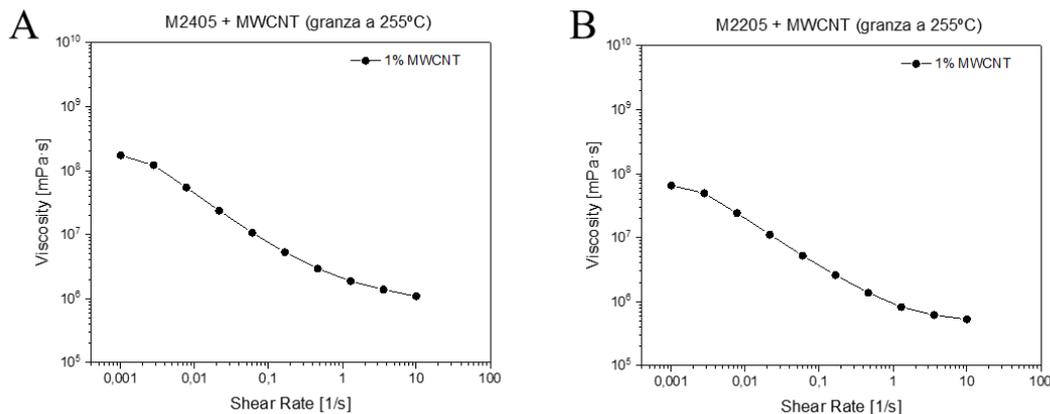


Figura 5.22.- Evolución de la viscosidad con la cizalla:

A) M2405 + 1% CNT, B) M2205 + 1% CNT.

En el M2405 a partir de 2% CNT, se aprecia que el módulo de almacenamiento (G') empieza a superar al de pérdida (G'') y la viscosidad baja cada vez más a medida que se incrementa la cizalla.

Al 5% de CNT en la Figura 5.23, se observa que el módulo de almacenamiento es superior al de pérdida salvo a las frecuencias más altas, donde casi se equiparan y la variación de la viscosidad con la cizalla, (Figura 5.24).

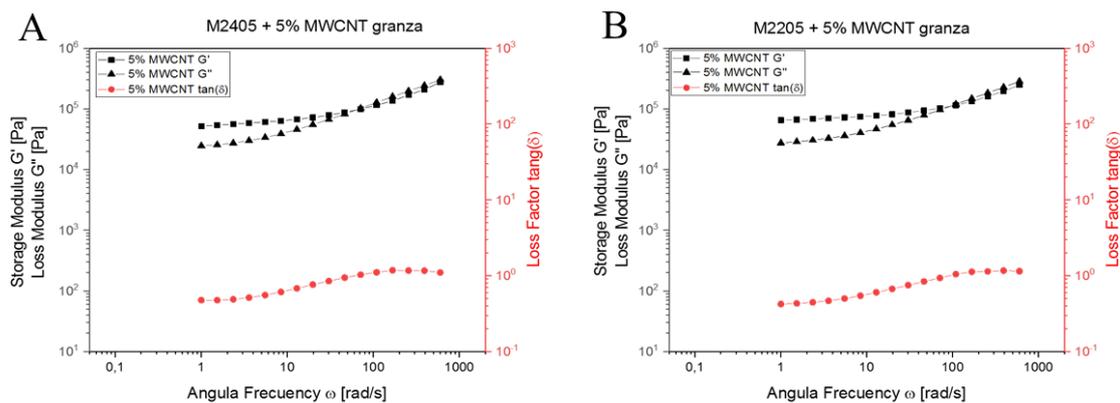


Figura 5.23.- Evolución de los módulos de cizalla con la velocidad angular:
 A) M2405 + 5% CNT, B) M2205 + 5% CNT.

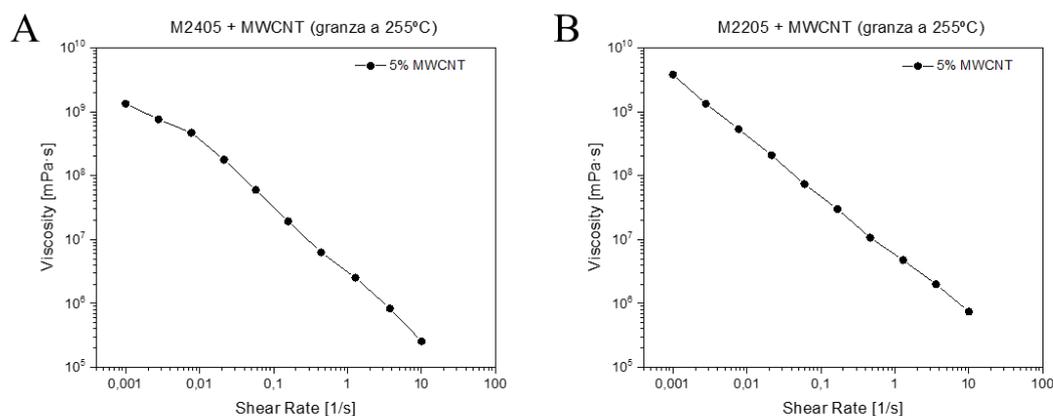


Figura 5.24.- Evolución de la viscosidad con la cizalla:
 A) M2405 + 5% CNT, B) M2205 + 5% CNT.

A modo de resumen se presentan en la Figura 5.25 y Figura 5.26, la evolución de los módulos de cizalla y la viscosidad para el PC M2405 y M2205 respectivamente.

En ambas figuras Figura 5.25A y Figura 5.26 A, se observa como para 0,25% de CNT en ambos grados de PC de CNT la evolución del G' coincide con el comportamiento del polímero original por lo que se deduce que aún no ha llegado al nivel de percolación. En ambos policarbonatos en general los valores de la viscosidad (C), se incrementan a medida que aumenta el % de MWCNT. Pero nunca por encima de velocidad de cortadura de 1 s^{-1} a partir de la cual se mantiene la viscosidad en una zona baja similar a la inicial e incluso por debajo a mayores velocidades de cortadura. En el M2205 trabajando a mayores concentraciones, se establece un techo en la viscosidad en el 5% y a valores de *shear rate* superiores a 0,01 (1/s) incluso la viscosidad es menor que con respecto al 5%. Lo cual permite explicar lo anteriormente observado en el proceso de la inyección de los distintos compounds bajo las mismas condiciones de inyección, debido la elevada cizalla presente en el proceso.

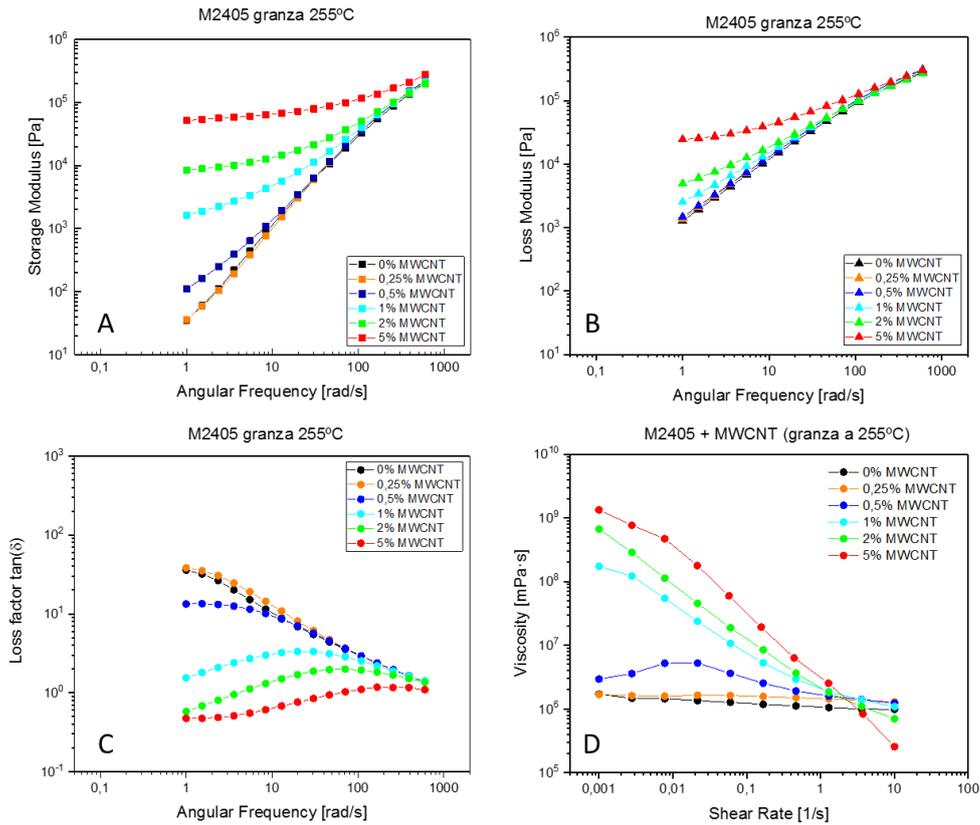


Figura 5.25.- M2405 evolución para distinto % de MWCNT: A) módulo de cizalla de almacenamiento, B) módulo de cizalla de pérdida, C) factor de pérdida, D) viscosidad.

En los valores de viscosidad a alto contenido de carga (Figura 5.25) como al 5,7 y 10% la viscosidad para altas cizallas (10 1/s) la viscosidad incluso baja por debajo de los valores iniciales, lo cual podría estar relacionado con cambios en el polímero e incluso posibles procesos iniciales de degradación promovidas a alta cizalla[13].

En la Figura 5.26 A, por encima de la incorporación de un 1% en peso de CNT, el comportamiento terminal desaparece. El valor de G' va en aumento y la pendiente de G' a bajas frecuencias disminuye con el aumento de la concentración de CNT, lo que indica la formación de la red CNT en el compound que conducen a una meseta de G' . La concentración de CNT no influye en G' a altas frecuencias, al no afectar los CNT significativamente en el movimiento dinámico de corto alcance de las cadenas poliméricas.

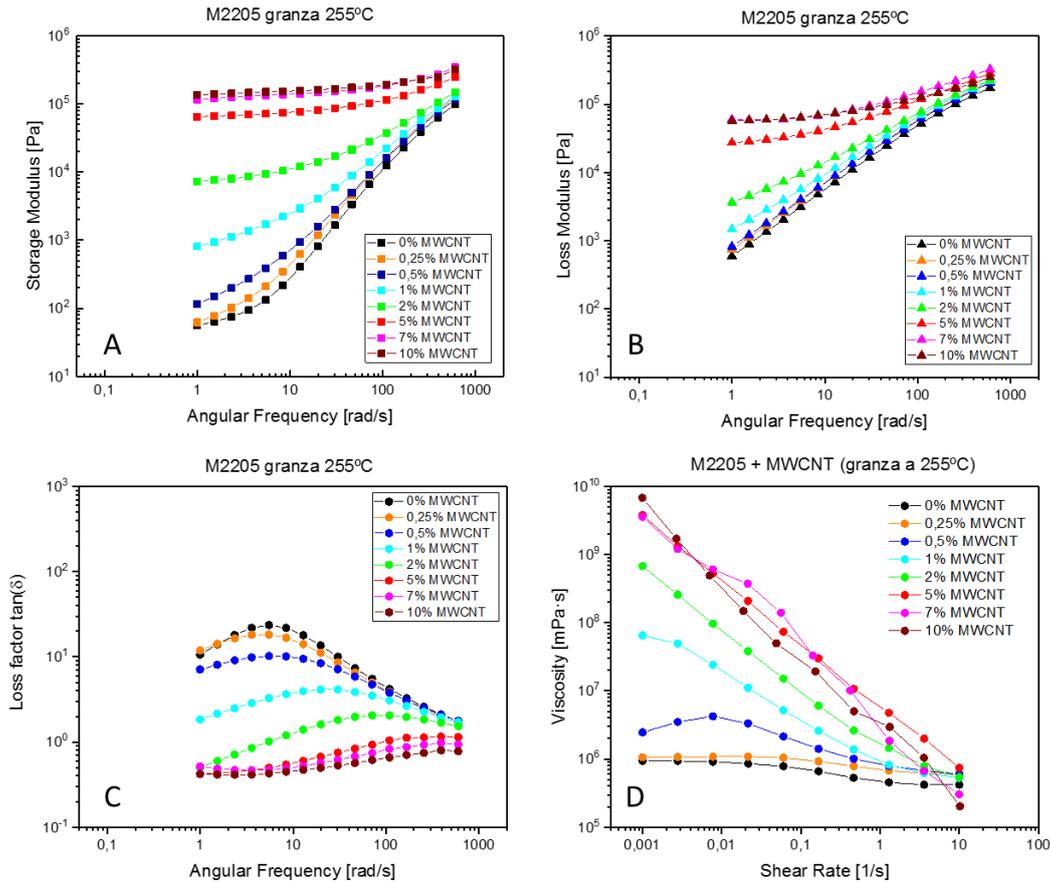


Figura 5.26.- M2205 evolución para distinto % de MWCNT: A) módulo de cizalla de almacenamiento, B) módulo de cizalla de pérdida, C) factor de pérdida, D) viscosidad.

Observando la reología entre la dispersión en fundido y por disolución directa (DD), en el caso del M2205 comparando los polímeros iniciales sin CNT (Figura 5.27), se observa en el material por disolución una importante caída del módulo de almacenamiento a frecuencias más bajas.

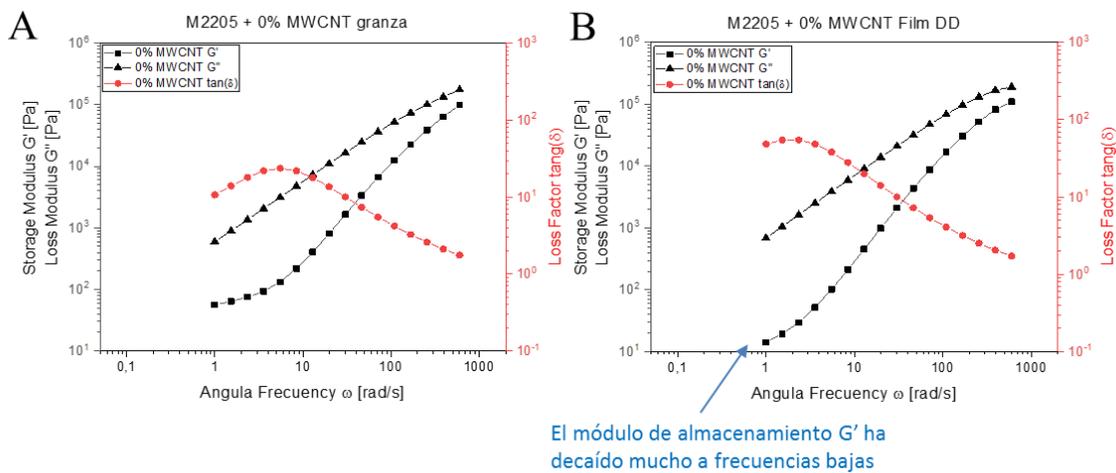


Figura 5.27.- Comparativa del PC M2205 inicial sin CNT: A) en granza, B) por disolución.

Se observa en la Figura 5.28 que, así como a la concentración de CNT de 0,25% en peso, el G' en el caso de la dispersión en extrusión no se desvía significativamente de la curva del PC puro, en el caso de dispersión por disolución, se separa de un modo muy significativo. Esto indica que en el caso de la extrusión aún no se han disperso los CNT y en el caso de la disolución directa, ya forman una red de percolación que impiden además el movimiento de las cadenas de los polímeros. Siendo su evolución posterior de los módulos de cizalla y el factor de pérdida a mayores porcentajes, similares tanto en granza como en disolución.

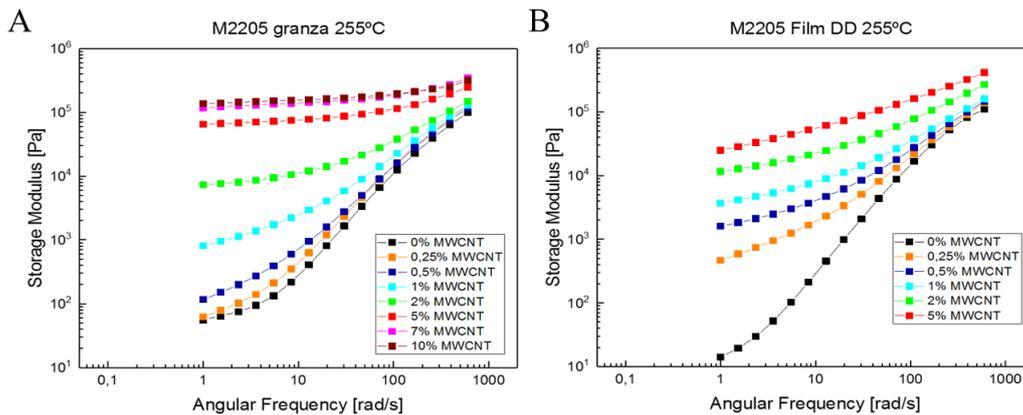


Figura 5.28.- M2205 evolución de G' con el % de CNT: A) en granza, B) por disolución.

Observando la evolución de la viscosidad con el contenido de CNT en dispersión en fundido y por disolución directa (DD) (Figura 5.29), en disolución directa también el incremento de la viscosidad es más patente a % bajos (0,25, 0,5%) quizás debido a una mayor y mejor dispersión de los MWCNT en el PC. Pero finalmente a un 5% de CNT el perfil de comportamiento de la viscosidad es similar para ambos procesos de dispersión.

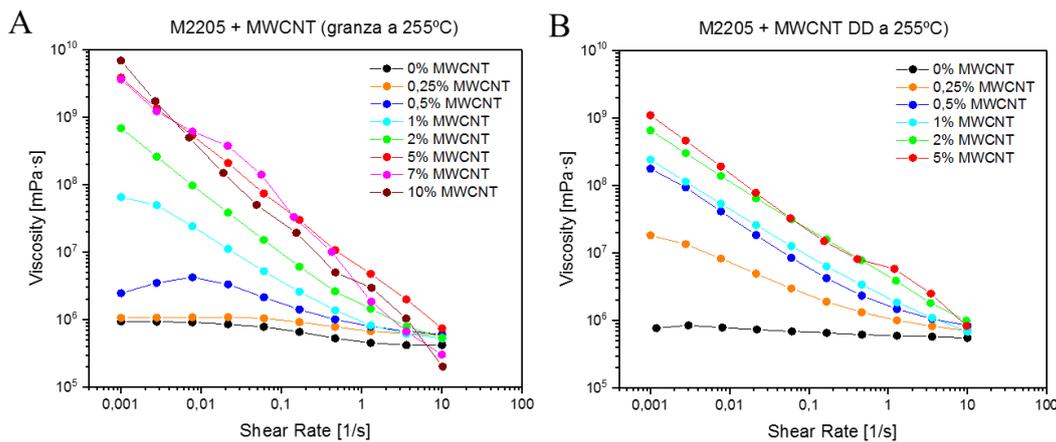


Figura 5.29.- M2205 evolución de la viscosidad con el % de CNT: A) en granza, B) por disolución.

En el caso de altas frecuencias, la viscosidad es independiente de la carga porque solo está influenciada por la matriz del polímero y no por las cargas. De este modo por esta

razón en el proceso de inyección ya se comprobó para los composites de M2205 que las condiciones de inyección han sido independientes del contenido de carga. También en determinadas condiciones esta disminución de la viscosidad podría deberse a un inicio de la degradación del policarbonato[13]. Para el policarbonato extruido a 300 °C (Lote 2) se comprueba en el composite con un 2 % de MWCNT si ha podido producirse algún tipo de degradación en el material al procesarse a mayor temperatura, (Figura 5.30).

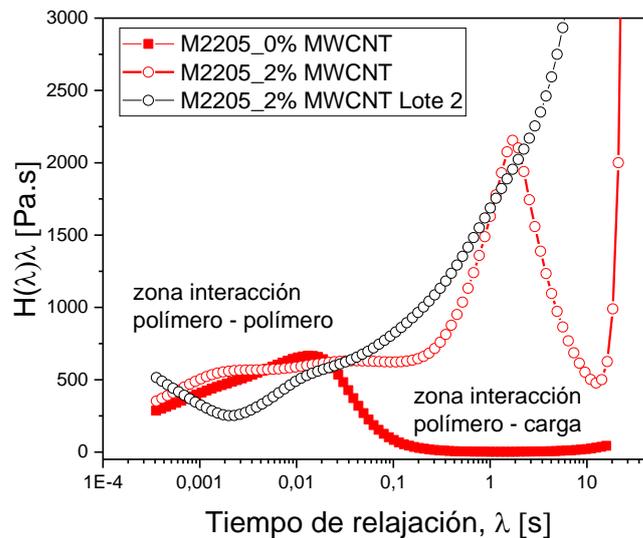


Figura 5.30.- Comparación del M2205 0% y M2205 + 2% MWCNT (Lote2).

Se aprecia en la Figura 5.30 en la zona de interacción polímero - polímero, que al 2% de carga en el Lote 2, para valores menores de 0,013 segundos los valores de lambda son mucho menores. Esta zona es la que afecta solo al polímero del composite y denota una gran bajada de peso molecular. A tiempos mayores los valores de lambda aumentan exponencialmente, pero esta zona se corresponde con la interfase de interacción carga-policarbonato, no depende en forma alguna del peso molecular del polímero y no se recupera el pico de interacción en esa zona.

En el caso del SBS/SEBS se parte de un compound al 0% de MWCNT compuesto únicamente de la formulación de SBS que se emplea para diluir el concentrado de SEBS y se llevan a cabo las pruebas de reología a la temperatura de 250 °C, siendo los resultados muy parecidos a los del policarbonato, (Figura 5.31).

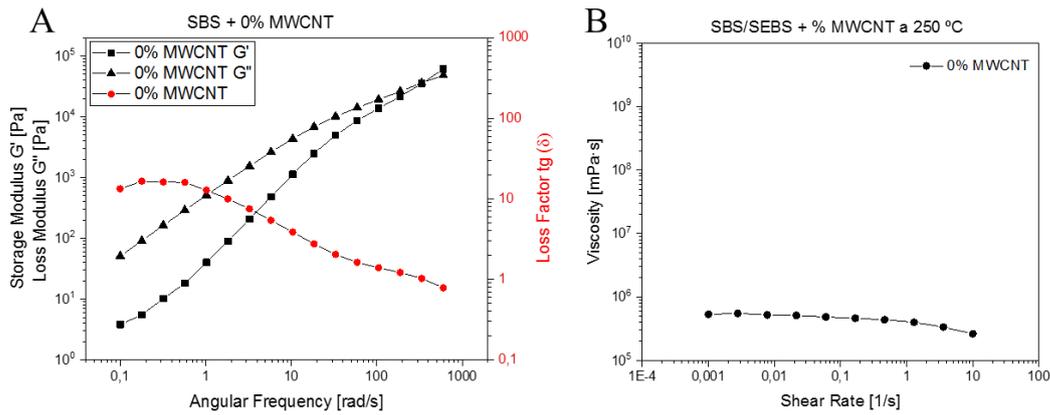


Figura 5.31.- Comportamiento del SBS con 0% MWCNT: A) módulos y B) viscosidad.

Cuando se le añade un 1% de MWCNT el cambio que se observa es mucho mayor que en el caso del PC. La viscosidad se vuelve dependiente de la velocidad de cizalla, pero existe un punto de fluencia acusado a cizalla muy baja, (Figura 5.32).

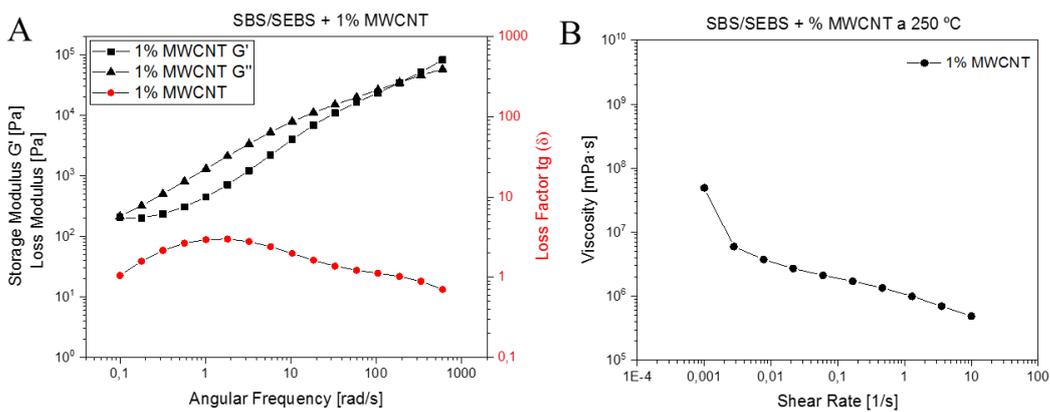


Figura 5.32.- Comportamiento del SBS/SEBS con 1% MWCNT: A) módulos y B) viscosidad.

Al alcanzar el 5% de MWCNT el módulo de almacenamiento supera ya al de pérdida, y la viscosidad da una recta casi perfecta, (Figura 5.33).

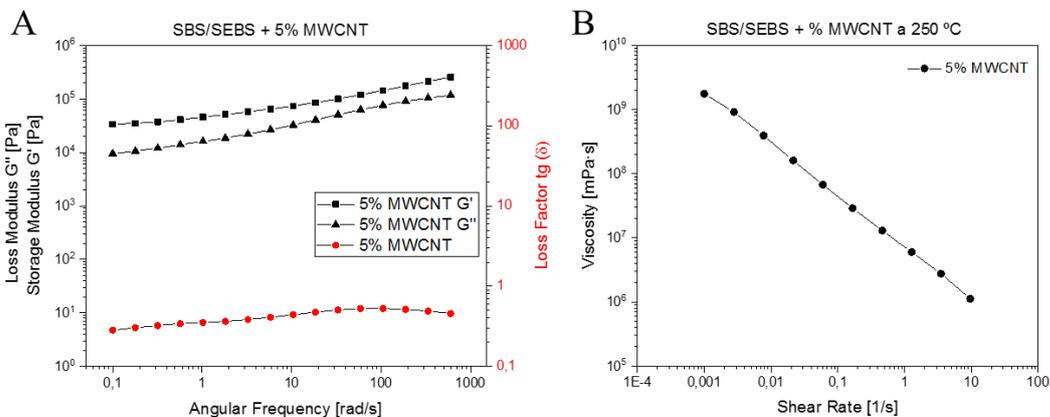


Figura 5.33.- Comportamiento del SBS/SEBS con 5% MWCNT: A) módulos y B) viscosidad.

En la Figura 5.34 se puede observar la evolución de los módulos y viscosidad con la presencia de la carga para el sistema SBS/SEBS.

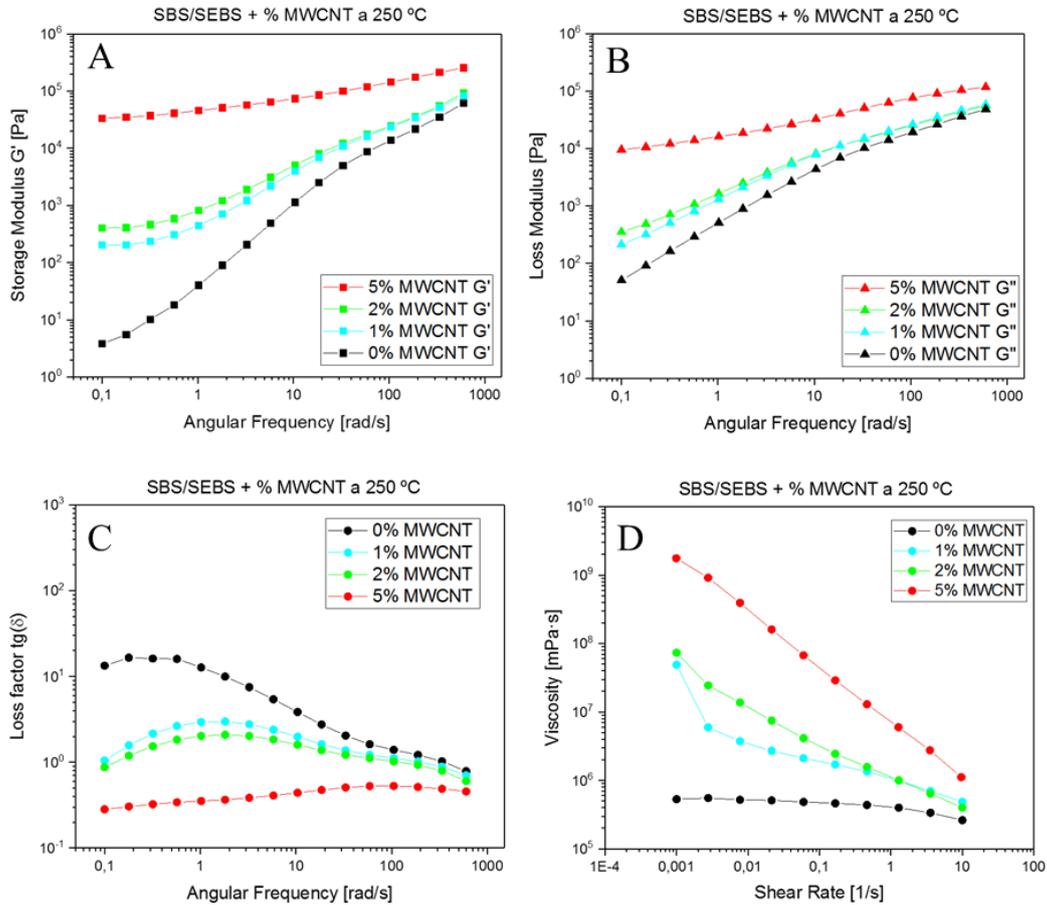


Figura 5.34.- SBS/SEBS evolución para distinto % de MWCNT: A) módulo de cizalla de almacenamiento, B) módulo de cizalla de pérdida, C) factor de pérdida, D) viscosidad.

5.3.6 Propiedades mecánicas

El comportamiento mecánico de los polímeros de PC y SBS/SEBS y sus compuestos desarrollados por disolución y extrusión se evaluaron utilizando una máquina de ensayos universal. Se obtuvieron probetas para ensayo por corte mecánico rectangulares de 80 x 20 mm y en el caso del SEBS/SBS se obtuvieron en forma haltera según norma ISO 527-1 mediante troquelado.

Las pruebas mecánicas se realizaron a tracción a temperatura ambiente (~23 °C y 50% de humedad) mediante una máquina Shimadzu modelo AG-IS (celda de carga de 500 N; software de adquisición Trapezium X v1.4.0) con una velocidad de ensayo de 1 mm/min. Se analizaron un total de cinco muestras para cada material.



Figura 5.35.- Probetas rectangulares de PC y probetas halteras troqueladas de SEBS/SBS.

En cuanto al policarbonato, en la Figura 5.36 presenta las cinco curvas comparativas de las probetas de PC M2205 a distintos porcentajes de carga de MWCNT (0,25 y 5%) y se observa como el comportamiento del polímero es cada vez más rígido a medida que se incrementa el porcentaje de carga. Los composites con un 0,25% MWCNT muestran una zona de fluencia mientras al 5% tras la zona elástica directamente se produce la rotura y los resultados son menos homogéneos.

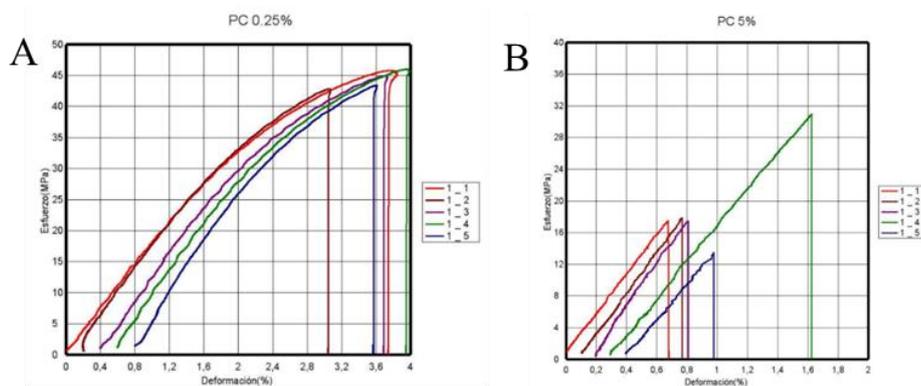


Figura 5.36.- Curvas de tensión deformación del PC procesado por extrusión: A) para 0,25% de CNT y B) 5% de CNT (derecha).

En la Figura 5.37, se comparan para ambos procesos de dispersión (disolución y extrusión) la evolución de los módulos y la evolución de las resistencias a rotura a medida que se incrementa la presencia de MWCNT

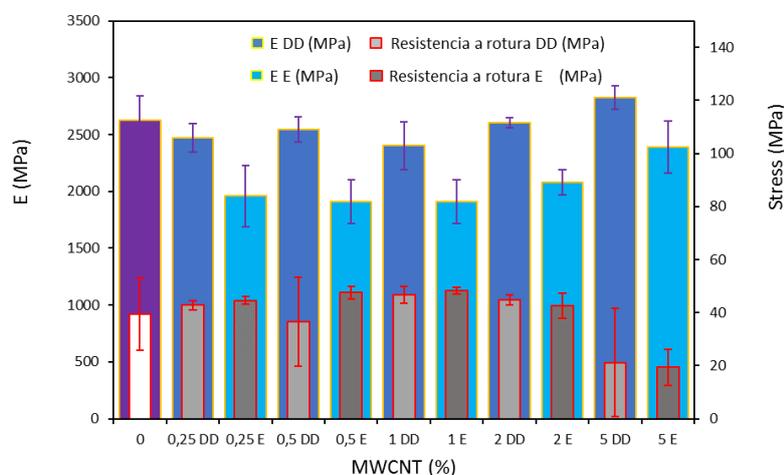


Figura 5.37.- Evolución del módulo elástico y la resistencia del PC dependiendo del proceso, por disolución directa (DD) o por extrusión (E).

El PC gana en fragilidad a medida que se incrementa la cantidad de carga de MWCNT y las propiedades mecánicas son algo inferiores en los composites elaborados por extrusión. Los valores de resistencia en el punto de carga máxima en el caso del proceso de extrusión son más homogéneos al disponer de un mejor control dimensional de las probetas de ensayo. Al aumentar la rigidez del material también disminuye la capacidad de deformación, siendo más acusado en el caso de la extrusión, siendo al 5% de MWCNT un material muy frágil con un % de deformación de solo el 0,77% lo que implica una pérdida del 95% con respecto del polímero inicial, (Figura 5.38).

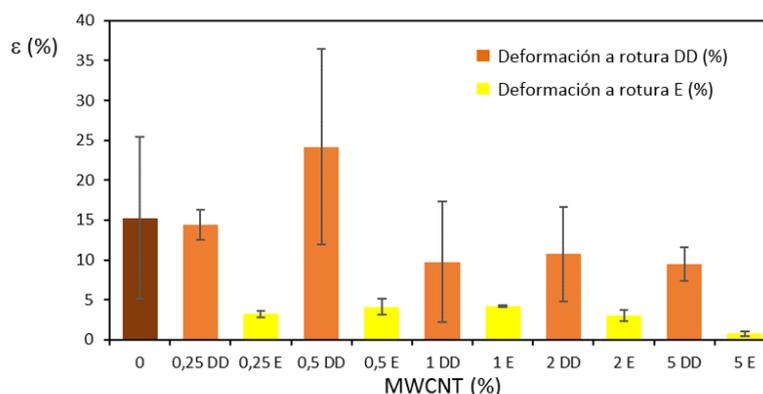


Figura 5.38.- Evolución de la deformación del PC dependiendo del proceso, por disolución directa (DD) o por extrusión (E).

Los composites de SBS/SEBS preparados por extrusión y ensayados a tracción presentaron una alta deformación como se aprecia en la Figura 5.39.

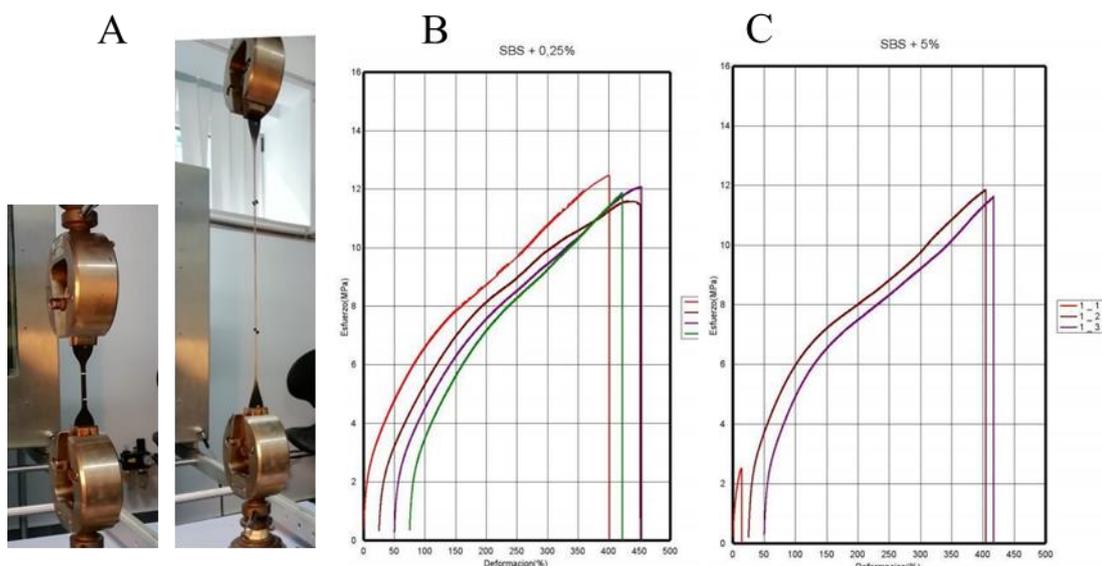


Figura 5.39.- A) Ensayo a tracción, alargamiento del SBS/SEBS realizado por extrusión, B) curvas de tensión deformación SBS/SEBS + 0,25% de CNT, C) SBS/SEBS + 5% de CNT.

En la Figura 5.40, se comparan las propiedades mecánicas de los composites de SEBS preparado por disolución y el SBS/SEBS preparado por extrusión. Tanto el módulo como la resistencia disminuyen con respecto a los valores obtenidos en disolución, siendo las resistencias a rotura un 50% más bajas. Esto probablemente se deba a las altas cizallas presentes en el proceso de extrusión lo que puede haber afectado al tamaño de los nanotubos y su morfología.

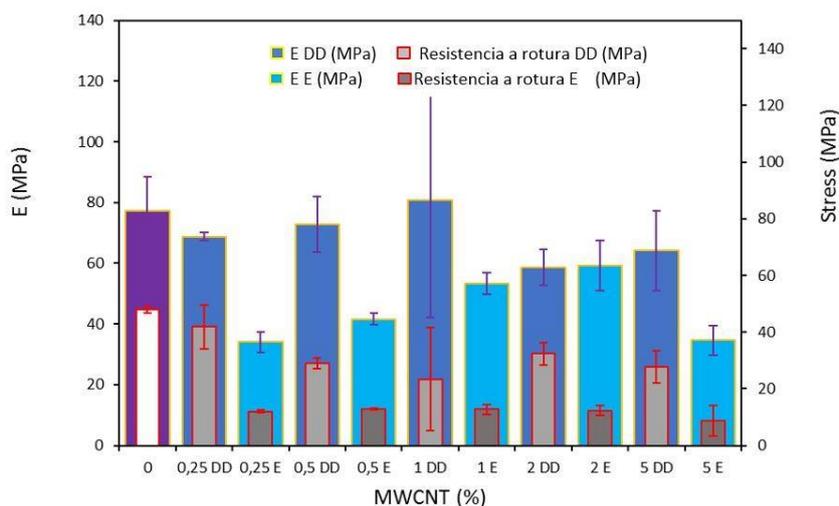


Figura 5.40.- Evolución del módulo y la resistencia del SBS/SEBS dependiendo del proceso, por disolución directa (DD) o por extrusión (E).

En cuanto a la capacidad de deformación de los composites de SBS/SEBS obtenidos por extrusión, se mantienen en un principio bastante similares a bajas concentraciones de carga de modo similar al de los composites obtenidos por disolución hasta llegar a concentraciones del orden del 2%, a partir de las cuales se reduce un poco su capacidad de deformación, (Figura 5.41).

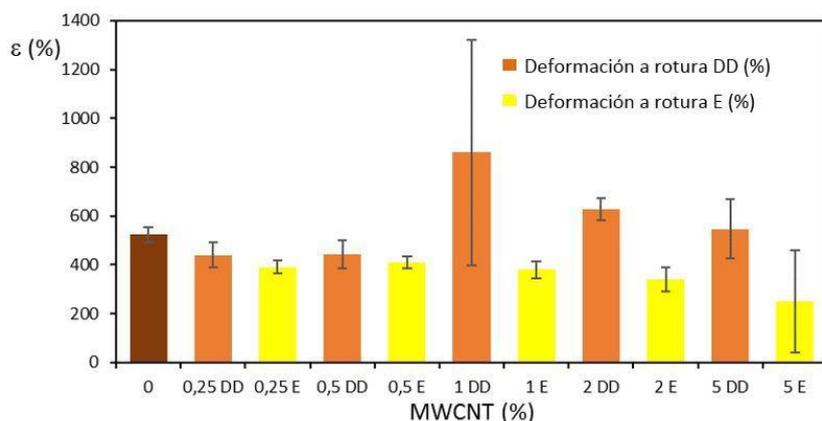


Figura 5.41.- Evolución de la deformación del SBS/SEBS dependiendo del proceso, por disolución directa (DD) o por extrusión (E).

Como resumen se presentan los resultados de las propiedades mecánicas comparativos entre ambos procesos en la Tabla 5.9. En general las propiedades mecánicas de los composites elaborados por extrusión presentan propiedades eléctricas y mecánicas inferiores a los composites obtenidos por disolución.

Tabla 5.9.- Valores mecánicos para los composites de PC y SEBS, en función del proceso y porcentaje de carga de MWCNT.

Matriz	% MWCNT	Módulo Elástico (MPa)	Rotura	
			Tensión (MPa)	Deformación (%)
Dispersión por disolución PC + MWCNT	0	2623 ± 213	39,38 ± 13,63	15,27 ± 10,11
	0,25	2470 ± 123	42,76 ± 1,79	14,42 ± 1,87
	0,5	2544 ± 112	36,71 ± 16,79	24,14 ± 12,26
	1	2402 ± 212	40,60 ± 3,21	9,74 ± 7,57
	2	2605 ± 43,76	44,76 ± 1,98	10,72 ± 5,91
	5	2825 ± 102	21,16 ± 20,42	9,48 ± 2,07
Dispersión por extrusión PC + MWCNT	0	2623 ± 213	39,38 ± 13,63	15,27 ± 10,11
	0,25	1960 ± 270	44,6 ± 1,43	3,2 ± 0,4
	0,5	1910 ± 194	47,5 ± 2,48	4,1 ± 0,79
	1	1910 ± 189	48,2 ± 1,24	4,2 ± 0,16
	2	2080 ± 110	42,7 ± 4,77	3,0 ± 0,71
	5	2390 ± 229	19,4 ± 6,68	0,77 ± 0,30
Dispersión por disolución SEBS + MWCNT	0	77,41 ± 11,12	48,07 ± 1,22	523 ± 29,84
	0,25	68,77 ± 1,28	41,88 ± 7,75	440 ± 52,50
	0,5	72,94 ± 9,19	29,07 ± 1,88	442 ± 58,64
	1	80,69 ± 38,49	53,40 ± 18,30	859,69 ± 462
	2	58,69 ± 5,84	32,39 ± 4,01	627 ± 44,36
	5	64,17 ± 13,06	27,59 ± 5,68	547 ± 121
Dispersión por extrusión SBS/SEBS + MWCNT	0	77,41 ± 11,12	48,07 ± 1,22	523 ± 29,84
	0,25	34,0 ± 3,43	12,0 ± 0,38	390 ± 27,08
	0,5	41,64 ± 1,98	12,8 ± 0,21	410 ± 23,80
	1	53,4 ± 3,54	12,7 ± 1,78	380 ± 35,6
	2	59,3 ± 8,21	12,3 ± 1,76	340 ± 50,33
	5	34,6 ± 4,89	8,67 ± 5,33	250 ± 208,45

5.3.7 Propiedades electromecánicas

Ante los resultados de las propiedades eléctricas, se realizaron medidas de las propiedades electromecánicas de los compuestos de PC de M2205 inyectados como punto previo al proceso de fabricación aditiva para ver la evolución de la propiedad piezorresistiva ante los diferentes procesos de transformación. El proceso de inyección además de ser un proceso industrial presenta en la actualidad modalidades dentro de la Fabricación Avanzada como el proceso “*In mould Electronics*”- (IME) y la inyección bimateria donde estos materiales piezorresistivos pueden dar lugar a importantes oportunidades para la integración de sensores.

Las mediciones electromecánicas de las probetas inyectadas se realizaron a tracción registrando simultáneamente los parámetros mecánicos aplicados a la muestra (fuerza y

deformación) y la evolución de la resistencia eléctrica. La sensibilidad piezorresistiva Gauge Factor (GF), se determinó utilizando la ecuación ya comentada (3.4) con sus dos aportaciones al comportamiento sensor, la geométrica y la piezorresistiva:

$$GF = \frac{dR/R_0}{dl/l_0} = \frac{d\rho/\rho_0}{\varepsilon} + (1 + 2\nu) \quad (3.4)$$

donde R es la resistencia, R_0 la resistencia inicial y dR la variación de la resistencia con el tiempo. La deformación mecánica es $\varepsilon = dl/l_0$ y ν es el coeficiente de Poisson. El factor piezorresistivo ligado a la variación de la resistividad y el factor geométrico $(1 + 2\nu)$ para el GF depende de las propiedades de los materiales y muestra una contribución máxima de $GF \approx 2$ para materiales con $\nu = 0,5$ [29], disminuyendo a cerca de $GF \approx 1,7$ para polímeros con un $\nu = 0,35$ [28]. Las probetas para ensayo se prepararon empleando electrodos en una de las caras y por la otra cara se colocaron galgas extensométricas para medir la deformación. Las características de la galga extensométrica son:

- FLA-6-11, galga de 6 mm de longitud.
- $R_0: 120 \pm 0,5 \Omega$
- FG: 2,10
- Configuración: $\frac{1}{4}$ de puente.

Se emplea la máquina de ensayos mecánicos universal Shimadzu. se colocan las probetas entre las mordazas previamente aisladas con papel de lija y adhesivo de doble cara a tracción. Como sistema de adquisición de datos (DAQ) se emplea un Compact DAQ de “National Instruments” (NI) y se emplea un programa realizado a medida en lenguaje gráfico LabVIEW para recoger las diferentes señales. Como se aprecia en la Figura 5.42 se probaron electrodos simples e interdigitales serigrafados con tinta de plata para la mejora de la medida de la resistencia inicial y aportar mayor estabilidad en la medida de la variación de la resistencia eléctrica.

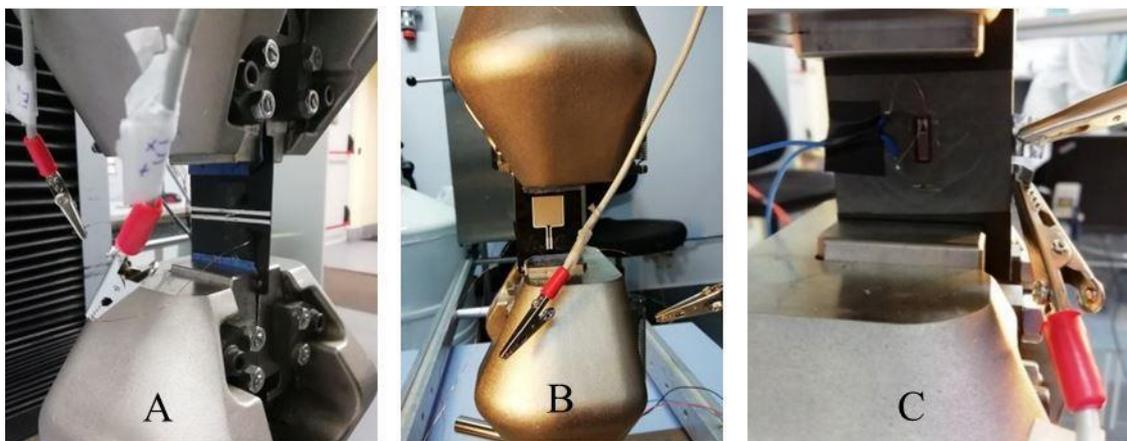


Figura 5.42.- Ensayo electromecánico, en una cara A) con electrodos de plata simples o B) electrodos interdigitales y en la otra cara C) galga extensométrica, medida de la deformación.

Para la recogida de datos se emplea el chasis NI cDAQ-9174 con los módulos:

- NI 9237 para la medida de galgas extensométricas, con 4 canales.
- NI 9219 módulo de medida de varias señales. Se mide la resistencia eléctrica mediante 2 puntas y a través de los canales a0 y a4 se recogen los voltajes que salen de la máquina de ensayos Shimadzu por los conectores de salida OUT 1 y OUT 2 que son de Fuerza y desplazamiento respectivamente.

Inicialmente se determina la resistencia a rotura del material a tracción para conocer sus propiedades mecánicas y determinar la zona de comportamiento elástico en la cual se realizarán los ensayos electromecánicos. Los resultados en el punto de rotura son:

- PC M2205 + 5% MWCNT: F_{\max} : 2.980 N y resistencia a rotura: 45,03 MPa
- PC M2205 + 7% MWCNT: F_{\max} : 1.630 N y resistencia a rotura: 23,91 MPa

Al 2% de MWCNT no se efectuaron ensayos electromecánicos al disponer de resistencias iniciales demasiado altas. Para el 5 y 7% se realizan las pruebas electromecánicas de 5 ciclos entre 100 – 800 N a una velocidad de 1 mm/min.

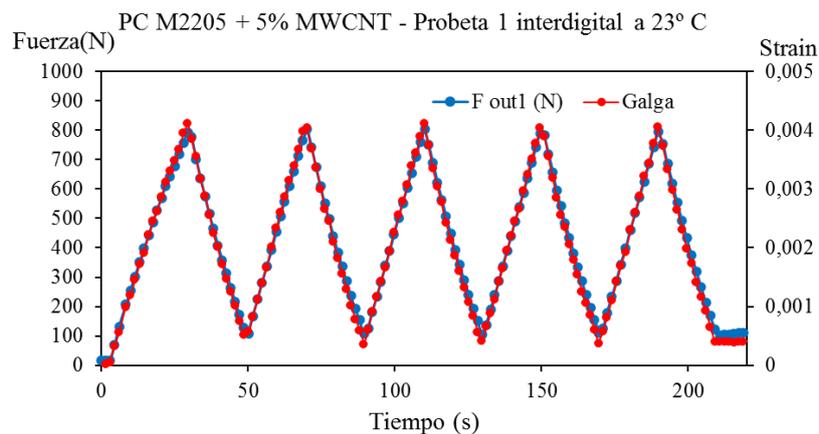


Figura 5.43.- M2205 +5% MWCNT Probeta 1 interdigital, ciclos de fuerza y deformación.

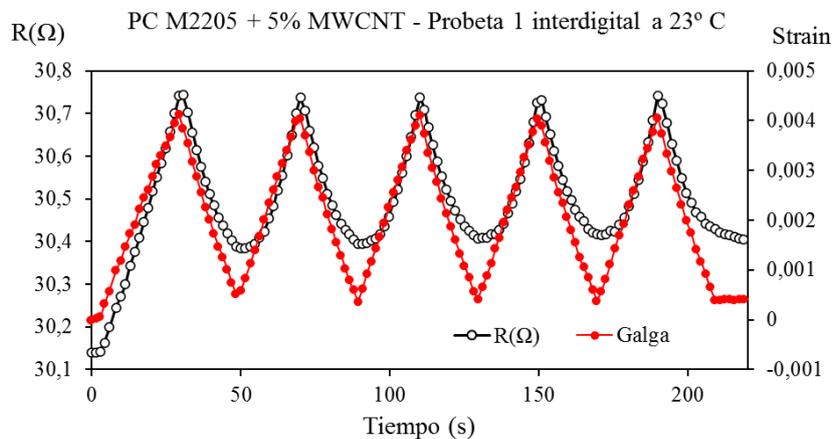


Figura 5.44.-M2205 +5% MWCNT. Probeta 1 interdigital, comparativa entre la deformación de la galga y la variación de la resistencia.

Se obtiene una buena señal de variación tanto de la galga como de la resistencia al ser el electrodo un interdigital, lo que facilita el cálculo del factor de galga (FG) calculado como la relación entre la variación de la resistencia eléctrica con la deformación:

$$FG = \frac{\frac{R - R_0}{R_0}}{\frac{L - L_0}{L_0}} = \frac{\Delta R}{R_0 \varepsilon} \quad (5.1)$$

Se determina el factor de galga (FG) para las subidas y bajadas con unas correlaciones similares del orden de 4 – 5.

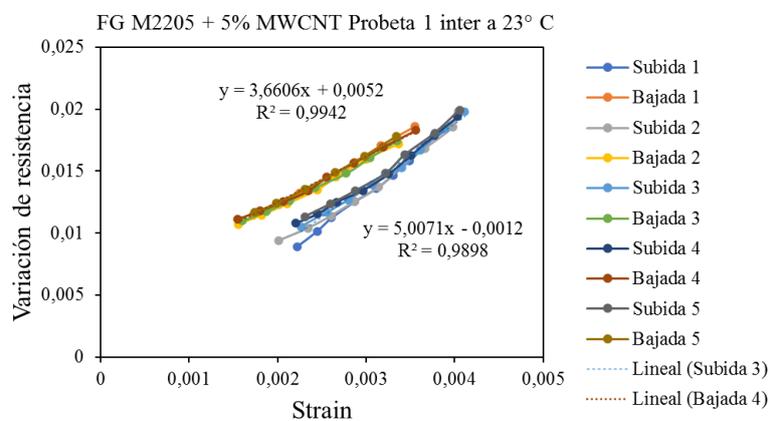


Figura 5.45.- M2205 + 5% MWCNT. Probeta 1 interdigital, cálculo de los FG en las cargas y descargas a lo largo de los 5 ciclos.

En la Figura 5.46 se observa como en el caso del compound de PC M2205 + 5%MWCNT preparado por extrusión y transformado por inyección presenta un comportamiento elástico para los 5 ciclos de deformación a tracción en el ensayo electromecánico, pero la variación de la resistencia eléctrica frente a esta misma deformación presenta dos zonas de comportamiento distintas a bajas y a altas deformaciones. Por debajo de las deformaciones de 0,001 su FG presenta una pendiente más baja que por encima del 0,002 de deformación. Lo cual nos indica que su FG depende en gran medida del rango de deformaciones que se deseen medir.

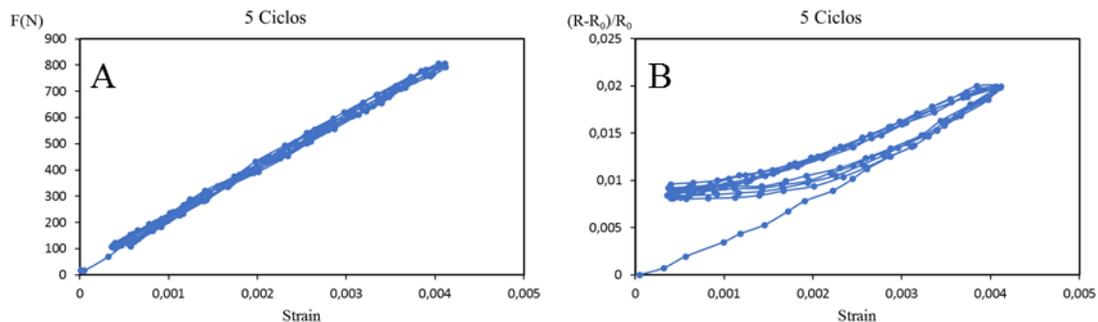


Figura 5.46.- M2205 + 5% MWCNT. A) Comportamiento elástico, B) Variación de la resistencia eléctrica a lo largo de los 5 ciclos frente a la deformación.

Para el contenido del 7% de MWCNT en la Figura 5.47 se aprecia también la buena correlación entre los ciclos mecánicos y la deformación medida por la galga extensométrica.

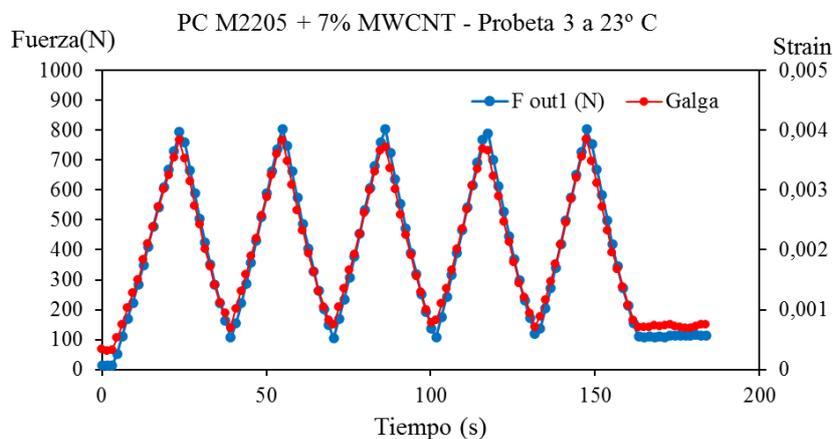


Figura 5.47.- M2205 +7% MWCNT Probeta 3, ciclos de fuerza y deformación de la galga.

En la Figura 5.48, se compara la medida de la deformación de la galga con la variación de la resistencia eléctrica.

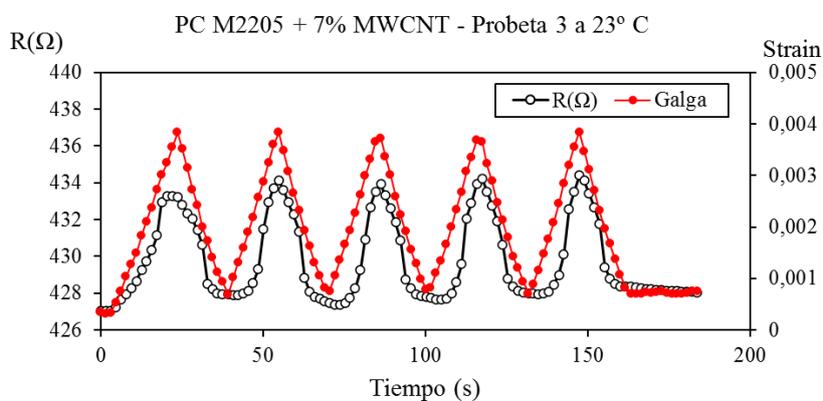


Figura 5.48.- M2205 +7% MWCNT. Probeta 3, comparativa entre la deformación de la galga y la variación de la resistencia.

Se aprecia una cierta “respuesta más plana” de la resistencia en la zona de relajación de menor fuerza (100N), relacionada con la relajación de tensiones y el comportamiento viscoelástico del material.

En la Figura 5.49 se observa de modo comparativo como los ciclos al 7% se sitúan por debajo del 5% al presentar resistencias iniciales inferiores y como en la zona de bajas deformaciones (<0,0015) o fuerzas más bajas el nivel de percolación al 5% demuestra mayor sensibilidad que al 7% donde carece de pendiente debido a que las fuerzas no

logran alterar la red conductiva más formada y estable al 7% y por lo tanto más invariable a las pequeñas deformaciones.

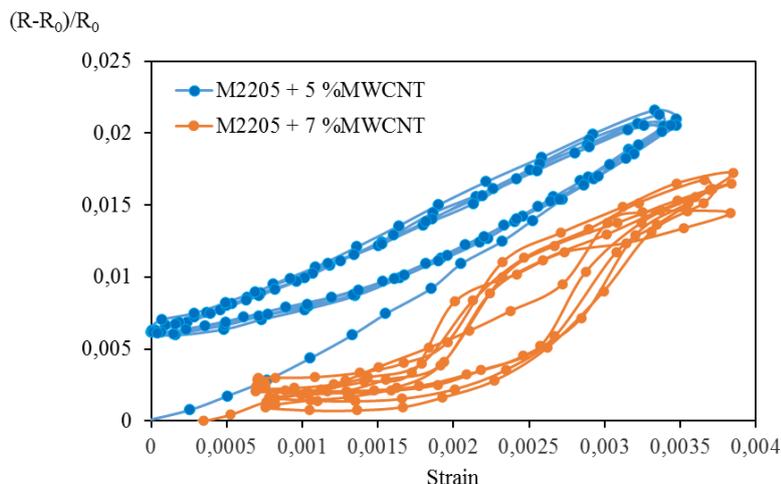


Figura 5.49.- Comparativa de rango de sensibilidades entre el 5% y el 7%.

Se observa también que en el caso del 7% por encima de deformaciones del 0,002 reacciona con una mayor pendiente como se determina en el cálculo del factor de galga (Figura 5.50) llegando a un FG de 8 – 10 en esta zona intermedia para luego estabilizarse en un FG de pendiente similar al del 5%.

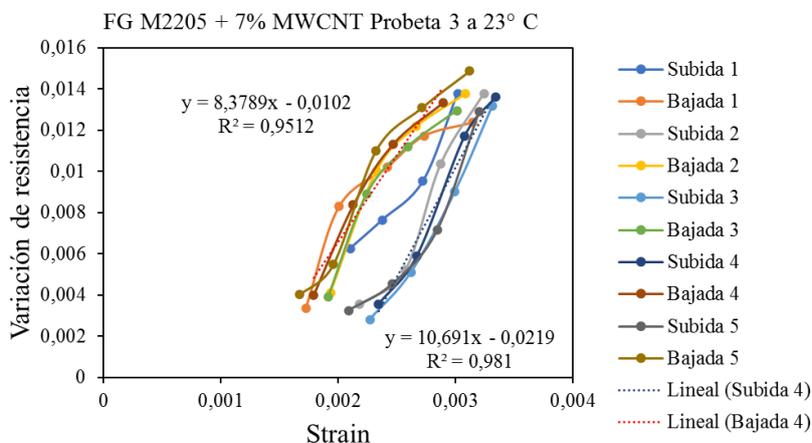


Figura 5.50.- M2205 + 7% MWCNT. Probeta 3, cálculo de los FG en las cargas y descargas a lo largo de los 5 ciclos.

Se observa, así como previo al proceso de impresión 3D por FDM que los compounds de M2205 con MWCNT inyectados presentan propiedades piezorresistivas de un modo claro para los compounds del 5% de carga con un FG entre 4 – 5.

Es importante destacar los FG altos obtenidos con respecto a los previamente obtenidos en los ensayos electromecánicos realizados sobre los films de PC disperso por disolución, en los cuales para el PC se encontraban del orden de entre $0,1 < GF < 0,4$ a

flexión con 4 puntos de apoyo y algo superiores $1,1 < GF < 1,75$ en deformación uniaxial a compresión.

En el caso de los compounds preparados por disolución el material, aunque se parte de los mismos componentes puede haber diferencias en sus propiedades debido al proceso como se ha comprobado en este capítulo. También en el caso de los films de PC las fuerzas de ensayo aplicadas se encontraban en rangos muy pequeños de fuerza y deformación en donde estos compounds presentan menos sensibilidad.

5.4 Conclusiones

Tras las pruebas experimentales realizadas con el objetivo de conocer la influencia del proceso en el grado de dispersión y por consiguiente en las propiedades piezorresistivas del material, se han llegado a las siguientes conclusiones:

- Conclusiones observadas en el proceso de extrusión:
 - En el caso del PC para ambos grados de policarbonato se observó un fuerte incremento de la viscosidad del compound a partir del 2% de MWCNT, haciendo subir el consumo de la máquina extrusora para poder mantener las condiciones de proceso. Llegando en las formulaciones con un contenido del 10% de MWCNT a un gasto de la extrusora del 80%, cuando al 0,25% de MWCNT era solo del 27%.
 - A medida que se incrementa la carga de nanotubos de carbono, se observa una gran fragilidad del material extruido antes de grancear.
 - Esta tendencia de incremento de la viscosidad del material con la presencia de carga de MWCNT no se observó con el SEBS diluido con SBS.
- El proceso influye en el grado de dispersión observándose las siguientes conclusiones morfológicas derivadas de la observación de muestras por SEM:
 - En el caso del PC, aunque se aprecian unas dispersiones similares para ambos tipos de procesos, la presencia de aglomerados quizás es más notoria en las imágenes de los composites realizados por extrusión, siendo más acusados sobre todo al 7% de MWCNT donde el incremento de la viscosidad dificulta la dispersión de las zonas de mayor concentración del concentrado de partida.
 - Para el SEBS se aprecia una mejor dispersión en extrusión que en disolución. En la dispersión por disolución ya se comprobó anteriormente dificultades en la dispersión, sin embargo, en el caso de la extrusión del

SBS/SEBS el cambio de formulación ha podido permitir una mejor dispersión de la carga.

- Conclusiones derivadas de los análisis por infrarrojos:
 - En los análisis de infrarrojos se constató al igual que lo observado anteriormente que el proceso no genera diferencias químicas apreciables en la naturaleza de los composites preparados por ambos procesos.
 - En el caso del SBS/SEBS se verifica el cambio de formulación con la presencia de PP en el SBS lo cual favorece el procesado y la dispersión como ya se había reflejado recientemente en la bibliografía [20].

- Comparando las propiedades térmicas de los materiales obtenidos por ambos procesos se llegan a las siguientes conclusiones:
 - En el proceso de extrusión en el caso del PC para ambos grados de fluidez a medida que se incrementa la presencia de porcentaje de carga de MWCNT el polímero se presenta un incremento de su temperatura inicial de degradación como ya se observó en capítulos anteriores. Siendo el material disperso por extrusión más estable de partida al no haber sufrido el proceso de la disolución, pero tienden a igualarse para concentraciones altas (5%) de MWCNT.
 - En el caso del SEBS, no se aprecian diferencias en su comportamiento térmico debido al proceso de dispersión y se constata por DSC la presencia de PP en el SBS.

- Propiedades eléctricas:
 - La dispersión por disolución al ser más homogénea que por extrusión se alcanza antes el grado de percolación que por extrusión.
 - En dispersión por disolución apenas se diferencian los dos grados de policarbonato M2205 y M2405, pero en el caso de la dispersión en fundido se aprecia una mejor dispersión en el grado de menor índice de fluidez M2205. Por lo tanto, en las propiedades eléctricas se denota una fuerte influencia del proceso, siendo mayor el umbral de percolación en el caso de la dispersión por fundido y se acusa aún más dependiendo del índice de fluidez inicial del polímero.
 - El grado de percolación se desplaza hacia contenidos de carga mayores a medida que el proceso es más agresivo con el material. Siendo necesario en el caso de la extrusión una mayor cantidad de CNT para alcanzar un nivel de conductividad suficiente y la meseta de conductividad superior siempre es inferior a medida que el proceso presenta mayor cizalla. Siendo en el

- caso de la inyección el proceso que genera mayor pérdida de propiedades eléctricas.
- En el caso de unas buenas condiciones de proceso y una misma formulación, el umbral de percolación generalmente se alcanza antes en el caso de la dispersión por dilución que en fundido.
 - Los compounds de PC son procesables por inyección, pero presentan unas propiedades eléctricas inferiores al material obtenido por extrusión.
 - En fundido para alcanzar dicha movilidad se requiere más cizalla y puede comprometer otros factores que afectan a la dispersión, como pueden ser mantener el aspecto ratio (rotura de fibras), la formación de aglomerados e incluso en exceso de cizalla se puede llegar a niveles de degradación o alteración de la matriz polimérica. Por todo ello es de interés analizar los aspectos reológicos de los materiales para cada uno de los procesos aplicados y poder asegurar unas adecuadas condiciones de cizalla y temperatura en el proceso de dispersión.
- Las propiedades reológicas registradas a los materiales procesados en disolución y por extrusión debido a su alta sensibilidad permite evaluar el estado de la dispersión, la distribución de las nanocargas, estimar el posterior procesado del material y presenta las siguientes conclusiones:
 - La comparativa entre ambos policarbonatos M2205 y M2405 en granza a 255 °C demuestra una menor viscosidad para el M2205 con respecto al M2405 el cual su viscosidad compleja se mantiene casi constante a cizallas muy altas, comportándose como un fluido newtoniano.
 - Analizando los films preparados por disolución tanto en M2205 como M2405 a medida que se incrementa la carga de MWCNT se incrementa la viscosidad y a partir de un 1% se comienzan a notar el efecto de la carga presentando un acercamiento de los módulos tanto a velocidades bajas como altas. La viscosidad ya no se mantiene constante y se vuelve dependiente de la velocidad de cizalla, disminuyendo a cizallas altas y comportándose como un fluido no newtoniano.
 - Al 5% de CNT, se observa que el módulo de almacenamiento es superior al de pérdida salvo a las frecuencias más altas, donde casi se equiparan. En el caso del M2205 llega incluso a superar completamente por encima del 10% CNT. Lo cual permite explicar lo observado en el proceso de inyección.
 - En extrusión la concentración de CNT de 0.25% en peso, el módulo de almacenamiento (G') no se desvía significativamente de la curva del PC puro, sin embargo, en el caso de dispersión por disolución, se separa de un modo muy significativo. Esto indica que en el caso de la extrusión aún no se han disperso los CNT y en el caso de la disolución directa, ya forman una

red de percolación que impiden además el movimiento de las cadenas de los polímeros.

- Comparando la evolución de la viscosidad con el contenido de CNT en dispersión en fundido y por disolución directa (DD), en disolución directa también el incremento de la viscosidad es más patente a % bajos (0,25, 0,5%) quizás debido a una mayor y mejor dispersión de los MWCNT dentro del PC. Pero finalmente a un 5% de CNT el perfil de comportamiento de la viscosidad es similar para ambos procesos de dispersión.
- La reología ha permitido poder identificar procesos de degradación en los compounds procesados a mayor temperatura mediante el análisis del tiempo de relajación.
- El comportamiento reológico del SBS/SEBS es similar a lo comentado para el policarbonato.
- Propiedades mecánicas:
 - El PC gana en fragilidad a medida que se incrementa la cantidad de carga de MWCNT y las propiedades mecánicas son algo inferiores en los composites elaborados por extrusión. Al aumentar la rigidez del material también disminuye la capacidad de deformación, siendo más acusado en el caso de la extrusión, siendo al 5% de MWCNT un material muy frágil con un % de deformación de solo el 0,77% lo que implica una pérdida del 95% con respecto del polímero inicial.
 - Comparando las propiedades mecánicas de los composites de SEBS preparado por disolución y el SBS/SEBS preparado por extrusión, tanto el módulo como la resistencia disminuyen con respecto a los valores obtenidos en disolución, siendo las resistencias a rotura un 50% más bajas. En cuanto a la capacidad de deformación de los composites obtenidos por extrusión, se mantienen en un principio a bajas concentraciones de carga de modo similar al de los composites obtenidos por disolución hasta llegar a concentraciones del orden del 2%, a partir de las cuales se reduce un poco su capacidad de deformación.
 - En general las propiedades mecánicas de los composites procesados por extrusión son en general inferiores a las propiedades obtenidas en disolución.
- Propiedades electromecánicas:
 - Se ha obtenido un rendimiento funcional de los composites de CNT/PC muy diferente para ambos métodos de procesamiento, con GF entre $0.1 < GF < 0.4$ para los composites dispersados en disolución y ensayados a flexión con 4 puntos de apoyo y algo superiores $1,1 < GF < 1,75$ en deformación

uniaxial a compresión. Sin embargo, en los compounds procesados por inyección a pesar de partir de unas propiedades más bajas han demostrado unos niveles de sensibilidad mucho más altos con FG del orden entre 5 y 10.

- Los compounds de policarbonato a rangos de fuerza bajos presentan poca sensibilidad, como en el caso de los ensayos realizados a los films preparados por disolución, sin embargo, en disposiciones de poder soportar fuerzas mayores demuestran una sensibilidad mayor (mayores FG).
- El comportamiento piezorresistivo de los composites de PC con MWCNT muestran una buena estabilidad lo cual sumado a su capacidad de poder ser transformados por inyección y mantener buenas propiedades piezorresistivas les abre muchas opciones de aplicación en todos los sectores industriales.

5.5 Referencias

- [1] V. Correia, C. Caparros, C. Casellas, L. Francesch, J. G. Rocha, and S. Lanceros-Mendez, “Development of inkjet printed strain sensors,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 22, no. 10, 2013.
- [2] S. C. Ligon *et al.*, “Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing,” 2017.
- [3] L. Arboleda, A. Ares, M. J. Abad, A. Ferreira, P. Costa, and S. Lanceros-Mendez, “Piezoresistive response of carbon nanotubes-polyamides composites processed by extrusion,” *J. Polym. Res.*, vol. 20, no. 12, 2013.
- [4] P. Costa, C. Silvia, J. C. Viana, and S. Lanceros Mendez, “Extruded thermoplastic elastomers styrene-butadiene-styrene/carbon nanotubes composites for strain sensor applications,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 57, pp. 242–249, 2014.
- [5] K. S. M. Bauser, *Extrusion*, Second Edi. ASM International, 2006.
- [6] H. Deng, L. Lin, M. Ji, S. Zhang, M. Yang, and Q. Fu, “Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 4, pp. 627–655, 2014.
- [7] A. S. Fiorillo, C. D. Critello, and A. S. Pullano, “Theory, technology and applications of piezoresistive sensors: A review,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 281, pp. 156–175, 2018.
- [8] S. L.-M. Bruna F. Goncalves, Pedro Costa, Juliana Oliveira, Sylvie Ribeiro, Vitor Correia, Gabriela Botelho, “Green solvent approach for printable large deformation thermoplastic elastomer based piezoresistive sensors and their suitability for biomedical applications,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 54, no. 20, pp. 2092–2103, 2016.

- [9] W. Dong, W. Li, Z. Tao, and K. Wang, “Piezoresistive properties of cement-based sensors: Review and perspective,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 203, pp. 146–163, 2019.
- [10] F. J. Baeza, O. Galao, I. J. Vegas, M. Cano, and P. Garcés, “Influence of recycled slag aggregates on the conductivity and strain sensing capacity of carbon fiber reinforced cement mortars,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 184, pp. 311–319, 2018.
- [11] H. Abbasi, M. Antunes, and J. I. Velasco, “Recent advances in carbon-based polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 103, no. October 2017, pp. 319–373, 2019.
- [12] A. D. Valino, J. R. C. Dizon, A. H. Espera, Q. Chen, J. Messman, and R. C. Advincula, “Advances in 3D printing of thermoplastic polymer composites and nanocomposites,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 98, p. 101162, 2019.
- [13] X. Gao, A. I. Isayev, X. Zhang, and J. Zhong, “Influence of processing parameters during ultrasound assisted extrusion on the properties of polycarbonate/carbon nanotubes composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 144, pp. 125–138, 2017.
- [14] A. Ahmed, N. Asija, H. Chauhan, Kartikeya, and N. Bhatnagar, “Study of Polycarbonate Based Nano-composites at High Strain Rate Impact,” *Procedia Struct. Integr.*, vol. 14, no. 2018, pp. 507–513, 2019.
- [15] W. Chen, F. Meng, R. Cheng, C. Deng, J. Feijen, and Z. Zhong, “Advanced drug and gene delivery systems based on functional biodegradable polycarbonates and copolymers,” *J. Control. Release*, vol. 190, pp. 398–414, 2014.
- [16] I. Blanco, G. Cicala, G. Ognibene, M. Rapisarda, and A. Recca, “Thermal properties of polyetherimide/polycarbonate blends for advanced applications,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 154, pp. 234–238, 2018.
- [17] R. L. Truby and J. A. Lewis, “Printing soft matter in three dimensions,” *Nature*, vol. 540, no. 7633, pp. 371–378, 2016.
- [18] J. Teixeira, L. Horta-Romarís, M. J. Abad, P. Costa, and S. Lanceros-Méndez, “Piezoresistive response of extruded polyaniline/(styrene-butadiene-styrene) polymer blends for force and deformation sensors,” *Mater. Des.*, vol. 141, pp. 1–8, 2018.
- [19] C. A. Sierra, C. Galán, J. G. Fatou, M. D. Parellada, and J. A. Barrio, “Thermal and mechanical properties of poly-(styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene) triblock copolymers,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 38, no. 17, pp. 4325–4335, 1997.
- [20] S. Banerjee, S. Burbine, N. Kodihalli Shivaprakash, and J. Mead, “3D-Printable PP/SEBS Thermoplastic Elastomeric Blends: Preparation and Properties,” *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 2, p. 347, 2019.

CAPÍTULO 6. Impresión 3D de polímeros piezorresistivos.

Partiendo de los compounds termoplásticos en forma de granza realizados por extrusión con propiedades piezorresistivas, se requiere adaptarlos a la forma de filamento para poder ser transformados por las impresoras 3D de FDM. Se requiere de una nueva extrusión y es necesario ajustar algunas de sus propiedades, como la adherencia del propio material y sus propiedades reológicas para asegurar su procesabilidad para impresión 3D. Realizados los filamentos se comprueba su procesabilidad y la evolución de las propiedades piezorresistivas desde el compound inicial, hasta la pieza impresa final. Es de gran interés, poder conocer cómo afectan las variables de impresión en las propiedades piezorresistivas en la pieza final impresa, así como identificar las nuevas oportunidades que ofrecen estos nuevos materiales a través de los procesos de Fabricación Aditiva.

Los resultados de este capítulo conforman la publicación “*Polycarbonate based multifunctional self-sensing 2D and 3D printed structures for aeronautic applications*”, P. Costa, J. R. Dios, J. Cardoso, J. J. Campo, C. R. Tubio, B.F. Gonçalves, N. Castro, S. Lanceros-Méndez, ya en revisión.

6.1 Introducción

La fabricación aditiva, “*Additive Manufacturing*” (AM) de materiales multifuncionales basados en polímeros ha aumentado en gran medida en los últimos años para diversas aplicaciones como; personalización de productos, realización de utillajes, ayuda al diseño mediante la realización de prototipos, simplificación de componentes, integración de sensores y otras funcionalidades en todos los sectores como son automoción[1][2], aeronáutica[3][1], salud y biomédico (modelos de órganos de ayuda antes de la intervención, implantes o prótesis)[1][4][5], electrónica [2] e incluso en el deporte (integración de sensores, ayudas al entrenamiento), el ocio, desarrollo de juguetes y en entornos académicos para la mejora de la formación. La impresión 3D es una técnica de fabricación que construye capa sobre capa a partir de los datos de un modelo de CAD 3D que permite desarrollar prototipos rápidos y la fabricación digital directa de dispositivos tanto a baja como a gran escala[1][4]. Su evolución desde el *Rapid Prototyping* y el *Rapid Manufacturing*, desde finales del siglo XX, ha llegado en la actualidad a estar presente en la vida diaria a nivel doméstico, para el desarrollo del mundo *Maker*, en el ámbito educativo e incluso en el ámbito más industrial[1][4].

Sus atractivas ventajas permiten:

- Libertad de diseño, permitiendo la máxima personalización en los diseños y poder crear objetos de geometrías complejas no alcanzables por otros métodos de fabricación, evitando además la necesidad de empleo de moldes y utillajes[6].
- Aplicar solo un material o combinar múltiples materiales con distintas propiedades y con el máximo aprovechamiento de los recursos. No solo permite la reducción prácticamente al 100% de residuos derivados del proceso[7] sino que además permite el aprovechamiento de residuos de otros procesos permitiendo acciones de economía circular[8].
- Alcanzar más fácilmente demostradores a partir de materiales avanzados [9] o con nanomateriales, antes no realizables ante la habitual disponibilidad mínima de material para acometer su fabricación tradicional o la inversión en utillajes[1].
- Flexibilidad del proceso para poder interaccionar y combinar con otros procesos de Fabricación Avanzada. Permite una amplia hibridación con otros procesos de robótica, visión artificial (scanner), tratamiento de superficies (acabados), tecnologías láser (tratamientos del material), ...etc. Lo cual permite llevar la tecnología de impresión 3D a nuevas oportunidades como la de poder desarrollar una electrónica impresa 3D [10][11][12].
- Reducción de costes de fabricación, derivada de todas las ventajas anteriores.

6.1.1 El proceso de impresión

Actualmente, existen muchos procesos de impresión 3D diferentes (Figura 6.1), que permiten obtener productos en una amplia variedad de materiales poliméricos[13]. Cada proceso de impresión requiere que el material tenga una disposición adecuada (resina, filamento, polvo, ...) y determinadas especificaciones técnicas de los materiales muy precisas para cada proceso de impresión.

Los procesos de resina de curado con láser, como la estereolitografía (SLA), o los sistemas de proyección de pantalla como Digital Light Processing (DLP) emplean polímeros en forma de resina, y generalmente imprimen con un solo tipo de material[14]. Existen sistemas de proyección de microgotas que permiten la combinación de materiales como el sistema *PolyJet* [15] de la empresa STRATASYS, de alto rendimiento e inversión. A partir de materiales sólidos destacan los sistemas de sinterización selectiva por láser (SLS)[16] el cual utiliza polímeros en polvo y la impresión por deposición de filamento (FDM) [17] que se alimentan de material en forma de filamento sólido. El FDM es un sistema que permite la combinación de varios materiales, utilizando varios extrusores de fusión, pudiendo combinar así materiales con diferentes funcionalidades de modo simultáneo y en una misma geometría 3D. Incluso permite depositar de modo simultaneo refuerzos de fibras de carbono [18] como el sistema comercial *Markforged 3D* o fibras naturales[19], (Figura 6.1).

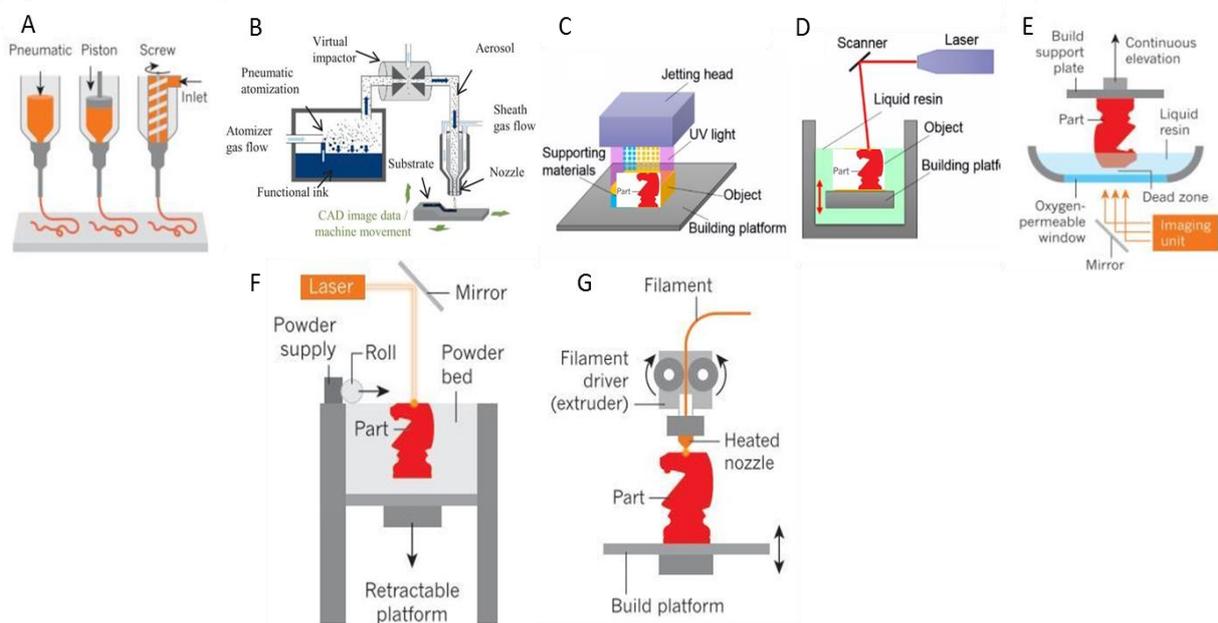


Figura 6.1.- Procesos de fabricación aditiva en base a materiales poliméricos, arriba en base a fluidos poliméricos: A) Deposition, B) Aerosol Jet, C) PolyJet, D) SLA, E) DLP y debajo en base a materiales sólidos, F) SLS y G) FDM [7][20].

La tecnología de impresión 3D de termoplásticos en forma de filamentos además de FDM recibe diferentes nombres como:

- “*Fused Deposition Modeling*” (FDM).
- “*Fused Filament Modeling*” (FFM).
- “*Fused Filament Fabrication*” (FFF).
- “*Fused Layer Modelling*” (FLM)[21].
- “*Additive Manufacturing technology material extrusion*” (MEX) [22].

El proceso consiste en la alimentación por arrastre mediante un motor de tracción y fusión de un filamento termoplástico a través de una boquilla extrusora caliente; La pieza 3D a imprimir se define solo su superficie digital (archivo .stl) y se distribuye en capas de espesor y perímetro definidos [23]. En cada capa, el material fundido se deposita en la plataforma de trabajo de la impresora (mesa) en la que se depositan las líneas de material siguiendo un programa definido en lenguaje Gcode que representa el perímetro de cada capa y el modo cómo se rellena el área interior (*in fill*). Cada línea de material depositado se enfría y solidifica de modo continuo y se va formando así cada capa que configura la pieza. El proceso se completa, superponiendo las capas definidas sucesivamente una encima de la otra y se construye así la pieza capa a capa. En la Figura 6.2 se pueden ver las partes que componen una impresora 3D por FDM.

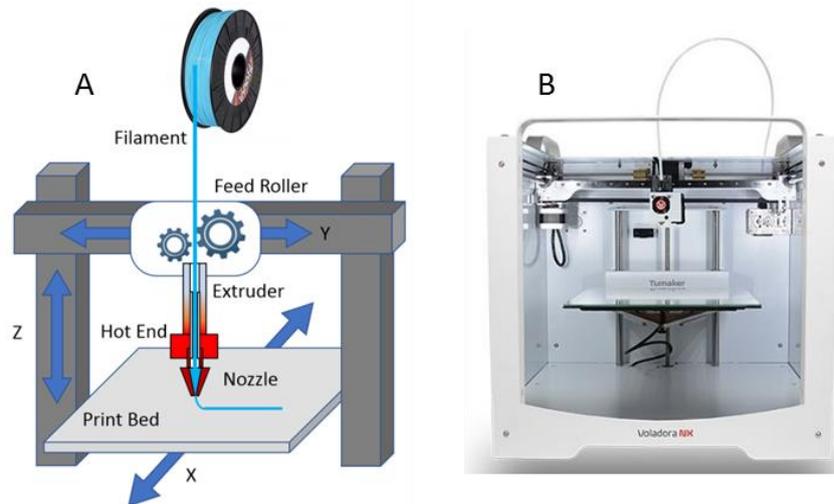


Figura 6.2.- A) Partes básicas de una impresora 3D FDM. B) Impresora Voladora de Tmaker.

Las medidas del diámetro del filamento ya estandarizadas a nivel internacional son 1,75 y 2,75 mm. Los cabezales o extrusores, se configuran de modo distinto para filamentos de 1,75 o 2,85 mm de diámetro. Para ambos diámetros dependiendo de donde se sitúe el sistema de alimentación o arrastre se definen dos tipos de cabezales para las impresoras de FDM:

- Cabezales tipo Bowden. El sistema de arrastre del filamento (motor y poleas de fricción) se sitúan en la parte externa de la parte móvil del cabezal, lo cual

permite mayor precisión en los movimientos al eliminar peso de la zona de cabezal.

- Cabezales directos. El filamento entra directamente en el extrusor en el cual se sitúa el motor y también el sistema de arrastre. Actúa de un modo más directo sobre el material y facilita mucho la impresión en materiales elásticos, pero da demasiado peso al cabezal generando más imprecisiones en el movimiento (genera mayor inercia).

En el caso de materiales muy elásticos o blandos, el sistema de accionamiento de la alimentación por medio de un motor que empuja por fricción al filamento hacia el cilindro de fusión en el extrusor, si hay demasiada fricción puede causar un efecto de pandeo en el filamento lo que provoca que el filamento se doble y una inadecuada alimentación del material. Cuando el sistema de alimentación de filamento es de tipo Bowden en lugar de alimentación directa, este problema se agudiza aún más y puede resultar imposible de imprimir. En este caso, los sistemas de alimentación directa al extrusor son más adecuados. Incluso si el método directo no permitiese alimentar el material en forma de filamentos, porque presenta una dureza muy baja y genera problemas como los que se representan en la Figura 6.3, existe la opción de emplear cabezales extrusores que se alimentan directamente con la granza y en ese caso el proceso se denomina *Fused Layer Modelling (FLM)*[21].

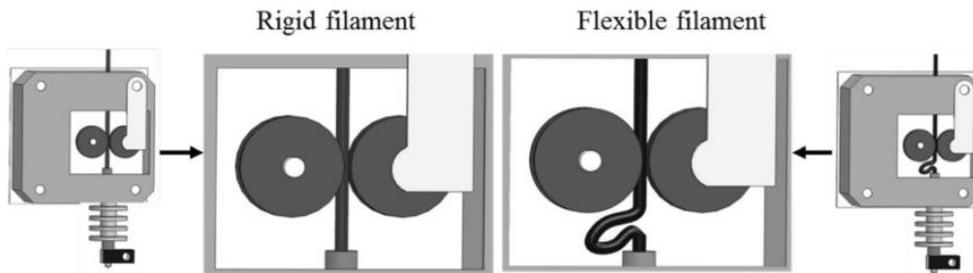


Figura 6.3.- Defecto en la alimentación de filamentos flexibles de baja dureza.

Las impresoras de FDM con dos y tres cabezales (*extruder*), permiten imprimir piezas con:

- Diferentes colores.
- Material estructural y material de soporte para facilitar la aportación de material en zonas de voladizos, que posteriormente se retira.
- Combinar materiales de distintas funcionalidades como por ejemplo rígidos y flexibles. Aislantes y conductores, magnéticos, ...etc.

Los puntos de mejora actuales en la impresión 3D por FDM son[24]:

- Desarrollar nuevos materiales y funcionales. Mejorar las prestaciones de los materiales disponibles y su diseño[17].

- Industrializar el proceso incrementando las velocidades de procesado. Disminuir tiempos de fabricación y asegurar las calidades de la impresión. Asegurar la precisión y repetitividad de resultados. Mayor calidad en las piezas impresas, para lo cual se investiga en métodos de control y normativa de materiales y proceso de la impresión[25].
- Ampliar los campos de aplicación en todos los sectores[26], mejorar y ampliar la capacidad de acabados[27].

6.1.2 Materiales para impresión por Fusión de Filamento

De todo el campo de materiales actualmente disponibles para AM, la investigación en nuevos materiales en base polimérica sin duda destaca muy por delante de los metales y cerámicas, sin embargo, hay más esfuerzos por llevar a cabo la industrialización del proceso en el caso de los metales.

Para el proceso de FDM, se dispone el material en bobinas de filamento continuo. El primero y el más común de los material fue el ácido poliláctico (PLA)[17] y sus derivados[28], seguido del copolímero acrilonitrilo butadieno estireno (ABS)[29] y posteriormente los diferentes polímeros técnicos como la poliamida (PA), el policarbonato (PC) y los polímeros elastoméricos tales como el poliuretano termoplástico (TPU)[30][31], el polipropileno (PP) y los elastómeros de base estirénica como el estireno (etileno-butileno) -estireno (SEBS) [32], elastómero acetato de etileno y vinilo (EVA)[21], todos ellos ya disponibles en el mercado.

Además, en los últimos años los materiales poliméricos se abren cada vez más hacia todo tipo de propiedades avanzadas: refuerzos estructurales (tratamientos mecánicos, térmicos o de superficie) y propiedades aditivas para aplicaciones de sensorización, sensores piezoeléctricos[2][4], piezorresistivo[2][4][33]. Actualmente incluso permiten desarrollar dispositivos electrónicos mediante impresión 3D, a partir de nuevos materiales para impresión con nuevas funcionalidades y propiedades eléctricas[34], propiedades termosensibles[2], capacitivas[2][4][33] y magnéticas[2][33], entre otras. Los polímeros de altas prestaciones técnicas y los materiales multifuncionales se pueden combinar combinando las excelentes propiedades de los materiales poliméricos con la funcionalidad de las cargas: eléctricas, magnéticas, dieléctricas, etc. para sectores tan importantes y diversos como automoción, aeronáutica y salud[14].

También en la industria, destacan los materiales para condiciones extremas, materiales tribológicos, y materiales con funcionalidades sensoras orientados a la monitorización de la salud estructural “*Structural Health Monitoring*” (SHM). La capacidad de detección piezorresistiva o capacitiva se puede agregar a los componentes compuestos

de polímeros en SHM desde materiales de menor a mayor escala[35][3][4][33]. Los sensores capacitivos necesitan sistemas electrónicos de interrogación más complejos que los sensores piezorresistivos, por lo que se pueden desarrollar dispositivos más sencillos en el caso de los piezorresistivos y alcanzar una mayor posibilidad de aplicación. Uno de los objetivos de la Industria 4.0 y el Internet de las cosas (IoT) [36], es el desarrollo de nuevos sensores mediante las tecnologías de impresión aditivas que permiten a través de materiales poliméricos de alto rendimiento poder desarrollar materiales multifuncionales que puedan integrarse como parte de la estructura o componentes para SHM de procesos en la industria y en otros mercados como la energía [37].

6.2 Preparación de filamentos para impresión

La materia prima de las impresoras 3D por fusión de filamento FDM, son monofilamentos continuos de diámetros 1,75 mm o 2,85 mm. Los principales parámetros de calidad de los filamentos a considerar en el proceso son:

- El diámetro, debe ser inferior o igual a la cota definida de 1,75 o 2,85 mm, nunca por encima (si es superior provocará atascos en el cabezal) y lo más homogéneo y preciso posible dentro de las tolerancias de la centésima.
- Una sección circular precisa. Una sección variable provoca atascos y las formas elipsoides genera irregularidad en la aportación de material a las capas lo que genera a la larga en la pieza impresa defectos y fallos superficiales. Se requiere una sección circular completamente homogénea, sin poros ni agujeros centrales.

A continuación, en las Tabla 6.1 y Tabla 6.2 se recogen los principales parámetros de proceso para la fabricación de los filamentos de PC y SBS/SEBS para el proceso de impresión por FDM.

Tabla 6.1.- Parámetros de extrusión de los filamentos de PC para FDM.

Parámetros de Proceso - Extrusión de Filamentos de PC	
Secado previo del material:	120 °C durante 12 horas
Temperaturas de plastificación:	260 – 265 – 270 – 272 °C
Velocidad:	150 rpm
Vibración alimentación:	1,5
Recogida arrastre:	100 %
Refrigeración:	Agua / aire

Tabla 6.2.- Parámetros de extrusión de filamentos de SBS/SEBS para FDM.

Parámetros de Proceso - Extrusión de Filamentos de SBS/SEBS	
Secado previo del material:	120 °C durante 12 horas
Temperaturas de plastificación:	185 - 190 -195 - 200 °C
Velocidad:	160 rpm
Vibración alimentación:	1,6
Recogida arrastre:	80 %
Refrigeración:	Agua

La refrigeración durante el proceso de extrusión del filamento es fundamental para evitar secciones no circulares, (Figura 6.4). Una refrigeración no homogénea en toda la sección circular provoca por contracción del material la pérdida de la forma circular de la sección. Por ello en el caso del primer lote de PC y SBS/SEBS se refrigeraron por aire, pero en el caso del Lote 2 de PC al ser más alta la temperatura de proceso se empleó agua como medio de refrigeración.

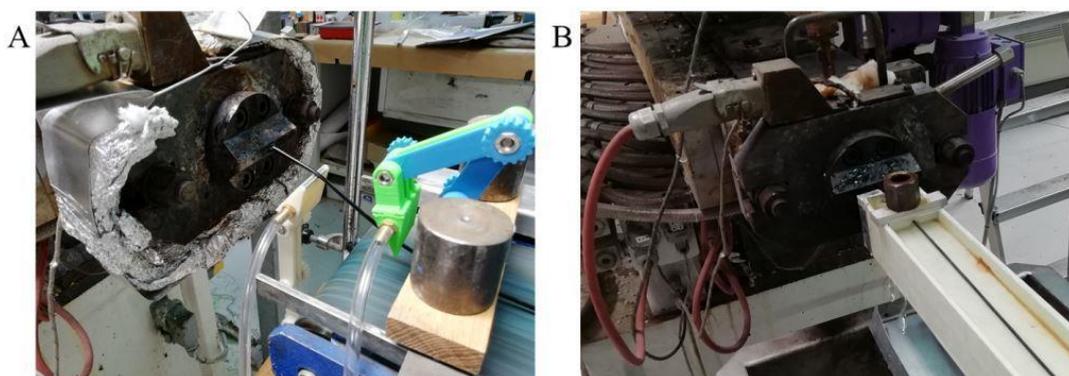


Figura 6.4.- Refrigeración de filamentos de PC+MWCNT para FDM: A) por aire, B) por agua.

La calidad de la extrusora debe asegurar una velocidad constante del husillo para evitar generar pulsos en el avance del material que a la larga provocaría cambios de diámetro a lo largo de la longitud del filamento. Los filamentos preparados para impresión por FDM se realizaron en 1,75 y 2,85 mm de diámetro para todos los composites de PC y SBS/SEBS, (Tabla 6.3).

Tabla 6.3.- Filamentos para impresión 3D por FDM

Matriz	Compound	MWCNT (%)	Código	Observaciones
PC	M2205 + PC1501	2	M2205 + 2% FDM	Lote 1 y 2
		5	M2205 + 5% FDM	Lote 1 y 2
		7	M2205 + 7% FDM	Lote 1 y 2
		10	M2205 + 10% FDM	Lote 1 y 2
	M2405 + PC 1501	2	M2405 + 2% FDM	Lote 1 y 2
5		M2405 + 5% FDM	Lote 1 y 2	
SBS	SBS + P1001	1	SBS + 1% FDM	Lote 1
		2	SBS + 2% FDM	Lote 1
		5	SBS + 5% FDM	Lote 1

Se procesaron mediante la misma extrusora de doble husillo, pero cuidando las condiciones y el sistema de refrigeración para cada caso y la recogida del filamento, (Figura 6.5).

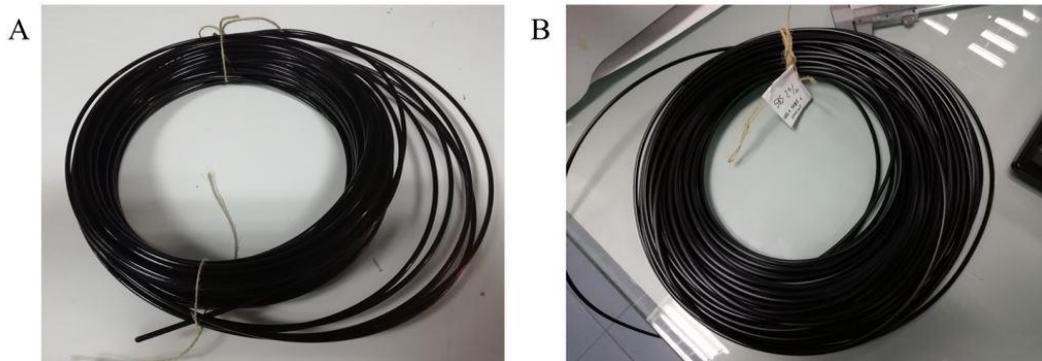


Figura 6.5.- Filamentos para FDM: A) PC+MWCNT, B) SBS/SEBS+MWCNT.

En el caso del PC, a partir de los compounds preparados por dispersión en fundido por extrusión, los concentrados superiores al 7% debido a la fragilidad del material, ya no es posible recoger los filamentos en las bobinas estándares sin modificación la formulación base del composite. Quizás incorporando otro polímero compatible y los aditivos adecuados se pueda formular filamentos de alta conductividad y con la reología adecuada al proceso para el empleo de las bobinas estándares.

En el caso del SBS/SEBS se intentó hacer compounds y filamentos por encima del 5% pero la extrusión con altas concentraciones de nanotubos cuartea el filamento extruido dando lugar a un material de superficie cuarteada y rugosa de mala calidad para imprimir (Figura 6.6).



Figura 6.6.- Aspecto de los filamentos para FDM de SBS/SEBS con MWCNT.

Como se aprecia en la Figura 6.6 en el caso del SBS/SEBS hasta el 7% se pudo procesar sin problema, pero a partir del 7% la calidad del filamento ya no era adecuada para el proceso de impresión al no cumplir los requisitos de calidades del filamento.

6.3 Resultados en el proceso de impresión

La geometría seleccionada inicialmente fueron probetas de ensayo para tracción con forma haltera de dimensiones de acuerdo con la norma ASTM D638-14 [26] para aprovechar medir las propiedades mecánicas, pero con un mayor ancho de pestaña para evitar la rotura en los agarres y permitir así un mejor posicionamiento en el ensayo de tracción de los sistemas de control de la deformación mediante galgas extensométricas y videoextensometría. Se comprobó para cada compound la capacidad de impresión de los filamentos obtenidos para FDM, mediante una impresora 3D de escritorio, como la máquina Voladora de dos cabezales de la marca española TUMAKER Figura 6.2. Concretamente para filamentos de diámetro 2,85 mm, con sistema de alimentación tipo Bowden y boquilla de 0,4 mm de diámetro.

6.3.1 Impresión de filamentos de policarbonato

Comenzando con la impresión del policarbonato sin carga, para ambos grados de Makrolon se definen las siguientes condiciones generales:

- Pieza a imprimir: probeta haltera de tracción de 2 mm de espesor.
- Impresora: Tumaker - Voladora.
- Tipo de extrusor: Bowden.
- Software: simplify3D.
- Secado: Los filamentos se secan previamente al menos 4 horas a 60 °C para quitar el contenido de humedad.
- Infill: Se imprime el interior de cada capa o sección de la pieza al 100%.
- Boquilla del cabezal: de latón, de 0,4 - 0,6 mm de diámetro.
- Temperatura de extrusor: 255 °C para el PC.
- Temperatura de cama: 80 - 100 °C para el PC.
- Adherencia a la cama: Laca Nelly extrafuerte.

Tras imprimir las primeras piezas de policarbonato sin carga para ajustar el proceso de impresión, se iniciaron las pruebas de impresión de los composites de PC con MWCNT y para empezar nos encontramos con dos importantes dificultades:

- Al calentar el material previamente para secar, se han relajado las tensiones en el material en el momento del bobinado de los filamentos y el resultado ha sido la rotura de la bobina en trozos pequeños debido a las tensiones internas del material. Aun así, se ha intentado imprimir con los trozos de filamento restantes de cara a observar otros aspectos y propiedades.
- Inicialmente se probó a imprimir con filamentos sin CNT (0%) de M2205 y M2405 con buenos resultados salvo las dificultades propias de las contracciones

del policarbonato. Sin embargo, en cuanto se comenzaron las impresiones con PC + MWCNT, se observó que no presentan ninguna adherencia con la mesa de impresión lo cual hacía imposible la impresión, (Figura 6.7). Independientemente de la naturaleza de la mesa (aluminio, cristal, ...), incluso el empleo de cintas adherentes comerciales y todo tipo de lacas, resultaba imposible poder imprimir ante la falta de adherencia inicial de las primeras capas a la mesa de impresión. Lo que imposibilita su impresión directa.

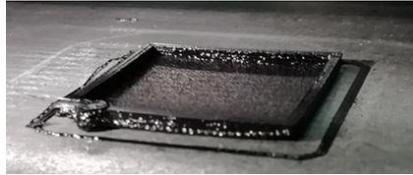


Figura 6.7.- Prueba inicial con laca Nelly y cama de aluminio.

La solución a este problema se resolvió usando un soporte basado en otro material, con buena adherencia a la mesa de trabajo y compatible con el PC de modo que se consiguiese buena adherencia entre el material soporte y el PC. En la Figura 6.8 se pueden observar las pruebas con distintos materiales como el SSU1 que es un material soporte de la casa 3NTR de tipo poliéster, el HIPS poliéster de alto impacto y el ABS.

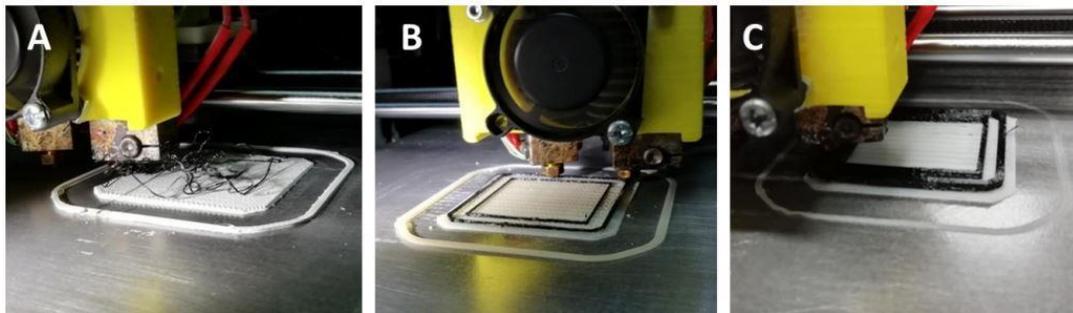


Figura 6.8.- Pruebas de mejora de la adherencia mediante la impresión con material base:

A) 3NTR SSU01, B) HIPS, C) ABS.

Se seleccionó el ABS ante su buen resultado inicial y para el cual también se probaron varios grados comerciales hasta encontrar el más adecuado de modo que como material de soporte no solo permita la adherencia para el proceso de impresión de los filamentos de composites PC + MWCNT, sino que además posteriormente permita eliminarlo fácilmente de la pieza impresa una vez realizada la pieza. Finalmente, tras probar varios grados de ABS, el seleccionado resultó ser un grado de ABS (Orbit) que permite hacer una base “raft” adecuada para conseguir el pegado inicial de la pieza y evitar los problemas derivados del alabeo, ver Figura 6.9.

- ABS: Orbit
- Temperatura de extrusor para el ABS: 230 °C.
- Temperatura de cama para el ABS: 80 °C.

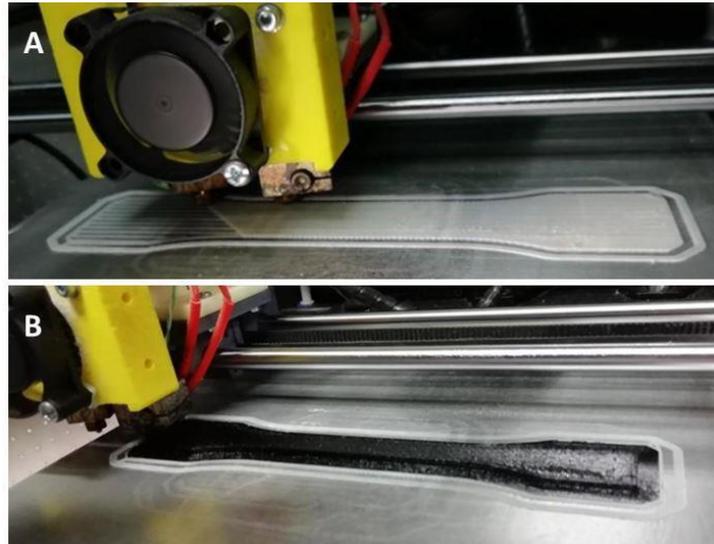


Figura 6.9.- Impresión secuencial para el PC: A) primero una base de ABS para garantizar la adhesión a la mesa y B) Impresión de la pieza de PC+MWCNT.

Una vez superadas las dificultades para la impresión de los materiales de policarbonato con MWCNT, se imprimieron probetas halteras de 2 mm de espesor con distintos porcentajes de carga en la impresora Tumaker con sistema de cabezal Bowden, para poder medir propiedades mecánicas y piezorresistivas. Optimizadas las condiciones de impresión se imprimieron probetas de tres en tres, en las mismas condiciones para dar salida a todos los ensayos de caracterización posteriores, (Figura 6.10).

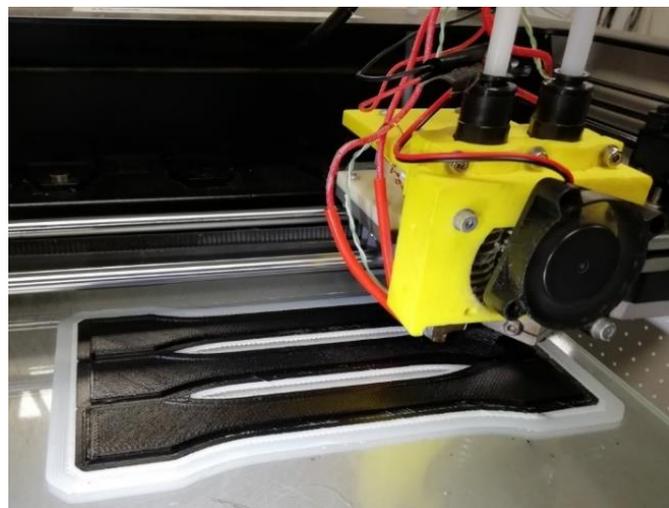


Figura 6.10.- Impresión por FDM de probetas para ensayo en PC+MWCNT

En la Tabla 6.4, se resume las condiciones del proceso de impresión por FDM para la elaboración de probetas a partir de cada filamento. Solo se indican para el grado M2205 al ser igual que para el M2405. No se han imprimido filamentos por debajo del 2% debido a que no disponen de suficiente capacidad de conductividad eléctrica.

Tabla 6.4.- Parámetros de impresión 3D para los filamentos de PC M2205

Matriz	M2205 / P1501	M2205	M2205	M2205	M2205
Carga	MWCNT (%)	2%	5%	7%	10%
Pista impresa	Altura (mm)	0,2	0,2	0,2	0,2
	Anchura (mm)	0,5	0,5	0,5	0,5
Velocidad	1ª capa	15	15	15	15
	pieza	30	30	30	30
Relleno	%	100	100	100	100
	Ángulo	45	45	45	45
	Área umbral de relleno	70	70	70	70
Raft	Base de adhesión	2	2	2	2
Boquilla	Diámetro (mm)	0,4	0,4	0,4	0,4
Tiempo	Por pieza (min)	22	22	22	22
Temperatura	Extrusor (raft) ABS (°C)	230	230	230	230
	Extrusor Policarbonato (°C)	255	255	255	255
	Mesa de trabajo (°C)	80	80	80	80
Observaciones	Valoración en la impresión (0 - 5)	3	3	3	0

Ya se observó en las propiedades mecánicas de los composites de PC que cuanto más presencia de carga de CNT mayor es la fragilidad del material. El material se imprime bien salvo en el caso del 10% MWCNT donde debido a las constantes roturas del material por fragilidad en el sistema de alimentación tipo Bowden hacen inviable la impresión. En el caso del M2405 se imprimieron probetas altera de 2 mm de espesor para los compounds de 2% y 5% en las mismas condiciones que el M2205 y los resultados fueron también satisfactorios.

6.3.2 Impresión de filamentos elastoméricos de base estirénica

En el caso del SBS/SEBS con MWCNT los filamentos se pudieron procesar por impresión 3D con la misma impresora que el PC, con sistema Bowden sin presentar problemas destacables a pesar de su elasticidad. En el caso del SBS/SEBS el material dispone en el proceso de una buena fluidez y adhesión a la mesa de impresión, así como las propiedades elásticas en pieza final propias del material.

En la Figura 6.11 se observa cómo en este caso no se requiere la presencia de otro material previo para poder asegurar la adherencia a la mesa como en el caso del PC. Inicialmente se imprimieron bien al 1 y 2 % pero la de 5% MWCNT ya no se pudo imprimir debido a los problemas de acabado superficial en el filamento y la fricción resultante que impide su impresión.

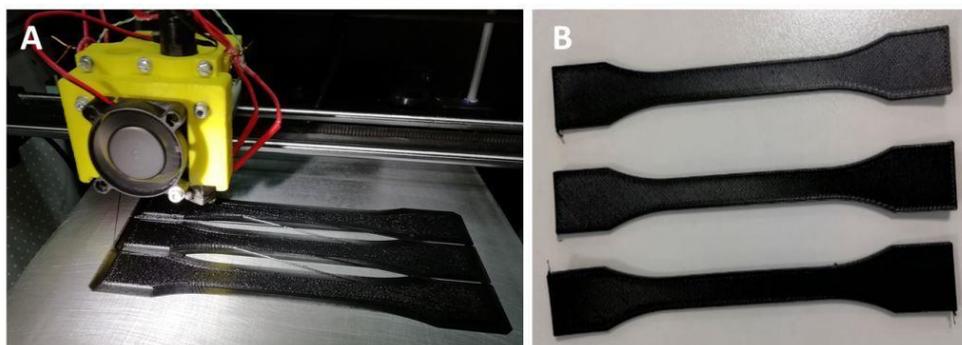


Figura 6.11.- Impresión por FDM de probetas para ensayo de SBS/SEBS+MWCNT.

En la Tabla 6.5 se recogen las condiciones del proceso de impresión.

Tabla 6.5.- Parámetros de impresión 3D para los filamentos de SBS/SEBS

Matriz	SBS W85 S 108 / SEBS P1001	SBS/SEBS	SBS/SEBS	SBS/SEBS
Carga	MWCNT (%)	1%	2%	5%
Pista impresa	Altura (mm)	0,2	0,1	0,2
	Anchura (mm)	0,5	0,5	0,5
Velocidad	1ª capa	20	20	20
	pieza	20	20	20
Relleno	%	100	100	100
	Ángulo	45	45	45
	Área umbral de relleno	70	70	70
Raft	Base de adhesión	2	2	2
Boquilla	Diámetro (mm)	0,4	0,4	0,4
Tiempo	3 piezas (h)	4	4	4
Temperatura	Extrusor SBS/SEBS (°C)	250	250	250
	Mesa de trabajo (°C)	80	80	80
Observaciones	Valoración en la impresión (0 - 5)	4	3	0

6.3.3 Impresión de filamentos de ácido poliláctico

En el caso del ácido poliláctico (PLA), al no disponer de concentrados no se pudo preparar composites por dispersión en fundido por lo que directamente se consideró trabajar a nivel de impresión con un material comercial como referencia, el cual dispone de buenas propiedades eléctricas una vez impreso y se comercializa como material conductor. Se analizó si dispone además de propiedades piezorresistivas y se analizó de cara a poder disponer de una referencia comercial frente a la cual poder comparar y valorar los nuevos desarrollos alcanzados en PC y SBS/SEBS.

Proto-Pasta, es un PLA conductor de la empresa americana (PROTOPLANT Inc.), fabricado a partir de PLA (4043D PLA) de NATUREWORKS, cargado con negro de humo “carbon black” (CB) para que sea conductor. El filamento es bastante flexible y se puede utilizar en cualquier impresora 3D que pueda imprimir filamentos de PLA.

Es de los pocos materiales comerciales conductivos para impresión 3D que realmente es conductivo y de fácil impresión siendo su coste de 80 €/kg cuando un PLA normal su coste es 20 €/Kg. Su elevado precio se debe a que se dispone de pocos filamentos conductores para la impresión FDM, siendo los más efectivos:

- Proto-Pasta (PLA con un 30% de negro de humo)
- Black Magic (PLA con grafeno)
- Electrifi (PLA con alambres de cobre)[38]

Algunas de las propiedades del Proto Pasta según su hoja técnica¹ son:

- Densidad: 1,15 g/cc.

Condiciones de impresión:

- Temperatura de boquilla 215 - 230 °C.
- No se requiere cama caliente, pero se aconseja 50 °C. La adhesión de la capa puede ser ligeramente menor que la del PLA habitual.
- Temperatura de boquilla: 207 °C

Resistividad volumétrica:

- Material fundido (no impreso), 15 Ω .cm.
- Material impreso medida en el eje X, (en el sentido de la capa), 30 Ω .cm.
- Material impreso medida en el eje Z, (perpendicular a la capa), 115 Ω .cm.

Tras comprobar que se imprime bien y que es conductivo se analizan sus propiedades piezorresistivas. Para ello se diseña una probeta soporte rectangular en PLA no conductivo con una banda ancha de 3 mm de anchura y 30 mm de longitud de material conductivo (zona sensora), (Figura 6.12). Para las pruebas de impresión se emplea una impresora de dos cabezales. Las condiciones de impresión son:

- Boquilla 0,4 mm.
- Anchura depositada 0,5 mm, altura de capa 0,25 mm.
- Perímetros 3.
- Top/Botton 2.

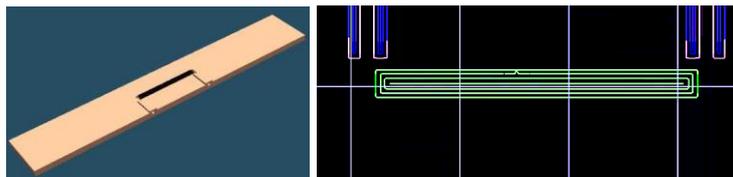


Figura 6.12.- Diseño de la probeta piezorresistiva de PLA para impresión por FDM.

¹ <https://www.proto-pasta.com/pages/conductive-pla>

Como se aprecia en la Figura 6.12, se aumenta el número de perímetros para conseguir rellenar el interior de la pista con trazos longitudinales y evitar imprimir un *infill* interior con trazos discontinuos de cara a asegurar la menor resistencia eléctrica posible. Se prevé así que las disposiciones longitudinales de la impresión proporcionen la mayor conductividad eléctrica posible. Finalmente, tras la impresión de este diseño, se obtiene una resistencia de 5 K Ω .

6.4 Propiedades de las piezas impresas

Analizando los distintos filamentos preparados e incluso las piezas impresas, no se observaron diferencias en las propiedades químicas (ensayos de IR) y térmicas (DSC/TG) con respecto a los resultados ya obtenidos anteriormente en los análisis de los respectivos compounds obtenidos anteriormente por extrusión. Por ello a continuación, se comentan solo aquellas propiedades en las cuales el proceso de impresión aporte alguna diferencia con respecto a las propiedades previas ya conocidas de los compounds.

6.4.1 Aspectos morfológicos

La observación de las piezas impresas por FDM, generalmente permite observar la calidad de la disposición de los filamentos y las respectivas capas que conforman la pieza impresa, siendo necesario considerar la dirección de la superficie observada con respecto a la orientación del proceso de impresión. En la Figura 6.13 imagen de SEM realizada sobre una disposición de capas de PLA todas en la misma dirección y superpuestas, se puede apreciar el detalle de la superficie impresa y su sección irregular que induce generalmente unas propiedades inferiores al mismo material procesado por otras tecnologías de transformación como la inyección.

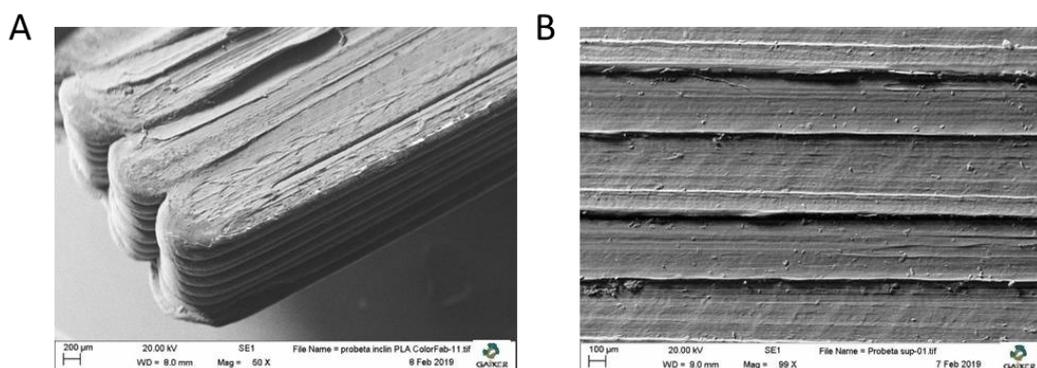


Figura 6.13.- SEM, deposición de capas de PLA en una sola dirección por FDM. A) Vista general de la deposición de las capas. B) Aspecto de la superficie superior.

6.4.2 Propiedades eléctricas

Así como se alcanzan umbrales de percolación bajos para las muestras de policarbonato preparadas por dispersión en disolución (contenido de MWCNT inferior al 0,25% en peso) en el caso de los materiales compuestos impresos 3D, el umbral de percolación para el policarbonato se encuentra en el entorno de aproximadamente el 2% en peso de MWCNT como ya se vio para las muestras inyectadas. Por tanto, el método de procesamiento influye fuertemente en las propiedades conductoras de los compuestos MWCNT/PC.

En el caso del material impreso es además muy importante considerar que para medir las propiedades eléctricas, las muestras deben imprimirse lo más densas y compactas posibles con un “*in fill*” al 100% y medir la resistencia en las tres direcciones[31]:

- *Cross the layer*. En la dirección de la deposición del material sobre la capa (x).
- *Through the layers*. En la dirección cruza la capa (y).
- En la dirección perpendicular a las capas. A través de las capas (z).

Dependiendo de las direcciones de medida se obtienen valores diferentes siendo menor la resistencia en la dirección de la impresión y mayor en el eje z. Normalmente las medidas de conductividad se realizan en la dirección de avance de la impresión y así se presentan a continuación. Comparando las curvas de percolación de los composites de PC y SBS/SEBS, a lo largo de los procesos para su transformación Figura 6.14, la impresión 3D por FDM ocupa el lugar más desfavorable debido a las condiciones del proceso de impresión con una elevada presencia de cizalla y porosidad en la pieza impresa que modifica las condiciones iniciales de los materiales y genera una fuerte dependencia de las condiciones de proceso.

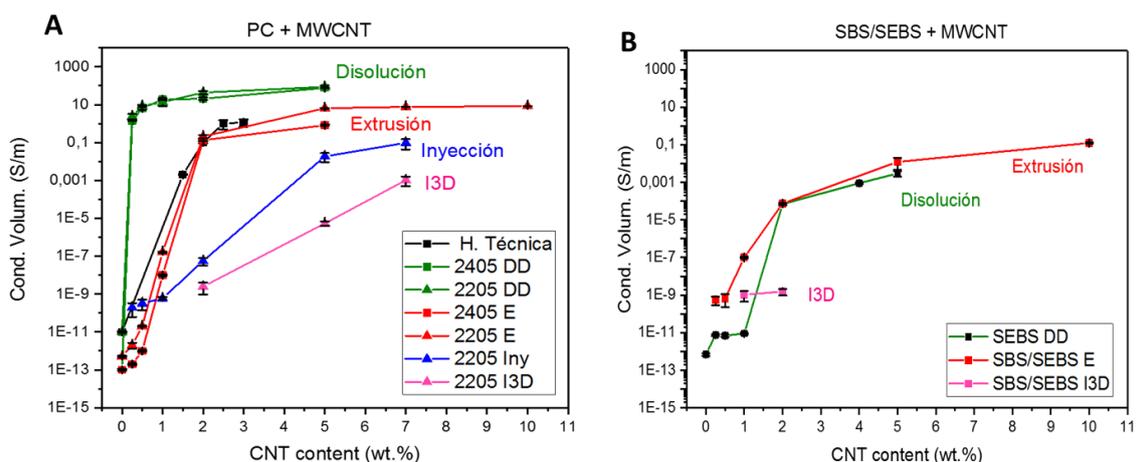


Figura 6.14.- Evolución de las curvas de percolación con los procesos, para los composites de: A) PC+%MWCNT, B) SBS/SEBS+%MWCNT.

En la literatura científica ya es conocido que el método de procesado es una variable importante en la medida final de la conductividad eléctrica [39], donde las muestras impresas en 3D muestran una disminución importante en comparación con las muestras fundidas con solvente, para el mismo contenido de carga.

En la impresión por FDM se obtiene un incremento importante de la resistencia eléctrica del material en comparación con otros procesos. Posiblemente debido a que se genera una disminución del grado de dispersión y alineación de las cargas y se incrementa la porosidad lo cual conduce a una disminución importante de la conductividad eléctrica del material.

6.4.3 Propiedades reológicas

Aplicando barridos de frecuencia a temperatura constante (temperatura de fusión de cada matriz) en un reómetro rotacional, se realizaron comparativas entre los composites preparados y materiales comerciales para impresión 3D por FDM. Se seleccionaron grados comerciales con buen comportamiento durante el proceso de impresión a fin de comparar los composites obtenidos con las referencias comerciales. En la Figura 6.15, se puede comparar el policarbonato del M2405 en filamento de FDM sin CNT con un policarbonato de la casa comercial Polymaker™ para impresión por FDM. Ambos materiales sin carga conductiva.

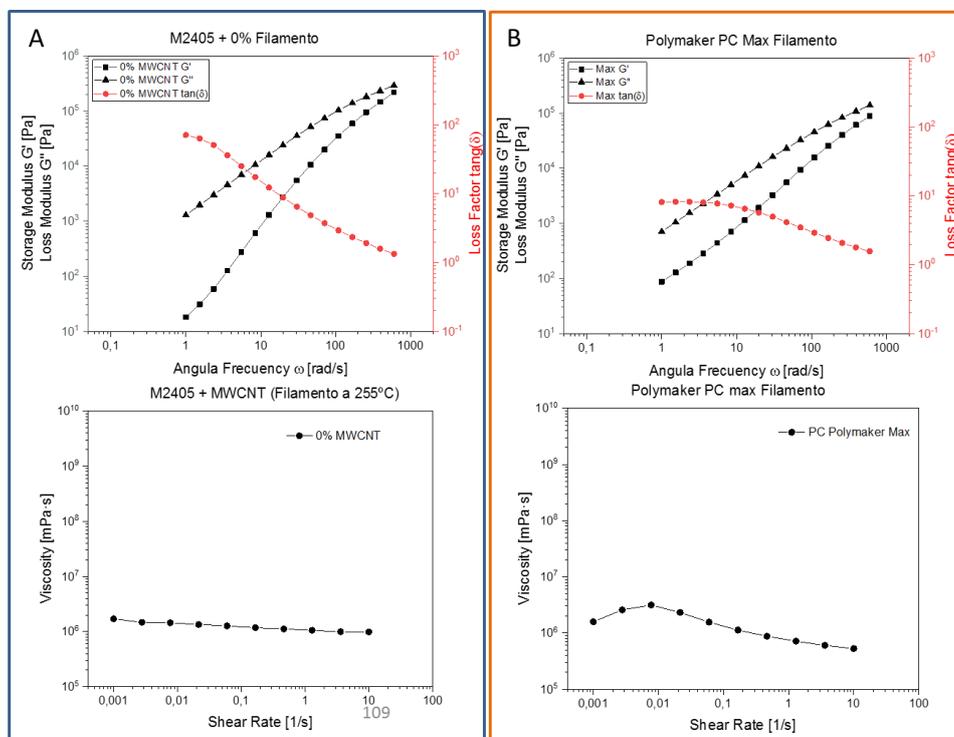


Figura 6.15.- Comparativa reológica entre filamentos de PC para FDM, A) filamento experimental desarrollado en base M2405 y B) filamento comercial Polymaker PC Max.

Se aprecian ciertas diferencias, como por ejemplo la viscosidad ya no se comporta en el caso del PC de Polymaker como un fluido newtoniano típico de los policarbonatos[40]. Analizando el filamento comercial no se trata solo de un policarbonato 100% sino que está formulado con aditivos y posiblemente algún otro polímero compatible (*blend*) para que se comporte bien en el proceso de impresión, lo cual repercute en otras propiedades.

De igual modo comparando la reología de uno de los filamentos conductivos más fáciles y efectivos de imprimir, el Proto-Pasta (PLA) con los filamentos realizados a partir de los compounds en base PC con MWCNT nos encontramos con un comportamiento reológico casi idéntico con el filamento de PC al 5% de MWCNT (Figura 6.16).

Aunque sus propiedades reológicas son similares, son filamentos con matrices y cargas muy diferentes:

- M2405 es un policarbonato cargado con un 5% de CNT.
- El Proto-Pasta se compone según su fabricante de una matriz de PLA cargada con partículas de negro de carbono, entre un 20 – 30%.

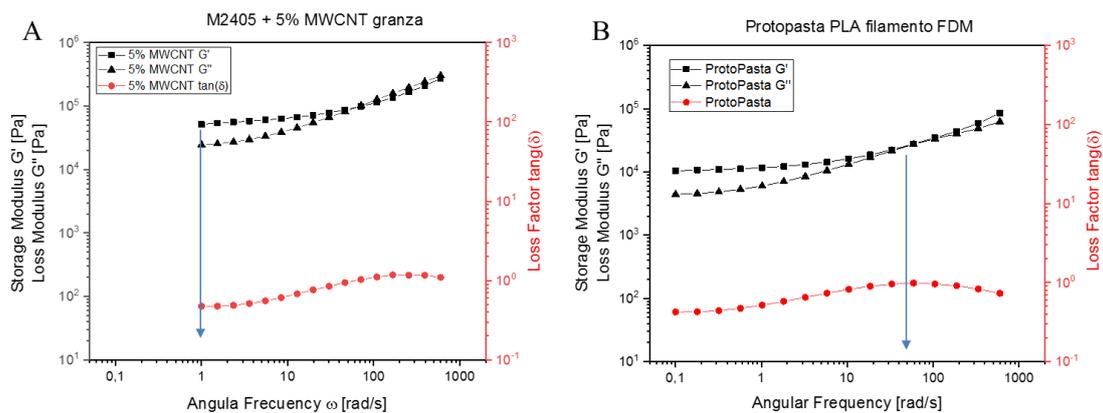


Figura 6.16.- Comparativa entre filamentos para FDM:
A) PC M2405+5%MWCNT, B) PLA ProtoPasta.

Además de coincidir, ambos no se comportan como un polímero habitual porque a baja frecuencia el módulo de almacenamiento G' se mantiene por encima del módulo de pérdida G'' . Pero nos indica que el comportamiento del material fundido es parecido al de un gel o una dispersión de un fluido normal con un alto nivel de partículas sólidas dispersas. Además, se observan dos características importantes a distintas frecuencias:

- El plato de módulo que normalmente se consigue a altas frecuencias (1000 rad/s) aparece para estos materiales en la zona de 1 rad/s. En este estado su comportamiento es más afín al de una goma elástica que al de un fluido.

- A frecuencia bastante alta, 50 rad/s, se produce la igualación de módulos, y la tangente de pérdida se acerca a la unidad, comportándose como un fluido.

Si observamos el comportamiento de sus viscosidades frente a la variación del esfuerzo cortante (Figura 6.17), sus perfiles de viscosidad también son bastante coincidentes.

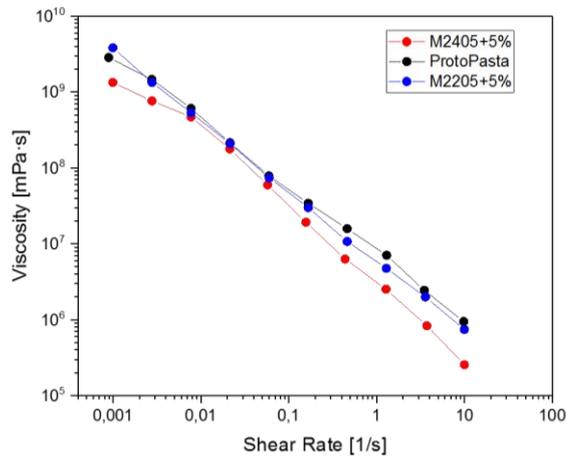


Figura 6.17.- Comparativa de viscosidades entre filamentos de FDM de PC y ProtoPasta.

6.4.4 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las muestras se evaluaron mediante ensayos de tensión-deformación aplicados a probetas altera impresas en las condiciones mencionadas anteriormente en el apartado 6.3. y se ensayaron en una máquina de ensayos mecánicos Shimadzu con célula de carga de 5KN. Se registraron sus principales características mecánicas, alargamiento a la rotura, módulo de Young (E), resistencia máxima a la tracción (UTS), alargamiento a la fluencia y alargamiento a la rotura. Como se aprecia en la Figura 6.18 los materiales impresos por FDM en general presenta propiedades mecánicas inferiores a las de la matriz inicial moldeada por dilución, extrusión o inyección.

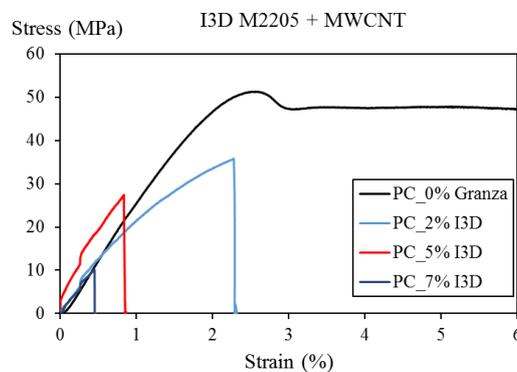


Figura 6.18.- Curvas tensión- deformación del PC M2205 impreso por FDM de probetas impresas con distinto % de MWCNT.

En las piezas impresas disminuyen las propiedades mecánicas al no ser las piezas moldeadas homogéneas y debido también a la elevada presencia de porosidad y huecos entre capas, a pesar de programar un 100% de *infill*. Los dos grados de policarbonato M2205 y M2405 tanto en dispersión por disolución, como por extrusión, mantenían propiedades similares con máximos de tensión a tracción en torno a 40 - 50 MPa. Sin embargo, transformado como material impreso por FDM, presenta resistencias mucho más bajas, bajando de 35 a 10 MPa, (Figura 6.19).

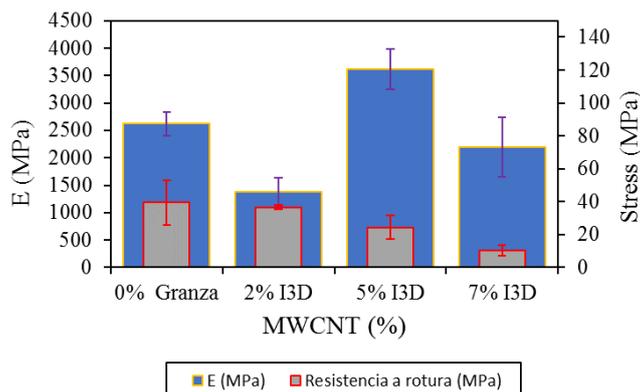


Figura 6.19.- Valores de módulo elástico y resistencia a rotura de M2205 con distinto % de MWCNT impreso por FDM con respecto al valor inicial al 0% MWCNT.

El policarbonato impreso por FDM, refleja claramente una mayor fragilidad al incrementarse el porcentaje de carga de MWCNT y también disminuye su capacidad de deformación a rotura, (Figura 6.20).

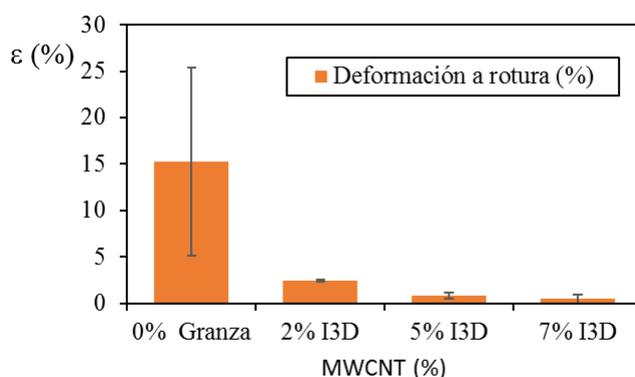


Figura 6.20.- Valores de deformación a rotura de M2205 con distinto % de MWCNT impreso por FDM con respecto al valor inicial al 0% MWCNT.

El alargamiento máximo del PC inicial sin carga es cercano al 10 - 15%, presentando alrededor del 2% de alargamiento cuando pasa del estado elástico al de fluencia. En la Figura 6.21A, se compara como el material preparado por extrusión presenta propiedades similares a las del material formulado por disolución (Figura 6.21B), pero disminuyen de modo importante al ser impreso por FDM. El alargamiento a la rotura

aumenta ligeramente para los composites preparados por dispersión en disolución (partiendo de los MWCNT en polvo (+ 7%) o de masterbatch (+ 65%)) y disminuye para los composites impresos en 3D a valores por debajo del 5%.

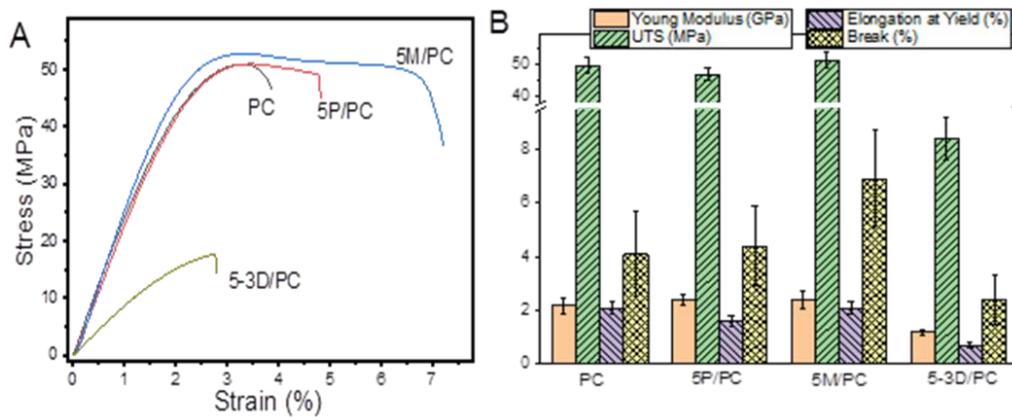


Figura 6.21.- PC M2205: A) comparativa del original (PC) con el 5% en dispersión por disolución a partir de polvo (P), masterbatch (M) e impresión (3D), B) comparativa de valores.

En el caso del SBS/SEBS, los filamentos hasta el 5% permitieron obtener unas buenas probetas halteras al imprimirse los composites la 1 y 2% muy bien, pero a partir del 5% la rugosidad exterior del filamento impidió obtener probetas de calidad suficiente para ser ensayadas a tracción, (Figura 6.22).

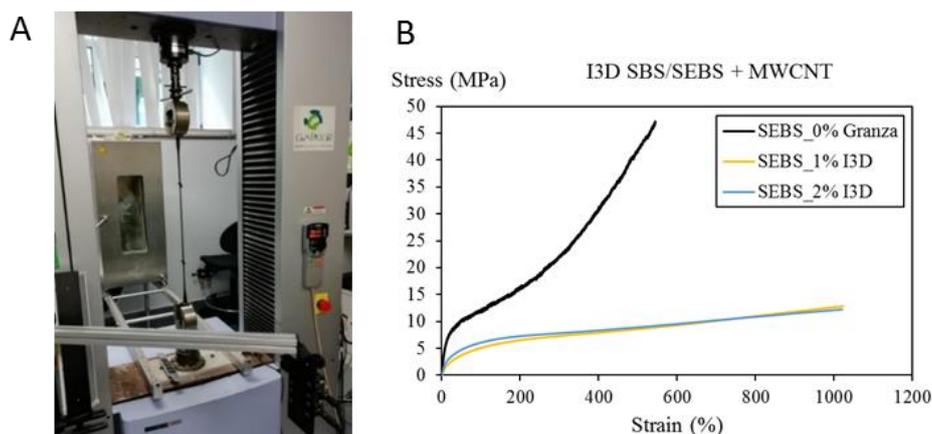


Figura 6.22.- A) Ensayo de tracción del SBS/SEBS impreso por FDM con distinto % de MWCNT, B) Curvas tensión – deformación.

Los resultados mecánicos obtenidos demuestran una bajada importante de los módulos elásticos y de sus resistencias a rotura frente al SBS original sin MWCNT, (Figura 6.23).

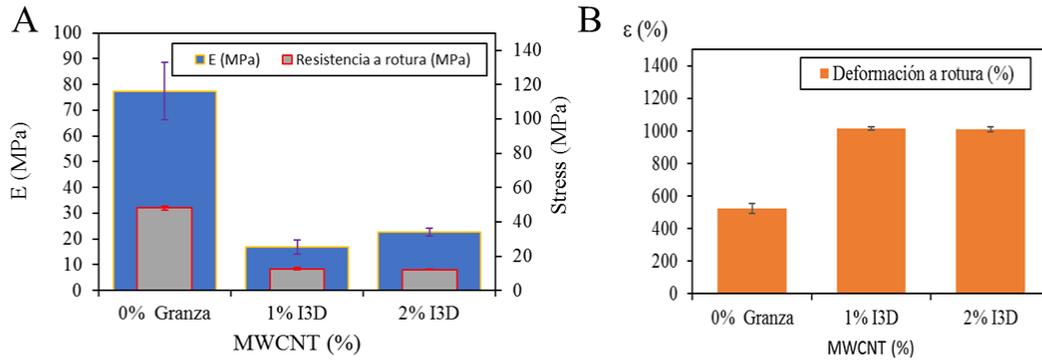


Figura 6.23.- SBS/SEBS impreso por FDM con distinto % de MWCNT: A) valores de módulo elástico, resistencia, B) deformación a rotura.

Sin embargo, se gana en deformación. El SEBS inicial presentaba unas deformaciones en disolución entorno al 500% que disminuían al 400% en el proceso de extrusión para los composites de SBS/SEBS, (Figura 5.41). Sin embargo, sorprendentemente por impresión 3D las probetas han presentado deformaciones muy altas cercanas al 1000 %.

6.4.5 Propiedades electromecánicas

Se llevaron a cabo ensayos electromecánicos aplicados a los materiales impresos.

6.4.5.1. Composites de policarbonato por impresión 3D

Se realizó una comparativa entre el material procesado por dilución y ensayado como en los capítulos anteriores a flexión de 4 puntos, con el material impreso con base de ABS por FDM y ensayado a tracción uniaxial, (Figura 6.24).

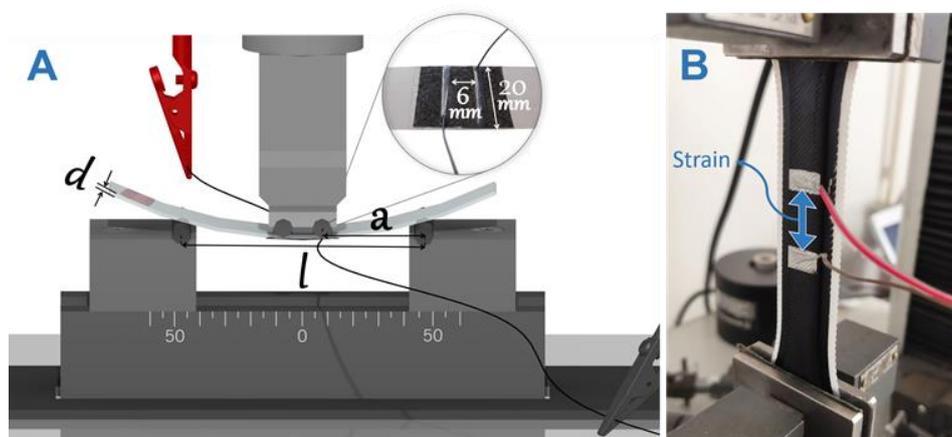


Figura 6.24.- Configuración experimental de las medidas electromecánicas en modo: A) flexión de 4 puntos y B) tracción uniaxial.

En ambos tipos de ensayos electromecánicos, las variaciones de resistencia eléctrica se midieron colocando dos contactos conductores en la superficie de las muestras, como se representa en la Figura 6.24. Los contactos eléctricos se pintaron con pintura de plata conductora (Agar Scientific AGG3790).

Ensayos a flexión a 4 puntos (Figura 6.24A):

- Las muestras en flexión a 4 puntos se unieron usando cinta adhesiva de doble cara a un sustrato de PET rectangular (100 x 20 mm).
- Separación entre electrodos 6 mm.
- Deformaciones de 0,1 a 6 mm.
- Velocidades de ensayo 0,5, 2 y 5 mm/min.

Ensayo a tracción uniaxial (Figura 6.24B):

- Separación entre electrodos 10 mm.
- Deformaciones de 0,5 a 1 mm.
- Velocidades de ensayo 0,5, 1 y 2 mm/min.

En la Figura 6.25, se presenta su respuesta piezorresistiva comparativa para los composites procesados en disolución y por impresión 3D, observando la variación de sus FG obtenidos para distintos grados de desplazamiento.

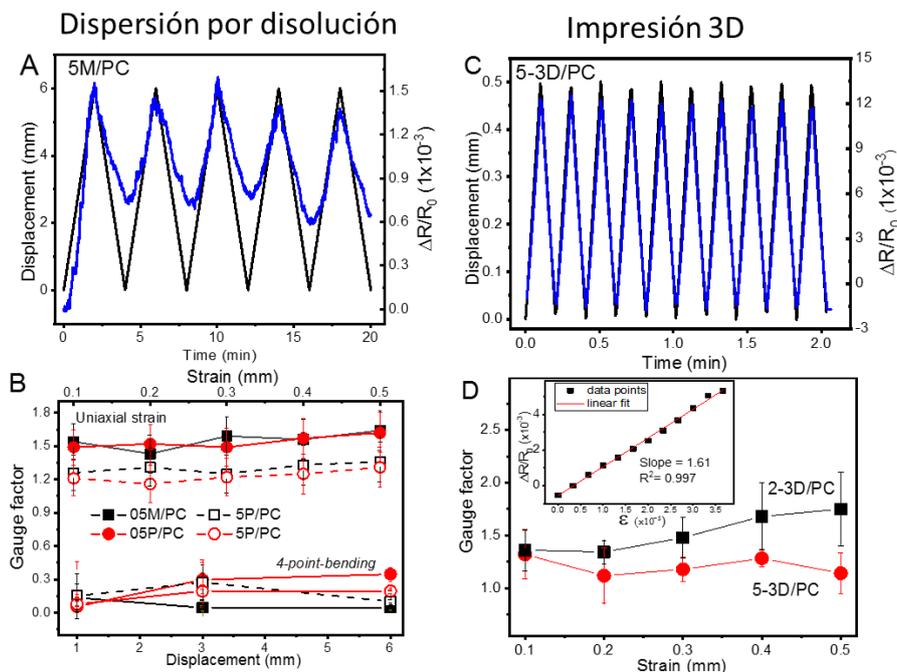


Figura 6.25.- Respuesta piezorresistiva de los compuestos de PC preparados mediante dispersión por disolución (A y B) e impresión 3D (C y D) medida bajo flexión de 4 puntos y deformación uniaxial. D) cálculo del FG para la muestra 2-3D/PC.

Las Figuras 6.25 A y B, muestran la respuesta piezorresistiva comparativa de los compuestos preparados por disolución con los impresos 3D, las Figuras 6.25 C y D muestran los medidos bajo flexión de 4 puntos y deformación uniaxial. Ambos muestran una respuesta lineal de la resistencia eléctrica bajo deformación aplicada (Figura 6.25 A y C). Las propiedades mecánicas del PC y sus composites limitan la aplicabilidad funcional (zona elástica) hasta 6 mm de desplazamiento en el caso del ensayo a 4 puntos a flexión y 0,5 mm en tracción. La respuesta piezorresistiva es mayor para la deformación uniaxial en comparación con la flexión de 4 puntos (Figura 6.25 B y D) debido a la reconfiguración del contacto CNT-CNT durante el estímulo mecánico externo[41].

La respuesta electromecánica de los materiales bajo la flexión a 4 puntos es similar para ambos modos de procesamiento, lo que lleva a un factor de galga en el rango $0,1 < FG < 0,4$. El contenido de carga en las muestras influye en el comportamiento piezorresistivo de los materiales, (Figura 6.25 B). El rendimiento piezorresistivo de los composites está determinado principalmente por el factor geométrico (el coeficiente de Poisson de PC es aproximadamente $\nu \approx 0,35 - 0,4$ [42], lo que lleva a una contribución geométrica FG de $\approx 1,7 - 1,8$. Se puede decir que, en el ensayo de flexión a 4 puntos, el FG es similar para las muestras obtenidas por los diferentes métodos de procesamiento, con diferentes contenidos de carga o desplazamiento aplicado. En la deformación uniaxial (Figura 6.25 D), los compuestos cercanos al umbral de percolación (2%) presentan un FG mayor que los compuestos con mayor contenido de carga (5%), ya que la variación de la resistencia intrínseca del compuesto es mayor para el bajo contenido de carga [53, 55]. En la Figura 6.26, se observa que la respuesta piezorresistiva de los composites de PC bajo tensión uniaxial aumenta ligeramente al aumentar la deformación.

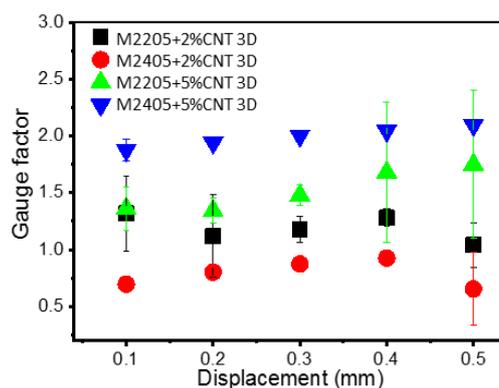


Figura 6.26.- Factores de galga obtenidos a tracción en función del desplazamiento sobre pieza impresa 3D por FDM.

La sensibilidad piezorresistiva es mayor a tracción ($1,1 < FG < 1,75$) en comparación con las muestras medidas con flexión a 4 puntos ($0,1 < FG < 0,4$). Esto se debe a que si el mecanismo dominante que determina la respuesta piezorresistiva es la deformación

de los CNT y las variaciones de distancia CNT- CNT[41], en el modo de flexión, los materiales bajo el estímulo mecánico externo presentan menores desplazamientos, en comparación con la deformación uniaxial. En este caso los compuestos impresos con un 5% de MWCNT presentan FG mayores que los del 2% de carga. En la Figura 6.27 se aprecia la evolución de la variación de la resistencia tras muchos ciclos de deformación en los cuales se aprecia una adaptación por relajaciones internas del material en los primeros ciclos.

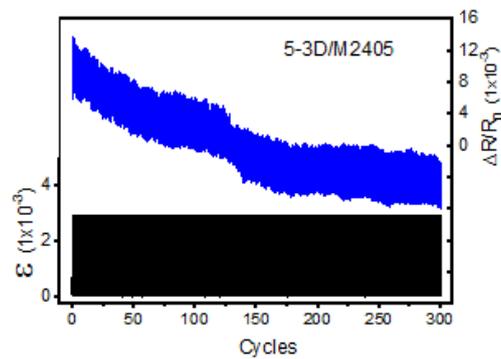


Figura 6.27.- Comportamiento electromecánico a tracción del M2405+5% MWCNT I3D.

6.4.5.2. Composites elastoméricos por impresión 3D

Al no alcanzar unos niveles de conductividad eléctrica suficiente no se pudieron efectuar ensayos electromecánicos para las probetas impresas de SBS/SEBS.

6.4.5.3. Ácido poliláctico por impresión 3D

Para comprobar el registro de la deformación mediante la medida de la resistencia eléctrica, se realiza el ensayo a tracción en control en fuerza con doble registro de la deformación mediante videoextensómetro y la colocación de una galga extensométrica en la parte posterior de la probeta. Se desarrolla a medida un programa en LabVIEW para la recogida conjunta de las distintas propiedades, (Figura 6.28).

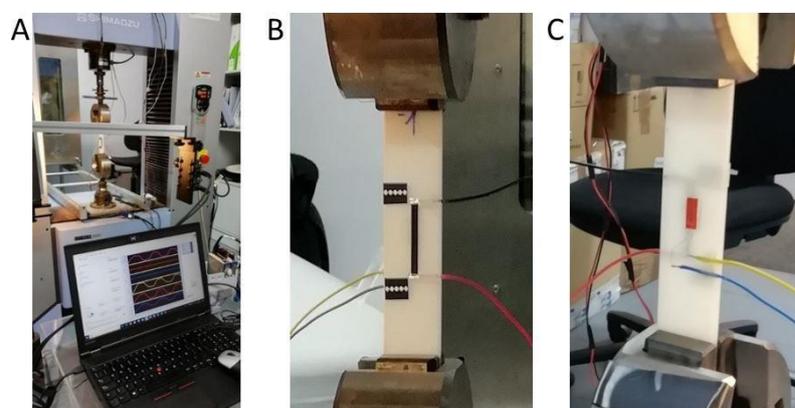


Figura 6.28.- A) Ensayo electromecánico y ambos lados de la probeta. B) Control de la deformación por videoextensometría y C) control de la deformación con galga extensométrica.

Como sistema de adquisición de datos (DAQ) se emplea un Compact DAQ de NI con dos módulos de medida:

- NI 9237 para la medida de galgas extensométricas, con 4 canales.
- NI 9219 módulo de medida de varias señales. Se mide la resistencia eléctrica mediante 2 puntas y a través de los canales a₀ y a₄ se recogen los voltajes que salen de la máquina de ensayos Shimadzu por los conectores de salida OUT 1 y OUT 2 que son de Fuerza y desplazamiento respectivamente.

La interrogación de la variación de la resistencia eléctrica del material impreso conductor, en esta ocasión no se realiza mediante electrodos de plata impresos por serigrafía sino mediante un sistema de conexión diseñado y realizado por impresión 3D. Inicialmente se determina la resistencia a rotura del material a tracción para conocer sus propiedades mecánicas y determinar la zona de comportamiento elástico en la cual se realizarán los ensayos electromecánicos. $L_0 = 1,35$ mm, $R_0 = 7500$ Ω , velocidad de ensayo 10 mm/min y un solo ciclo hasta rotura. Los resultados son en el punto de rotura:

- F_{\max} : 1.643 N
- Resistencia: 22,28 MPa
- Deformación videoextensómetro: 1,40 %

Para las pruebas electromecánicas se decide establecer 5 ciclos de mesetas y valles de 30 segundos entre 100 – 1000 N a una velocidad de ensayo de 1 mm/min. Se aprecia una muy buena correlación entre las señales del videoextensómetro y la galga en la medida de la deformación siendo la medida de la resistencia en consonancia con las anteriores, (Figura 6.29).

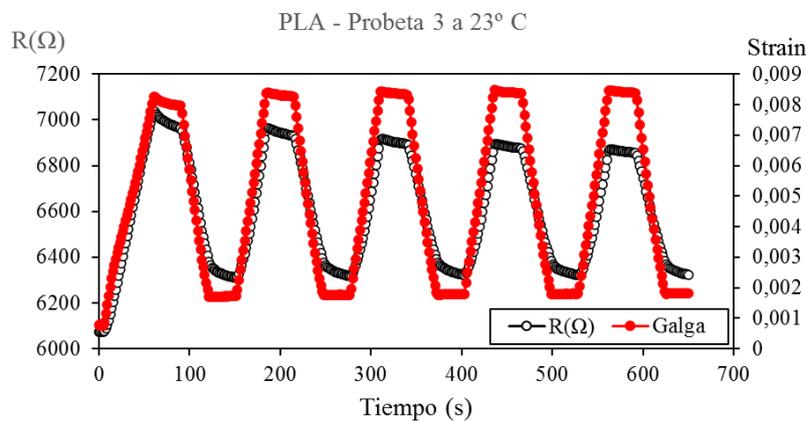


Figura 6.29.- Probeta 3, comparativa entre la deformación de la galga y la variación de la resistencia.

Siendo el factor de galga (FG) calculado como la relación entre la variación de la resistencia eléctrica con la deformación se determina el factor de galga para las subidas y bajadas, observando que las pendientes de las rectas se tienden a estabilizar según avanzan los ciclos, pero siendo distintas las pendientes en las subidas (cargas) de las bajadas (descargas) como se observa en la Figura 6.30.

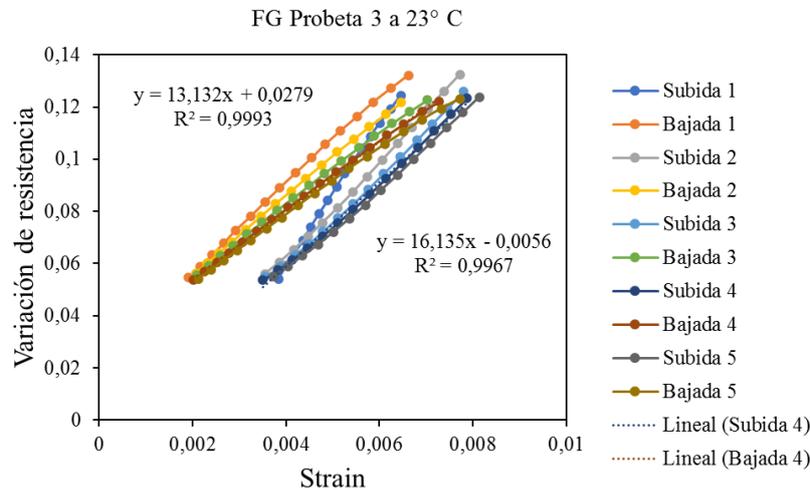


Figura 6.30.- Probeta 3, cálculo de los FG en las cargas y descargas a lo largo de los 5 ciclos.

Observando los FG se ha obtenido para el PLA un FG en la respuesta a tracción de $14,78 \pm 1,90$ y un FG de en la recuperación de $11,47 \pm 2,35$. Lo cual significa que además de la aportación geométrica también existe una aportación piezorresistiva debido a la variación de la resistividad eléctrica del material con la variación del esfuerzo mecánico.

Ante estas buenas propiedades piezorresistivas, es de interés comprobar cómo afectan las variables de impresión en el efecto piezorresistivo por lo que imprimió de nuevo el elemento sensor de PLA conductivo con una orientación a 45° en lugar de longitudinal a 0°. Para ello, se configura uno solo perímetro de tal forma que de la anchura total del elemento sensor 3 mm un 1 mm corresponde a deposiciones longitudinales (el perímetro de uno y otro lado), y los otros 2 mm están depositados a 45°, (Figura 6.31).

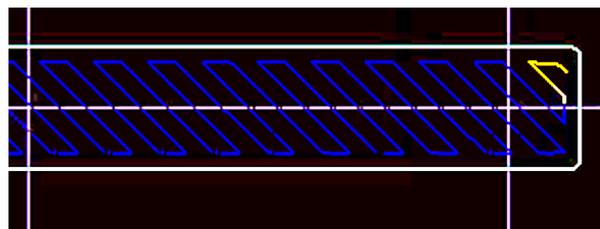


Figura 6.31.- Diseño de la parte activa de la probeta piezorresistiva orientada las líneas a 45°.

Hay que destacar en este caso, que esta configuración de un perímetro afecta igualmente al cuerpo completo de la probeta, al no poder configurar para la base soporte y la parte

activa una configuración de software independiente por lo que la respuesta general a tracción puede ser diferente. El programa de diseño empleado Kisslicer, no permite individualizar las condiciones de impresión para los dos elementos que constituyen la pieza: el elemento sensor y el propio cuerpo de la probeta. Las condiciones de ensayo a tracción se realizan a una fuerza un poco inferior debido a que las condiciones estaban quizás antes un poco cercanas a la rotura, se realizan así 5 ciclos desde 100 a 800 N sin demora de tiempo en los valles y picos. Velocidad de ensayo 21 mm/min. De nuevo se mide la deformación por videoextensómetro y galga extensométrica. En la Figura 6.32, se compara la señal de deformación de la galga con la señal de la variación de la resistencia eléctrica, apreciándose también una buena correlación con los picos a lo largo del tiempo.

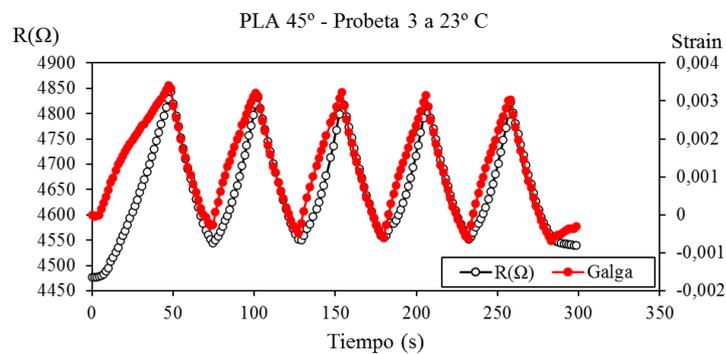


Figura 6.32.- Comparativa entre la deformación de la galga y la variación de la resistencia.

Se determina el factor de galga para las subidas y bajadas, observando que las pendientes de las rectas se tienden a estabilizar según avanzan los ciclos, pero siendo distintas las pendientes en las subidas de las bajadas como se observa en la Figura 6.33. Se observa que las muestras impresas a 45 grados presentan una mayor sensibilidad que las probetas impresas en sentido longitudinal a 0°, con FG del orden de $32,90 \pm 14,29$.

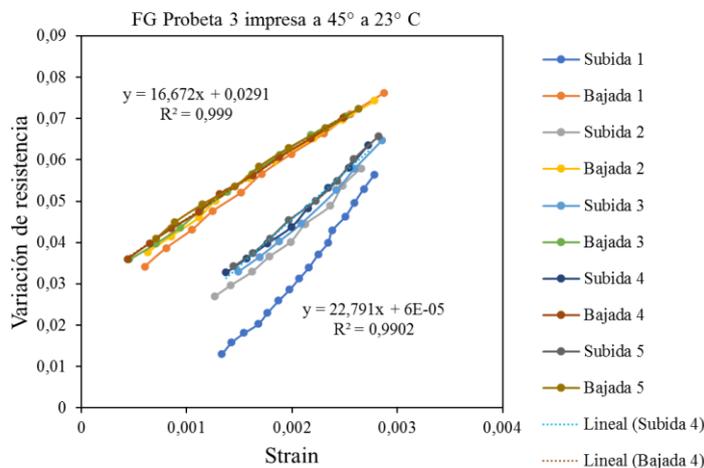


Figura 6.33.- Cálculo de los FG en las cargas y descargas a lo largo de los 5 ciclos para las probetas con orientación a 45°.

Para comprobar su comportamiento a fatiga, se somete la probeta a ciclos continuados a una velocidad de 2 mm/ min y 23° C y con una L_0 de 49,23 mm, se comparan las distintas medidas de la deformación a lo largo del tiempo, (Figura 6.34).

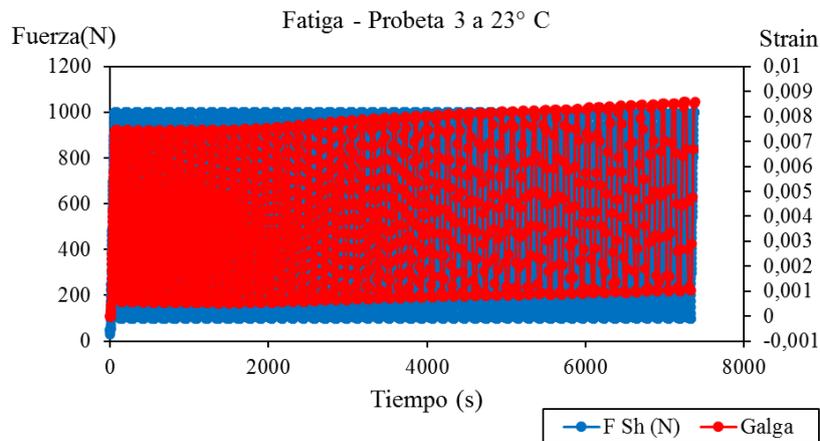


Figura 6.34.- Evolución tras muchos ciclos a fatiga de la galga extensométrica, a 23° C.

Tanto la galga como el videoextensómetro presentan una deriva hacia valores más altos (Figura 6.34). En el caso de la medida de la resistencia a través del polímero piezorresistivo se reduce el intervalo de variación de la resistencia hacia al parecer una cierta estabilización de la medida, (Figura 6.35).

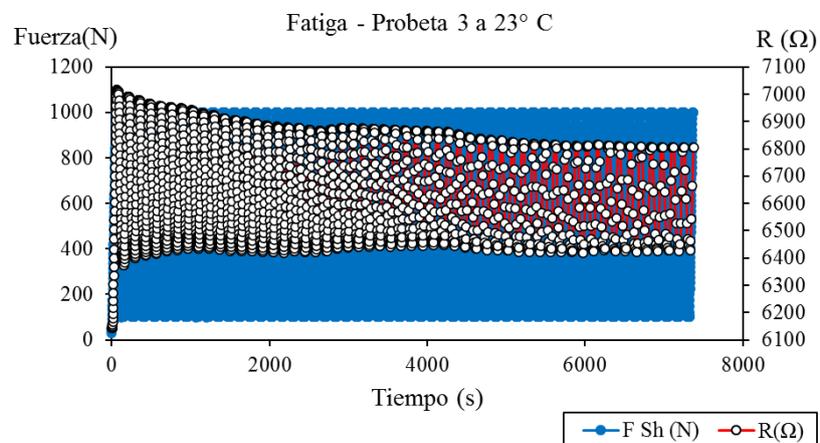


Figura 6.35.- Evolución tras muchos ciclos a fatiga de la resistencia eléctrica, a 23° C.

Observando los resultados obtenidos se concluye que el PLA comercial Proto-Pasta además de un buen material conductivo imprimible por FDM, además goza de unas excelentes propiedades piezorresistivas, lo cual le hace especialmente interesante para el desarrollo de sensores que operen a temperatura ambiente. El PLA es un material que no presenta buenas propiedades térmicas y pierde sus propiedades mecánicas por encima de los 50° C.

6.5 Conclusiones

- Las principales conclusiones en la obtención de filamentos de PC y SEBS para impresión 3D por FDM han sido:
 - En el caso del PC se pudo recoger filamentos hasta del 10% de contenido en carga, pero con un consumo de máquina de extrusión importante debido a la elevada viscosidad a medida que se incrementa el porcentaje de carga además de incrementar la fragilidad de los filamentos. Elevar directamente las temperaturas de extrusión y refrigeración por agua (Condiciones del Lote 2) puede facilitar las condiciones del proceso (se disminuye la fragilidad, menos tensiones internas), pero a costa de degradar un poco el material.
 - En el caso del SBS/SEBS su formulación con PP permite un procesado e impresión mejor que en el caso del PC, pero los filamentos por encima del 5% ya no se comporta bien el material a extrusión dando lugar a un material de superficie cuarteada de mala calidad para imprimir. Siendo necesario ajustar la formulación a concentraciones superiores al 5%.

- Realizados los filamentos, en el proceso de impresión por FDM se observaron las siguientes conclusiones:
 - Así como los dos grados de partida de policarbonato sin carga son más o menos directamente imprimibles con las dificultades propias del PC, las pruebas de impresión de sus respectivos composites con MWCNT presentaron las siguientes dificultades:
 - Al calentar el material previamente para secar, se rompe el material en la bobina debido a las tensiones internas del material, a medida que se incrementa la presencia de carga de MWCNT mayores son las tensiones internas y por lo tanto mayores las roturas.
 - En las impresiones de los filamentos con MWCNT, se observó que no presentan ninguna adherencia con la mesa de impresión lo cual hace imposible la impresión.
 - La solución al problema de la adherencia, se resolvió usando un soporte basado en otro material, con buena adherencia a la mesa de trabajo y compatible con el PC de modo que se consiguiese buena adherencia entre el material soporte y el PC. El material seleccionado fue el ABS, siendo el más adecuado un ABS comercial de Orbit.
 - En el caso del SBS/SEBS con MWCNT los filamentos se pudieron procesar por impresión 3D con la misma impresora que el PC, con sistema Bowden sin problemas destacables a pesar de su elasticidad. Presentando el material impreso una buena fluidez y adhesión,

presentando la pieza final buenas propiedades elásticas propias del material. Inicialmente se imprimieron bien al 1 y 2 % pero la de 5% MWCNT ya no se pudo imprimir presentando problemas de fricción en la alimentación.

- Conclusiones derivadas de los aspectos morfológicos:
 - Se observaron las piezas impresas por microscopía SEM verificando una mayor presencia de porosidad debido a eventuales fallos de posicionamientos de los filamentos, pero sobre todo debido a la falta de fluencia plena en la deposición contigua de un filamento al lado o sobre otro. No existe hoy por hoy en el proceso de FDM una etapa de compactación que asegure la máxima fluencia del material depositado.
 - En las observaciones de SEM de la distribución de la carga dispersa en el interior del filamento tras salir de la boquilla del cabezal o en la pieza impresa, las pruebas realizadas no han dejado concluir nada definitivo y se considera un punto importante de análisis y contraste para los resultados obtenidos en algunas otras propiedades como las electromecánicas.

- Actualmente se dispone en el mercado de muy pocos filamentos conductores para la impresión FDM, por lo que los logros obtenidos en este aspecto es un resultado de alto impacto en el mercado. Los resultados alcanzados en este sentido han sido:
 - Las propiedades eléctricas de los filamentos y piezas impresas de PC al 5 y 7%, presentan junto a sus buenas propiedades térmicas (en contraste con los PLA del mercado) de unos niveles de conductividad de alto interés no solo para la realización de sensores sino también para aplicaciones de disipación de cargas electrostáticas (ESD), apantallamiento de radiaciones electromagnéticas (EMI) e incluso para ciertos contactos eléctricos. No hay que olvidar que incluso son procesables por procesos industriales como la inyección, lo cual amplía su campo de aplicación.
 - Los resultados de conductividad en el SBS/SEBS son también de alto interés al poder combinar propiedades eléctricas y elasticidad.
 - Para ambos polímeros base (PC y SBS/SEBS) y sus compounds, sin duda se requieren nuevos ajustes de formulación para poder ajustar e incrementar estas buenas propiedades eléctricas de partida obtenidas.
 - También se ha podido observar que la conductividad eléctrica alcanzada es en función de las condiciones de impresión y la relación longitud/sección de la pista, por lo que se requiere de un mayor análisis y optimización del material en función de las condiciones del proceso.

- De las propiedades reológicas comparativas entre los nuevos materiales obtenidos y los materiales comerciales para impresión 3D por FDM se concluye:
 - Comparando la reología de uno de los filamentos conductivos más fáciles y efectivos de imprimir, el Proto Pasta (en base PLA). Con los filamentos realizados a partir de los compuestos en base PC con MWCNT nos encontramos con un parecido casi igual con el filamento al 5% de MWCNT. A frecuencia bastante alta, 50 rad/s, se produce la igualación de módulos, y la tangente de pérdida se acerca a la unidad, por lo que el filamento se comporta como un fluido.
 - Observando el comportamiento de sus viscosidades frente a la variación del esfuerzo cortante, sus perfiles de viscosidad también son bastante coincidentes.
 - El estudio reológico de los materiales es de gran ayuda como se ha visto y es una herramienta crucial para la formulación de muchos productos industriales como aditivos, pastas, cremas, pinturas, pero aún estamos muy lejos de poder establecer una relación directa entre las propiedades reológicas de los materiales compuestos y su comportamiento en la impresión por FDM.

- Conclusiones derivadas de las propiedades mecánicas:
 - Los materiales impresos por FDM en general presentan peores propiedades mecánicas que el mismo material moldeado por extrusión o inyección. En esta línea, el policarbonato M2205 y M2405 tanto en dispersión por disolución como por extrusión mantenían propiedades similares con máximos de tensión en fluencia en torno a 40 - 50 MPa, pero el material impreso por FDM como era de esperar presenta resistencias mucho más bajas, bajando a valores de entre 10 y 15 MPa. Incluso su deformación a rotura disminuye por debajo del 5%.
 - En el caso del SEBS también disminuyen sus propiedades mecánicas en general, pero sorprendentemente aumenta su capacidad de deformación.
 - En las piezas impresas disminuyen las propiedades mecánicas debido a su falta de homogeneidad debido a la alta porosidad y huecos entre las capas.

- Conclusiones derivadas de las propiedades electromecánicas observadas en pieza impresa por FDM:
 - La respuesta electromecánica de los materiales bajo la flexión a 4 puntos es similar para ambos modos de procesamiento, con un factor de galga en el rango $0,1 < FG < 0,4$ por lo que el rendimiento piezorresistivo de los compuestos está determinado principalmente por el factor geométrico (el coeficiente de Poisson de PC es aproximadamente $\nu \approx 0,35- 0,4$ [42]).

- En la deformación uniaxial, los compuestos cercanos al umbral de percolación (2%) presentan un FG mayor que los compuestos con mayor contenido de carga (5%), ya que la variación de la resistencia intrínseca del compuesto es mayor para el bajo contenido de carga [53, 55]. La sensibilidad piezorresistiva es mayor a tracción ($1,1 < FG < 1,75$) en comparación con las muestras medidas con flexión a 4 puntos ($0,1 < FG < 0,4$). Esto se debe a que si el mecanismo dominante que determina la respuesta piezorresistiva es la deformación de los CNT y las variaciones de distancia CNT - CNT[41], en el modo de flexión, los materiales bajo el estímulo mecánico externo presentan menores desplazamientos, en comparación con la deformación uniaxial.
- Los valores de FG obtenidos de modo axial $1,1 < FG < 1,75$ para el policarbonato, son del mismo orden tanto en los composites obtenidos por disolución, como en los obtenidos por impresión 3D.
- En el caso del SBS/SEBS, al no alcanzar unos niveles de conductividad eléctrica suficiente no se pudieron efectuar ensayos electromecánicos para las probetas impresas de SBS/SEBS por FDM.
- Las pruebas comparativas realizadas en PLA con Proto-Pasta, presenta unos valores de factor de galga del orden de $10 < FG < 15$ para una dirección de impresión de 0° (unidireccional). Esto demuestra que este PLA sin presenta además de la contribución geométrica una contribución piezorresistiva derivada de la variación de la resistividad del material con la variación del esfuerzo mecánico.
- Las buenas propiedades piezorresistivas del PLA han permitido poder comprobar el efecto de la dirección de la impresión de las capas en las propiedades piezorresistivas, presentando un mayor FG para la dirección de 45° con un resultado de $17 < FG < 23$.
- A fatiga durante muchos ciclos se ha comprobado la buena estabilización de la señal piezorresistiva del PLA probado, pero sin olvidar que el PLA dispone de unas pobres propiedades térmicas (deformaciones $>40^\circ\text{C}$) por lo cual su aplicación es limitada como sensor en muchos sectores.

6.6 Referencias

- [1] A. D. Valino *et al.*, “Progress in Polymer Science Advances in 3D printing of thermoplastic polymer composites and nanocomposites,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 98, p. 101162, 2019.
- [2] D. G. Bekas, Y. Hou, Y. Liu, and A. Panesar, “3D printing to enable multifunctionality in polymer-based composites: A review,” *Compos. Part B*,

- vol. 179, no. September, p. 107540, 2019.
- [3] L. Vertuccio, L. Guadagno, G. Spinelli, P. Lamberti, V. Tucci, and S. Russo, “Piezoresistive properties of resin reinforced with carbon nanotubes for health-monitoring of aircraft primary structures,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 107, pp. 192–202, 2016.
- [4] C. M. González-henríquez, M. A. Sarabia-vallejos, and J. Rodriguez-hernandez, “Polymers for additive manufacturing and 4D-printing: Materials , methodologies , and biomedical applications,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 94, pp. 57–116, 2019.
- [5] D. K. Tan, M. Maniruzzaman, and A. Nokhodchi, “Advanced pharmaceutical applications of hot-melt extrusion coupled with fused deposition modelling (FDM) 3D printing for personalised drug delivery,” *Pharmaceutics*, vol. 10, no. 4, 2018.
- [6] Javier Martínez Fernández, “Tesis. Diseño y validación de modelo de simulación mediante elementos finitos del comportamiento mecánico en piezas fabricadas por deposición de hilo fundido .,” Universidad de Vigo, 2014.
- [7] R. L. Truby and J. A. Lewis, “Printing soft matter in three dimensions,” *Nature*, vol. 540, no. 7633, pp. 371–378, 2016.
- [8] S. H. Intiaz Ahmed Choudhury, *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*. Elsevier, 2020.
- [9] J. Y. Lee, J. An, and C. K. Chua, “Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials,” *Appl. Mater. Today*, vol. 7, pp. 120–133, 2017.
- [10] A. D. Valentine *et al.*, “Hybrid 3D Printing of Soft Electronics,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 40, p. 1703817, 2017.
- [11] D. Espalin, D. W. Muse, E. MacDonald, and R. B. Wicker, “3D Printing multifunctionality: Structures with electronics,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 72, no. 5–8, pp. 963–978, 2014.
- [12] A. Dijkshoorn *et al.*, “Embedded sensing: Integrating sensors in 3-D printed structures,” *J. Sensors Sens. Syst.*, vol. 7, no. 1, pp. 169–181, 2018.
- [13] S. C. Ligon *et al.*, “Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing,” 2017.
- [14] M. Padash, C. Enz, and S. Carrara, “Microfluidics by additive manufacturing for wearable biosensors: A review,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 20, no. 15, pp. 1–28, 2020.
- [15] K. B. Perez and C. B. Williams, “Combining additive manufacturing and direct write for integrated electronics,” *24th Int. Solid Free. Fabr. Symp.*, pp. 962–979, 2013.
- [16] S. Yuan, F. Shen, C. K. Chua, and K. Zhou, “Polymeric composites for powder-based additive manufacturing: Materials and applications,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 91, pp. 141–168, 2019.

- [17] A. Alafaghani, A. Qattawi, B. Alrawi, and A. Guzman, “Experimental Optimization of Fused Deposition Modelling Processing Parameters: A Design-for-Manufacturing Approach,” *Procedia Manuf.*, vol. 10, pp. 791–803, 2017.
- [18] M. N. Jahangir, K. M. M. Billah, Y. Lin, D. A. Roberson, R. B. Wicker, and D. Espalin, “Reinforcement of material extrusion 3D printed polycarbonate using continuous carbon fiber,” *Addit. Manuf.*, vol. 28, no. April, pp. 354–364, 2019.
- [19] V. K. Balla, K. H. Kate, J. Satyavolu, P. Singh, and J. G. D. Tadimeti, “Additive manufacturing of natural fiber reinforced polymer composites: Processing and prospects,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 174, no. March, p. 106956, 2019.
- [20] C. Liu *et al.*, “3D printing technologies for flexible tactile sensors toward wearable electronics and electronic skin,” *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 6, pp. 1–31, 2018.
- [21] N. Kumar, P. K. Jain, P. Tandon, and P. M. Pandey, “Additive manufacturing of flexible electrically conductive polymer composites via CNC-assisted fused layer modeling process,” *J. Brazilian Soc. Mech. Sci. Eng.*, vol. 40, no. 4, pp. 1–13, 2018.
- [22] H. Watschke, K. Hilbig, and T. Vietor, “Design and characterization of electrically conductive structures additively manufactured by material extrusion,” *Appl. Sci.*, vol. 9, no. 4, pp. 1–25, 2019.
- [23] L. Novakova-Marcincinova, “Application of Fused Deposition Modeling Technology in 3D Printing Rapid Prototyping Area,” *Manuf. Ind. Eng.*, vol. 11, no. 4, pp. 1338–6549, 2012.
- [24] Sculpteo, “The state of 3D printing 2020,” p. 23, 2020.
- [25] H. Wu, Y. Wang, and Z. Yu, “In situ monitoring of FDM machine condition via acoustic emission,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 84, no. 5–8, pp. 1483–1495, 2016.
- [26] X. Wang, M. Jiang, Z. Zhou, J. Gou, and D. Hui, “3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 110, pp. 442–458, 2017.
- [27] A. P. Valerga, M. Batista, S. R. Fernandez-Vidal, and A. J. Gamez, “Impact of chemical post-processing in fused deposition modelling (FDM) on polylactic acid (PLA) surface quality and structure,” *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 3, 2019.
- [28] M. A. Pop *et al.*, “Structural changes during 3D printing of bioderived and synthetic thermoplastic materials,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 47382, pp. 1–11, 2018.
- [29] Y. L. Yap *et al.*, “A non-destructive experimental-cum-numerical methodology for the characterization of 3D-printed materials—polycarbonate-acrylonitrile butadiene styrene (PC-ABS),” *Mech. Mater.*, vol. 132, no. March, pp. 121–133, 2019.
- [30] K. Kim, J. Park, J. Suh, M. Kim, Y. Jeong, and I. Park, “3D printing of multiaxial

- force sensors using carbon nanotube (CNT)/ thermoplastic polyurethane (TPU) filaments,” *Sensors Actuators A. Phys.*, vol. 263, pp. 493–500, 2017.
- [31] J. F. Christ, N. Aliheidari, A. Ameli, and P. Pötschke, “3D printed highly elastic strain sensors of multiwalled carbon nanotube / thermoplastic polyurethane nanocomposites,” *Mater. Des.*, vol. 131, pp. 394–401, 2017.
- [32] S. Banerjee, S. Burbine, N. Kodihalli Shivaprakash, and J. Mead, “3D-Printable PP/SEBS Thermoplastic Elastomeric Blends: Preparation and Properties,” *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 2, p. 347, 2019.
- [33] D. D. L. Chung, “A review of multifunctional polymer-matrix structural composites,” *Compos. Part B*, vol. 160, no. December 2018, pp. 644–660, 2019.
- [34] H. Abbasi, M. Antunes, and J. I. Velasco, “Recent advances in carbon-based polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 103, no. October 2017, pp. 319–373, 2019.
- [35] Z. Wang, C. Luan, G. Liao, X. Yao, and J. Fu, “Mechanical and self-monitoring behaviors of 3D printing smart continuous carbon fiber-thermoplastic lattice truss sandwich structure,” *Compos. Part B*, vol. 176, no. July, p. 107215, 2019.
- [36] C. Ajluni, “Key Technologies Needed to Advance Mission-Critical IoT,” *Tech Briefs*, pp. 1–10, 2018.
- [37] S. Mittal, M. Ahmad, D. Romero, and T. Wuest, “A critical review of smart manufacturing & Industry 4 . 0 maturity models : Implications for small and medium-sized enterprises (SMEs),” *J. Manuf. Syst.*, vol. 49, no. October, pp. 194–214, 2018.
- [38] P. F. Flowers, C. Reyes, S. Ye, M. J. Kim, and B. J. Wiley, “3D printing electronic components and circuits with conductive thermoplastic filament,” *Addit. Manuf.*, vol. 18, no. 2017, pp. 156–163, 2017.
- [39] X. Zhi, H. Bin Zhang, Y. F. Liao, Q. H. Hu, C. X. Gui, and Z. Z. Yu, “Electrically conductive polycarbonate/carbon nanotube composites toughened with micron-scale voids,” *Carbon N. Y.*, vol. 82, no. C, pp. 195–204, 2015.
- [40] X. Gao, A. I. Isayev, X. Zhang, and J. Zhong, “Influence of processing parameters during ultrasound assisted extrusion on the properties of polycarbonate/carbon nanotubes composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 144, pp. 125–138, 2017.
- [41] S. Gong and Z. H. Zhu, “On the mechanism of piezoresistivity of carbon nanotube polymer composites,” *Polymer (Guildf)*, vol. 55, no. 16, pp. 4136–4149, 2014.
- [42] C. R. Siviour, S. M. Walley, W. G. Proud, and J. E. Field, “The high strain rate compressive behaviour of polycarbonate and polyvinylidene difluoride,” *Polymer (Guildf)*, vol. 46, no. 26, pp. 12546–12555, 2005.

CAPÍTULO 7. Aplicación funcional de materiales piezorresistivos.

Obtenidos los materiales de base polimérica con propiedades piezorresistivas y procesables mediante distintos procesos de fabricación avanzada, se presenta en este capítulo algunos de los demostradores que se han ido desarrollando a lo largo del trabajo de investigación de forma a mostrar la aplicabilidad de los mismos. Cada uno de los demostradores presentados, ha supuesto el colofón final de cada una de las etapas importantes a lo largo de la investigación y han formado parte tanto de los trabajos publicados como del material de apoyo en algunas jornadas de difusión.

Para la elaboración de demostradores cercanos a las posibles aplicaciones de estos nuevos materiales funcionales, además de la disponibilidad de los materiales adecuados, se ha requerido de la ayuda de expertos en electrónica para lo cual la colaboración entre GAIKER, BCMaterials y la Universidad de Miño de Portugal ha sido esencial para poder demostrar el alcance final de los nuevos materiales funcionales obtenidos.

7.1 Introducción

Los materiales piezorresistivos son adecuados para la detección de deformaciones mecánicas a través de la lectura de la variación de la resistencia eléctrica. Esta característica les ha dotado de una especial orientación para el desarrollo de sensores para la monitorización de estructuras, productos y procesos en todo el espectro de sectores del mercado[1][2][3].

La facilidad de procesar algunas matrices en disolución les permite poderse aplicar mediante las tecnologías de impresión 2D para superficies flexibles y estirables[4][5]. El estudio de los materiales piezorresistivos incluso se han analizado en el ámbito de la construcción para interrogación estructural desde principio de los años 90[6]. Pero las aplicaciones en impresión 3D han sido de reciente aparición, siendo publicado en 2012 un trabajo en base a una policaprolactona y negro de humo llamado "carbomorph", una de las primeras aplicaciones imprimibles 3D de materiales de base polimérica piezorresistiva para el desarrollo de sensores de tensión/deformación y fuerza con la idea de generar sensores flexibles[7]. Concretamente se diseñó una lámina impresa en PLA con la forma de dedos para superponer en un guante de silicona, lo suficientemente delgado como para que pudiera ser flexible. El material sensor piezorresistivo carbomorph se colocó en una tira en cada dedo de PLA para registrar su deformación, (Figura 7.1).

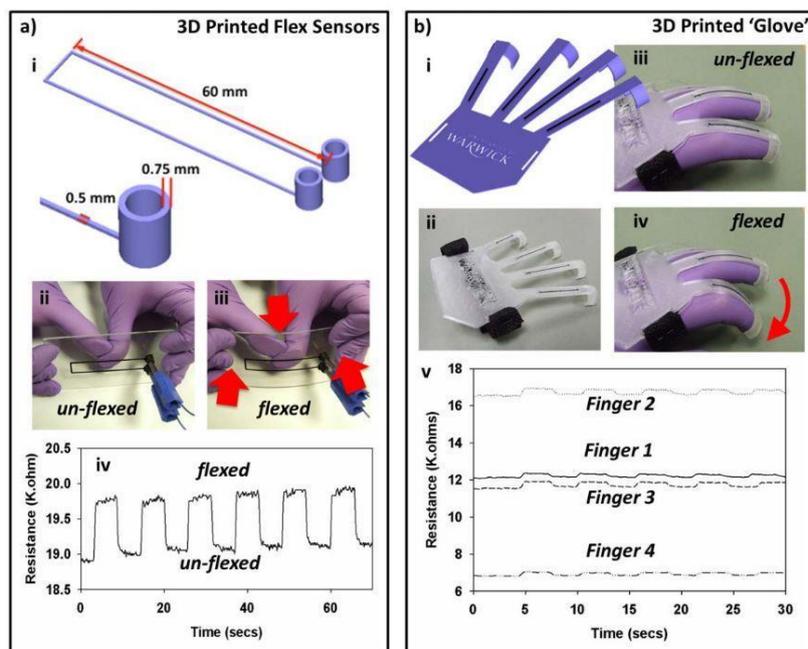


Figura 7.1.- Polímero piezorresistivo impreso como sensor de deformación[7].

Unos años más tarde, Zhang y col. (2016) realizaron por impresión por FDM de circuitos eléctricos 2D altamente conductivos y flexibles en PLA cargado con un 6% en

peso de grafeno observando sus propiedades eléctricas y mecánicas. Encontrando también una buena correlación entre la resistencia del circuito y la deformación mecánica[8].

K. Kim y col. (2017) desarrollaron un sensor de fuerza multiaxial impreso en 3D que puede medir las fuerzas en tres ejes ortogonales[9]. Diseñaron una estructura cruzada cúbica 3D con dos materiales diferentes. Como se aprecia en la Figura 7.2, el material sensor está constituido por un filamento elástico en base TPU funcionalizado con nanotubos de carbono (CNT) y TPU sin funcionalizar para la parte estructural.

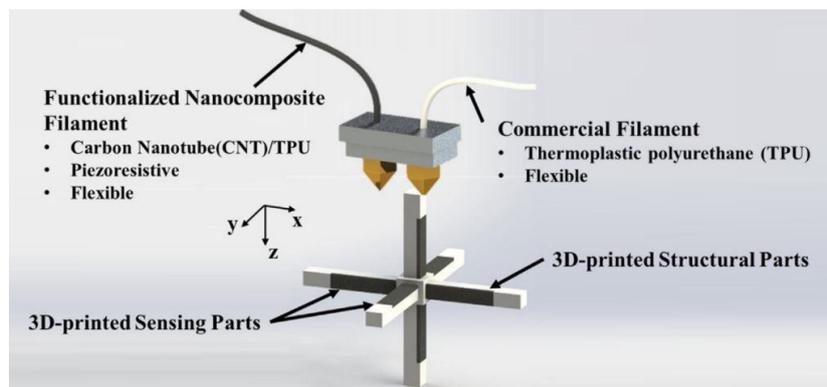


Figura 7.2.- Esquema del diseño del sensor de fuerza multiaxial impreso en 3D en base TPU por impresión 3D por FDM[9].

Josef F. Christ y col. (2017) publicaron los resultados de composites de poliuretano termoplástico / nanotubos de carbono de pared múltiple (TPU / MWCNT) con los cuales extruyeron filamentos y obtuvieron sensores por impresión 3D por FDM[10]. Los sensores impresos mostraron un excelente comportamiento y se alcanzaron factores de galga de hasta 176. Actualmente, se continúa investigando los compuestos de TPU con MWCNT para sensores de tensión debido a su excelente elasticidad, sensibilidad y pueden fabricarse utilizando técnicas de impresión como FDM. Los sensores impresos en 3D demuestran excelentes propiedades con factores de galga excepcionales ($GF = 117213$), gran deformación (0 – 250%), buena estabilidad (hasta 1000 ciclos de carga / descarga) y un amplio rango de respuesta en frecuencias de 0,01– 1 Hz[11]. Este tipo de sensores son aplicables para monitorizar los movimientos del cuerpo humano e incluso la voz, mostrando un gran potencial en aplicaciones en robótica y dispositivos electrónicos portátiles. Los elastómeros termoplásticos son ideales para imprimir piezas complejas, como son los sistemas de agarre y manipulación de las garras de robots y sistemas automatizados de manipulación. Los actuales sistemas neumáticos se componen de varias piezas que se pueden simplificar mediante el uso de la impresión por FDM con elastómeros como el TPU, SBS y SEBS. Nuevas posibles aplicaciones se orientan hacia la impresión de sistemas táctiles basados en compuestos piezorresistivos y su integración mediante FDM[12]. La robótica flexible es un campo que trata de

imitar las estructuras de los organismos naturales utilizando materiales inteligentes[13][14].

En los últimos años, está incrementándose y potenciando dispositivos portables “wearables” que nos permitan llevar la tecnología integrada de un modo más cómodo y distribuido[15]. La salud y el deporte son sectores que demandan cada vez más sensores de deformación/tensión, portátiles elásticos y que permita monitorear los movimientos y biorritmos de nuestro cuerpo[16]. De este modo actualmente gracias a las propiedades de las matrices poliméricas elastoméricas y la excelente conductividad eléctrica de los nanomateriales, los sensores de deformación basados en nanocompuestos poliméricos se están desarrollando con éxito para aplicaciones wearables[17] con biosensores[18].

7.2 Demostrador 1: Registro de la huella al caminar

7.2.1 Preparación del demostrador

Inicialmente para demostrar la versatilidad de las posibilidades de los materiales desarrollados en aplicaciones como sensores de presión elaborados como films por disolución, se diseñó una matriz de sensores piezorresistivos donde poder situar los materiales desarrollados y medir de un modo comparativo y simultáneo su respuesta ante una misma fuerza externa aplicada. Este demostrador formó parte de una de las primeras publicaciones en la cual se deseaba comparar y determinar el efecto de las distintas matrices poliméricas sobre las propiedades piezorresistivas [19]. La matriz como se presenta en la Figura 7.3 se configuró en 2 filas por 4 columnas, de modo que cada sensor dispone de conectores interdigitales individuales para el envío de señales a través de cada material y todos conectados a un mismo terminal.

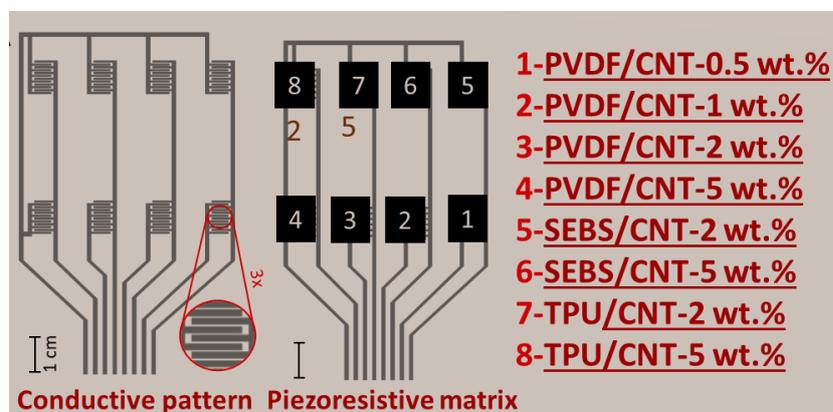


Figura 7.3.- Diseño de la matriz de conectores interdigitales y asignación de materiales.

Los conectores se configuraron en forma de interdigital con unas dimensiones de 9,3 x 5,5 mm y un gap entre electrodos de 300 micras[20]. La matriz de electrodos interdigitales se imprimió sobre un film de polietilen tereftalato (PET) con tinta conductiva de plata comercial Novacentrix HPS-21LV, mediante impresión por serigrafía y el curado de la tinta fue de 1 hora a 120 °C. Posteriormente cada una de las muestras de film de PVDF, TPU y SEBS se colocaron sobre cada uno de los electrodos interdigitales como se indica en la Figura 7.4A asegurando sus posiciones con un poco de cinta adhesiva para evitar desplazamientos. Finalmente, una capa de espuma se colocó sobre todos ellos para uniformizar la presión aplicada como se presenta en la Figura 7.4B.

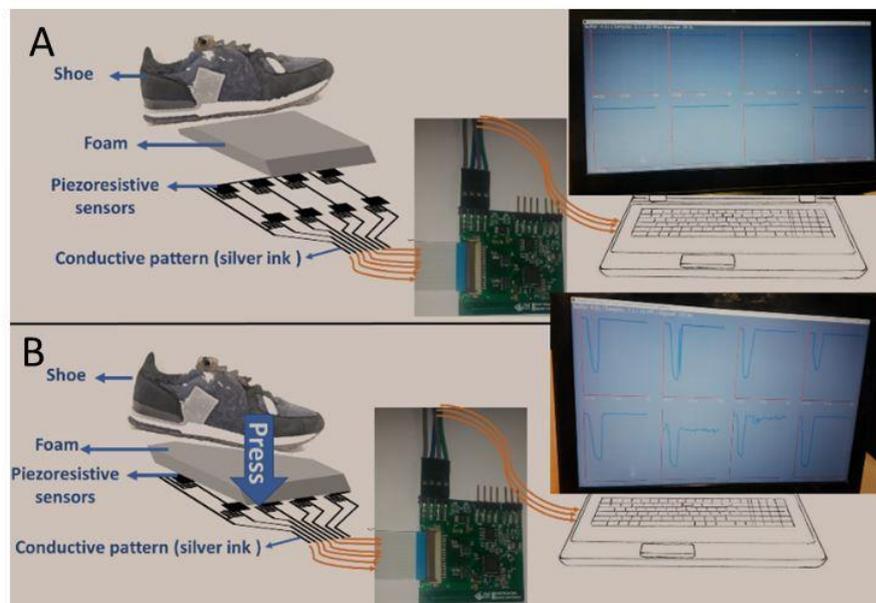


Figura 7.4.- A) Disposición de los materiales. B) Conexión y accionamiento de todos los sensores mediante la pisada.

De este modo se pudo medir la variación de la resistencia eléctrica en los distintos materiales piezorresistivos al ser presionados contra los electrodos interdigitales. El conector de la matriz tiene 9 terminales de 2,54 mm, 8 terminales uno para cada sensor más la conexión común a todos ellos. La conexión de la matriz al circuito externo para el tratamiento de las señales se realizó mediante un cable plano flexible (FFC) y cinta adhesiva conductora en el eje Z (3M 9703) seguido por un adaptador de 2,54 mm a 1 mm de ancho.

Materiales con diferentes matrices y contenidos de CNT cercanos o por encima del umbral de percolación fueron evaluados en la matriz de los 8 terminales interdigitales. En los electrodos interdigitales del 1 al 4 se colocaron muestras de PVDF con 0,5, 1, 2 y 5 % en peso de CNT. En los electrodos 5 y 6 se colocaron de SEBS con 2 y 5% de carga y sobre los electrodos 7 y 8 se colocaron los composites de TPU también al 2 y 5%. Analizando los resultados, los materiales con contenidos de carga por encima del

umbral de percolación presentan un comportamiento más lineal en su respuesta eléctrica frente a las deformaciones mecánicas [21][22].

7.2.2 Circuito eléctrico

Se definió un circuito eléctrico para leer y registrar los cambios en la resistencia eléctrica de 8 sensores piezorresistivos ante una misma deformación mecánica de modo simultáneo a lo largo del tiempo. Para lograrlo es necesario recoger con la precisión suficiente dos parámetros fundamentales, la linealidad de la salida frente la variación de la resistencia inicial y baja disipación de carga eléctrica en el sensor. Ambos se logran mediante una fuente de alimentación y un multiplexador digital (DMux) como se presenta en la Figura 7.5.

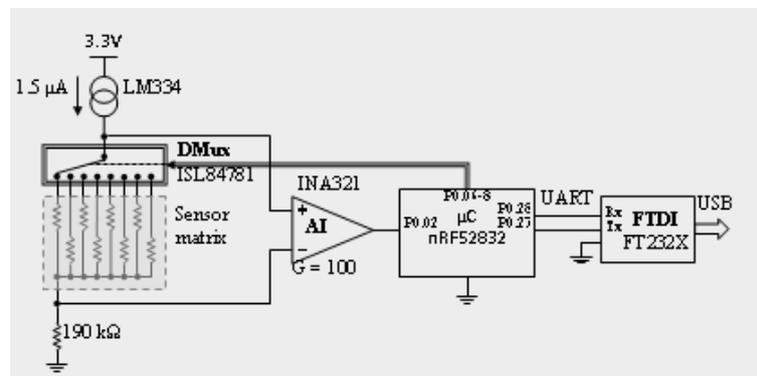


Figura 7.5.- Representación esquemática del circuito eléctrico para la medida de 8 sensores.

La diferencia de voltaje registrado en el sensor se amplifica mediante un amplificador instrumental (IA) y se pasa de analógico a digital mediante un micro convertidor digital (μ C). Finalmente, los datos del microcontrolador se envían al ordenador a través de una conexión USB a un equipo convertidor receptor-transmisor asíncrono universal (UART) para su visualización. Los componentes seleccionados fueron; Fuente de alimentación (Texas Instruments LM334); DMux: Intersil ISL84781; IA: Texas Instruments INA321; μ C: Nordic Semiconductor nRF52832; conexión USB al convertidor UART: FTDI Chip FT230X.

La fuente de alimentación se configuró a una intensidad de corriente de $1,5\mu\text{A}$ y un voltaje de $3,3\text{V}$. Estas condiciones corresponden a la máxima disipación de carga en el sensor $5\mu\text{W}$, de este modo no se observaron cambios en los materiales debido al calentamiento de los sensores. El microcontrolador selecciona el interruptor del multiplexor digital usando tres pines digitales, y el amplificador de instrumentación proporciona rápidamente la caída de voltaje del sensor correspondiente con una ganancia (G) de 100V/V . Dado que la resistencia del multiplexor digital elegido es muy baja ($0,8\Omega$ máx.) En comparación con los varios $\text{k}\Omega$ de los sensores, su caída de voltaje

puede despreciarse. La resistencia de 190 k Ω en la terminal negativa del amplificador de instrumentación simplemente eleva el voltaje en este pin a 285 mV, por encima del voltaje de entrada mínimo para que funcione. Los sensores se leen secuencialmente utilizando el convertidor analógico-digital (ADC) interno del microcontrolador a una velocidad de 100 muestras por segundo, utilizando 8 bits, y con un voltaje de referencia para la comparación ADC de 3,3V. La comunicación UART tiene una velocidad de 1 Mbps.

7.2.3 Respuesta de los sensores de presión

La matriz de sensores se evaluó como un sensor de presión para el suelo en el cual una persona camina sobre los sensores y pueden detectar la distribución de fuerzas sobre el área sensorizada. Considerando que el área sensible es pequeña 0,6 cm² por sensor y que la capa de espuma tiende a uniformizar la presión en cada sensor, se puede considerar que la presión aplicada en cada sensor es prácticamente la misma. Para observar las características de cada material trabajando como sensor, se colocaron los distintos composites de distinto grado de rigidez (PVDF, TPU y SEBS) y con sus diferentes contenidos de carga de CNT desde 0,5 a 5wt%, (Figura 7.6).

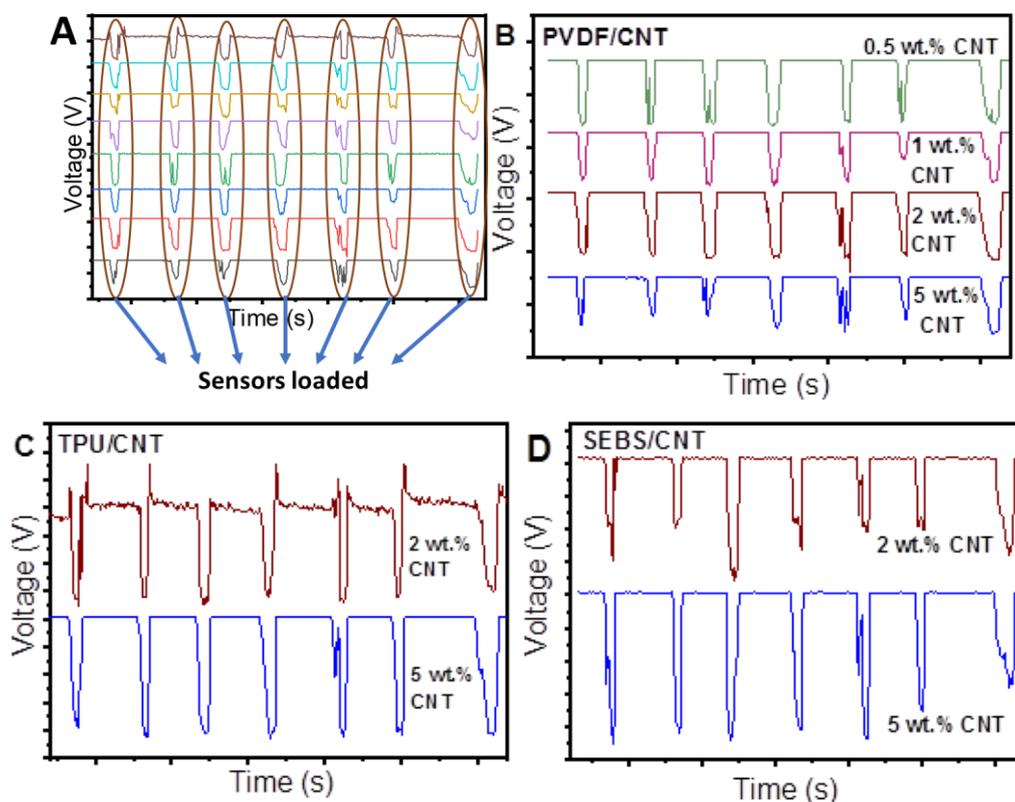


Figura 7.6.- Respuesta de la matriz de sensores: A) Todos los sensores simultáneamente en carga y descarga, B) sensor de PVDF/CNT con 0,5, 1, 2 y 5 %, C) sensor de TPU/CNT con 2 y 5%, D) sensor de SEBS/CNT con 2 y 5%.

Los diferentes sensores detectan siempre la presión aplicada siendo posible monitorizar los movimientos de la pisada al andar. La calidad de la respuesta como era de esperar depende de la naturaleza del polímero y del porcentaje de carga, observando que los composites cercanos al umbral de percolación o ligeramente por encima son capaces de detectar la presión de la pisada independientemente del tipo de polímero y contenido de carga (Figura 7.6 A). Por lo que cualquiera de los materiales se podría aplicar para el desarrollo de sensores de presión para la detección de pasos o presencia de personas.

Para un análisis cuantitativo más detallado de la respuesta de cada sensor, sería necesario considerar la posición del sensor y comprobar la fuerza ejercida real sobre cada uno de ellos. Lo cual se escapa de los objetivos principales de la investigación.

7.3 Demostrador 2: Endoscopio con monitorización de la deformación

Un segundo demostrador para evaluar la idoneidad de los sensores piezorresistivos desarrollados, se implementaron en un dispositivo de endoscopio para monitorizar las deformaciones que ocurren durante su empleo.

7.3.1 Simulación por elementos finitos

En primer lugar, se realizó un estudio de simulación por el método de elementos finitos (FEM)[23], para predecir el gradiente de estrés del endoscopio durante la curvatura, de cara a poder determinar las mejores ubicaciones de los sensores piezorresistivos en el endoscopio. El modelo tridimensional (3D) del endoscopio, está constituido por dos estructuras diferentes: una estructura mecánica interna de acero (*Structure 1*) y una cubierta o tubo de goma de protección (*Structure 2*), como se ilustra en la Figura 7.7.

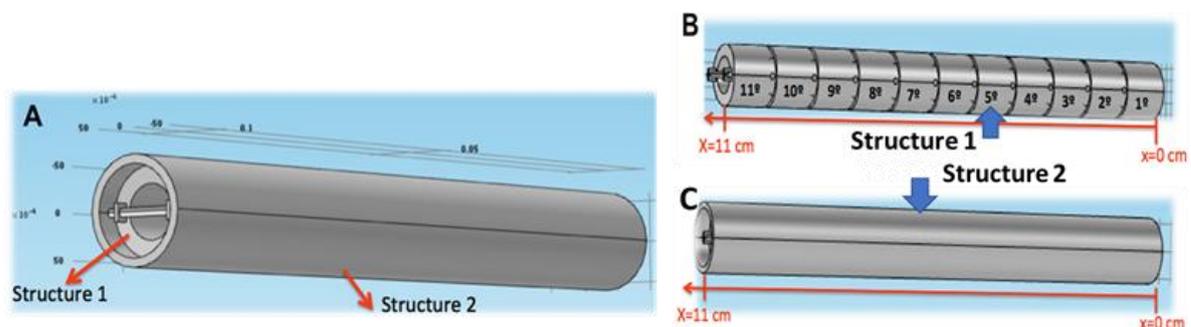


Figura 7.7.- Representación del endoscopio: A) con una estructura interna de acero y cubierta elastomérica, B) numeración atribuida a las 11 articulaciones de la estructura interna, C) referencia de la posición fija en $x=0$ y la posición donde se aplica la fuerza en $x=11$ cm.

La longitud del endoscopio es de 11 cm y sus extremidades están definidas por la posición fija en $x = 0$ y la posición de la extremidad donde se aplica la fuerza en $x = 11$ cm. La estructura 1 está compuesta por un conjunto de articulaciones interconectadas. En la Figura 7.7B se identifican las 11 articulaciones del endoscopio y su ubicación a lo largo del endoscopio, para identificar dónde se produce la curvatura. El modelo teórico aplicado se basa en un conjunto de ecuaciones que describen los fenómenos, leyes y principios asociados a la mecánica y dinámica de los sólidos. La simulación se basa en una evaluación de la solución estacionaria para cada valor de fuerza aplicado en la extremidad del endoscopio. Se consideró una malla refinada, adecuada al orden de magnitud de las dimensiones del endoscopio. Se aplicaron varias fuerzas con diferentes magnitudes en la extremidad del endoscopio ($x = 11$ cm) mientras que la otra extremidad del endoscopio se fijó en $x = 0$, como se representa en la Figura 7.9A. Los resultados obtenidos de la tensión a lo largo de la curvatura del endoscopio se muestran en la Figura 7.8. Las fuerzas aplicadas a lo largo del endoscopio tienen la misma dirección y diferentes magnitudes o valores. El valor de las fuerzas depende de los valores de las fuerzas que las componen en los ejes xy z , $45 \times a$ N y $8 \times a$ N, respectivamente. El acrónimo “a” es un factor multiplicativo que toma los siguientes valores aplicados en las simulaciones: 0,05, 0,1, 0,125, 0,2, 0,3, 0,4 y 0,6.

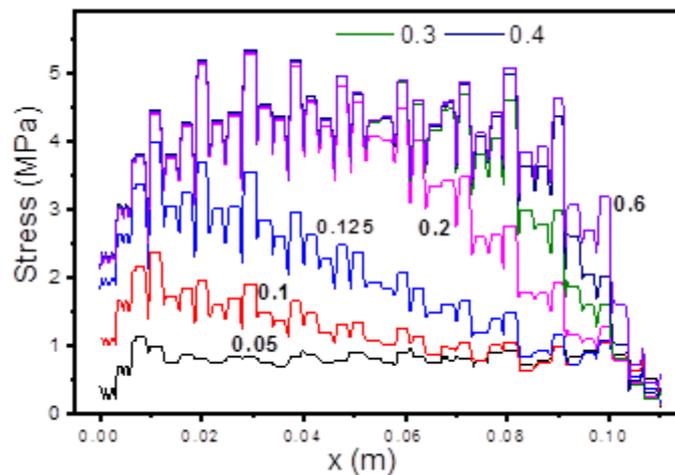


Figura 7.8.- Valores de tensión a lo largo del endoscopio cuando se aplican fuerzas con diferentes magnitudes en el extremo del endoscopio.

La Figura 7.8 muestra los valores de tensión a lo largo del endoscopio para las diferentes fuerzas aplicadas, es decir, con factores multiplicativos desde $a=0,05$ a $a=0,6$. Además, se muestran los resultados de los valores de tensión a lo largo del endoscopio para valores bajos ($a=0,05$, $a=0,1$ y $a=0,125$) y altos ($a=0,3$, $a=0,4$ y $a=0,6$) de la fuerza aplicada. De acuerdo con la Figura 7.8, cuando se aplica la fuerza con un factor igual a 0,05, las posiciones con mayor valor de tensión están cerca de las dos extremidades del endoscopio con las posiciones $x = 0,01$ m y $x = 0,11$ m, como era de esperar.

Los valores de tensión en la posición $x = 0,01$ m y $x = 0,11$ m son 1,0 MPa y 96,0 kPa, respectivamente. En las posiciones del endoscopio entre $x = 0,01$ m y $x = 0,11$ m, los valores de tensión se presentan entre 706 kPa y 850 kPa. Los valores de tensión más altos se obtuvieron en dos regiones: la zona fija y la región donde se aplicó la fuerza como se observa en la Figura 7.9.

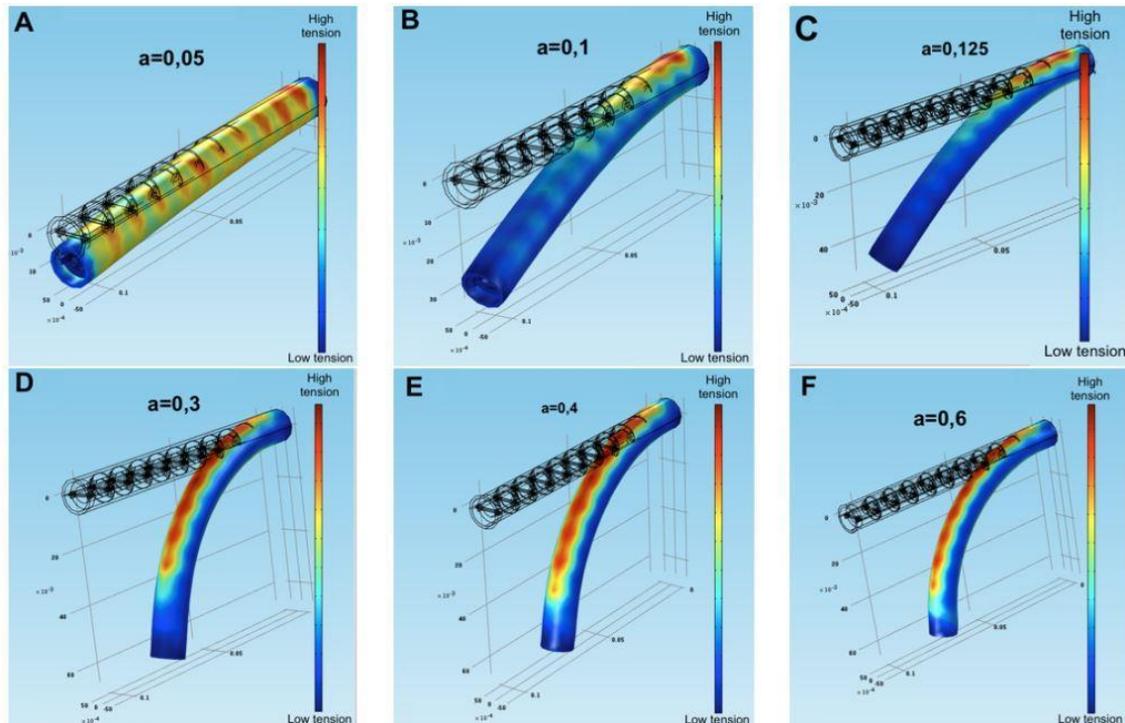


Figura 7.9.- Representación tridimensional de los valores de tensión a lo largo del endoscopio para factores multiplicativos: A) $a=0,05$, B) $a=0,1$, C) $a=0,125$, D) $a=0,3$, E) $a=0,4$, F) $a=0,6$.

En la posición en la que se fija el endoscopio, el recubrimiento (superficie del endoscopio) sufre rápidamente una deformación, una vez que la segunda articulación de la estructura interna comienza a girar y aplica tensión sobre la primera articulación. En el extremo opuesto, la fuerza aplicada sobre la última articulación implicará un desplazamiento de traslación que provocará tensión en el revestimiento del endoscopio. Por el contrario, las articulaciones entre estos dos extremos simplemente se someten a un ligero movimiento de traslación sin sufrir grandes tensiones en el revestimiento. Los valores de tensión obtenidos en todas las posiciones a lo largo de la longitud del endoscopio fueron bajos con un valor promedio de 800 kPa. Esta fuerza baja no supera la resistencia inicial al movimiento de flexión del material de revestimiento.

Con respecto a la fuerza aplicada con $a = 0,1$, se observa un alto aumento de los valores de tensión en todos los puntos a lo largo de la longitud del endoscopio con mayor intensidad en las ubicaciones entre $x = 0,01$ a $0,02$ m, con valores de tensión de 2,4 MPa y 1,9 MPa, respectivamente. Como se muestra en la Figura 7.9, se observan dos zonas

rojas más intensas en esta región del endoscopio. La primera articulación fija provocará más tensión sobre el revestimiento y, consecuentemente, la segunda articulación gira hasta que se le impide girar, una vez que su cara lateral llega a la cara lateral de la primera articulación. Así, en esta región se observa un aumento de la tensión sobre el revestimiento provocada por la segunda articulación. Con una magnitud creciente de la fuerza, es decir, al aumentar el factor a entre 0,125 y 0,6, las otras articulaciones rotarán sucesivamente. Cuando la articulación deja de girar la cara lateral de esta articulación toca la cara lateral de la anterior y, en consecuencia, aumenta la tensión sobre el revestimiento del endoscopio, como se muestra en la Figura 7.9. De acuerdo con la Figura 7.9, se observa que aparecen sucesivamente manchas rojas a lo largo de las diversas articulaciones.

Según la Figura 7.8, para $a = 0,125$ las posiciones con mayor tensión están entre $x = 0,01$ a $0,04$ m con valores de tensión de 4,0 y 2,7 MPa, respectivamente. Al aumentar la fuerza aplicada al endoscopio, las zonas de mayor tensión son continuamente más grandes, siendo similar entre $x = 0,02$ a $0,09$ m con tensión entre 4 y 5 MPa, como se observa en la Figura 7.8. Esos resultados muestran que aumentar la fuerza aplicada conduce a un aumento del rango de posiciones con valores de alta tensión. En todos los casos, se puede observar que a lo largo de la longitud del endoscopio un conjunto de picos sucesivos de altas tensiones correspondientes a cada articulación aplica más tensiones sobre el revestimiento. El aumento de la fuerza aplicada (factores de “ a ” altos) implica un aumento de los valores de tensión en las regiones centrales del endoscopio, una vez que la flexión del endoscopio se acentúa y las articulaciones centrales provocarán mayores tensiones (Figura 7.8 y Figura 7.9).

Finalmente, al agrupar todos los casos, se puede observar que gran parte del rango de curvatura del endoscopio (entre 20° y 75°) corresponde a casos con un factor de $a = 0,1$ a $0,2$, a estos valores bajos de fuerza aplicada son suficientes para superar la resistencia al movimiento que presenta el material elástico del revestimiento. Con fuerzas aplicadas con un factor entre $a = 0,3$ y $0,6$, el endoscopio alcanza una curvatura entre 75° y 90° .

7.3.2 Monitorización del movimiento del endoscopio

Para evaluar las muestras de films preparados como sensores en un endoscopio físico, se seleccionó la muestra 6CNT/PLA, al mostrar el mejor rendimiento piezorresistivo en las pruebas de flexión a 4 puntos (Figura 3,33, Capítulo 3).

Cada sensor se fabricó en forma de un rectángulo con dimensiones aproximadas de 35×5 mm y cerca de $40 \mu\text{m}$ de espesor, y se colocaron cuatro sensores alrededor del diámetro del endoscopio en la pared exterior, como se ilustra en la Figura 7.10. Las

franjas 6CNT/PLA se unieron a una lámina de cobre con pegamento de carbono conductor (*Bare Conductive*) para conectarse al circuito electrónico a través del interior del endoscopio.

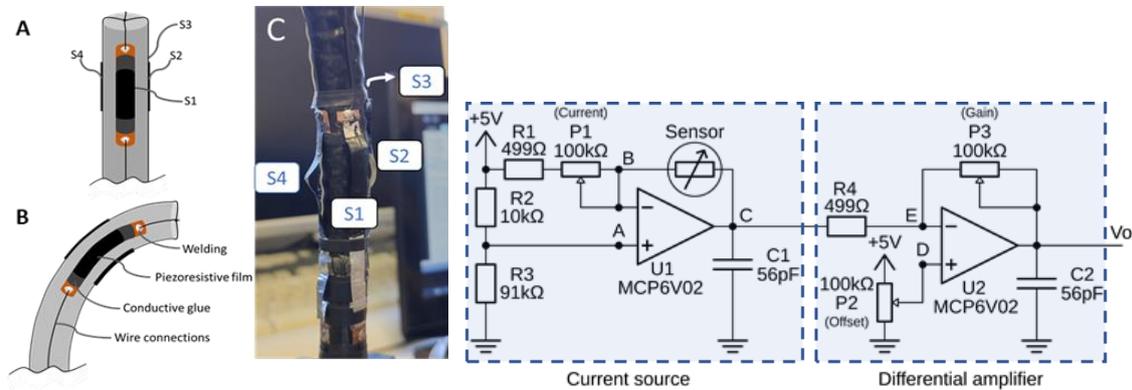


Figura 7.10.- Endoscopio con sensores piezorresistivos: A) Cuatro sensores alrededor del endoscopio a 90°. B) endoscopio doblado. C) Endoscopio con sensores integrados.

Se utilizó un endoscopio real para probar los sensores y el circuito electrónico. El objetivo es probar y demostrar que los compuestos poliméricos desarrollados pueden proporcionar propiedades funcionales como las piezorresistivas a los materiales de base polimérica que se utilizan hoy en día únicamente para el revestimiento de la superficie de los dispositivos. Una vez que los sensores se colocaron en el endoscopio, se midió su resistencia eléctrica, que estaba en el rango de 40 a 50 kΩ, y la variación fue <1 kΩ para todos los sensores cuando se estiró hasta la máxima deformación del endoscopio (2 - 2,5%), (Figura 7.11). La diferencia entre sensores se explica por la fabricación manual y el corte de los films.

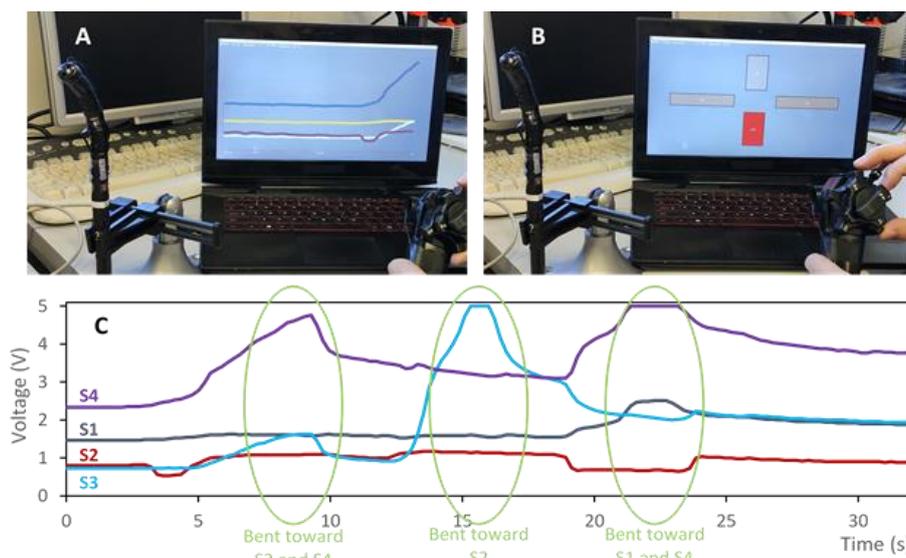


Figura 7.11.- Respuestas de los sensores del endoscopio: A) visualización gráfica de la deformación del sensor a lo largo del tiempo; B) representación gráfica de la dirección de movimiento de los sensores del endoscopio; C) gráfico de la respuesta a flexión de los sensores.

La Figura 7.11 presenta las pruebas realizadas en el endoscopio, los cuadrados de la interfaz (pantalla), indican la dirección del movimiento (Figura 7.11B) y las líneas que indican la intensidad de la flexión en cada sensor (Figura 7.11C).

Se observa, para ambas interfaces desarrolladas, que el composite 6CNT/PLA funciona perfectamente cuando el endoscopio se dobla en cualquier dirección. Las Figura 7.11A y B demostraron la variación de la resistencia eléctrica al doblar, que por lo tanto se puede monitorear en tiempo real y a través de la interfaz del circuito. En la Figura 7.11C se muestra un gráfico de las variaciones de la amplitud de los sensores durante el doblado.

Esto permite visualizar cómo se dobla el endoscopio al comparar los diferentes sensores incluso cuando el endoscopio se dobla 360°. Finalmente, es de notar que los materiales piezorresistivos desarrollados también pueden ser formulados para tecnologías de impresión 2D como la serigrafía o impresión por proyección[4], y por lo tanto pueden ser implementados en una gran variedad de superficies y dispositivos de control.

7.4 Demostrador 3: Impresión 3D piezorresistiva para monitorización estructural

Para demostrar el alcance de estos compuestos funcionales aplicados a la fabricación aditiva, se desarrollaron estructuras 3D mediante técnicas de impresión por filamento de FDM piezorresistivas para poder valorar su funcionalidad estructural y capacidad en la monitorización de sus deformaciones.

La prueba de concepto consistió en estudiar el comportamiento mecánico y las capacidades de detección de deformaciones sobre un modelo de ala de avión simplificada, diseñada para poder imprimirse en 3D por FDM y orientada al desarrollo de aviones pequeños o drones. El ala consiste en un perfil aerodinámico de fondo plano y dos refuerzos (en forma de "I" y "C"), un diseño típico en aviones y otros vehículos aeroespaciales con 40 mm de ancho (Figura 7.12).

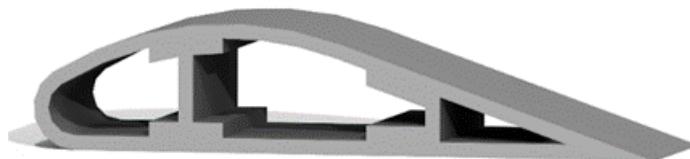


Figura 7.12.- Modelo de superficie de sustentación (sección de 40 mm de longitud).

Dado que el requisito mecánico crítico de la superficie superior del ala, en costillares y largueros es su resistencia a la compresión, su comportamiento mecánico se analizó bajo cargas de compresión en la zona superior.

7.4.1 Simulación por elementos finitos

Se realizó un análisis de elementos finitos “*Finite Element Method – FEM*” mediante el software FEM Abaqus/CAE 6.13 tanto en el ala más pequeña como en la completa, con el objetivo de comprender mejor su comportamiento mecánico, principalmente su deformación bajo cargas de compresión. También de cara a visualizar las áreas más susceptibles de presentar las mayores deformaciones y cuál es la zona de mayor interés para colocar los electrodos de modo que se pueda obtener una respuesta piezorresistiva positiva.

Las cargas de compresión se aplicaron en el modelo sobre la superficie superior del ala (Figura 7.13), ejerciendo una presión nominal de 5 MPa sobre el ala.

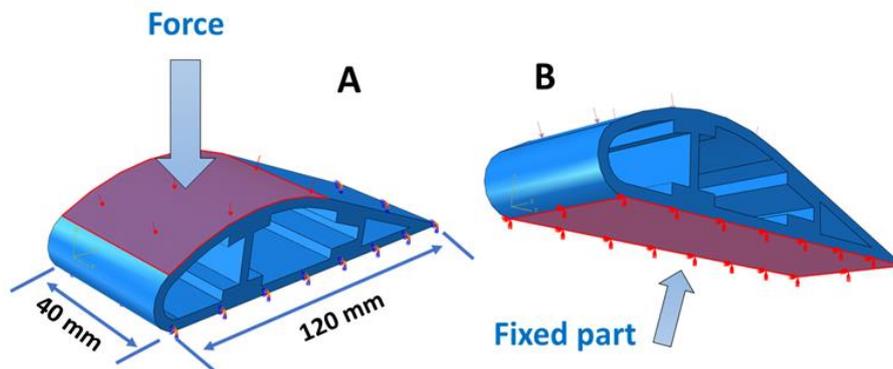


Figura 7.13.- Condiciones: A) de carga, B) de contorno indicadas en color rojo en el diseño.

Las condiciones de contorno consistieron en fijar un encastre, en la superficie inferior para la versión de sección de ala pequeña, $U1 = U2 = U3 = UR1 = UR2 = UR3 = 0$ mientras que en el caso del ala completa se fija en la raíz del ala (que en el caso real estaría conectada al fuselaje). Las propiedades elásticas atribuidas al material se consideraron las originales del PC + 2% MWCNT (Tabla 7.1), con el módulo de Young y la relación de Poisson concordante con la bibliografía[24].

Tabla 7.1.- Propiedades elásticas del material impreso por FDM, PC+2% MWCNT.

Propiedades Elásticas	
Módulo de Young	2,4 GPa
Coefficiente de Poisson	0,38

Para los cálculos se simularon las alas como sólidos homogéneos y se mallaron utilizando elementos tetraédricos cuadráticos de tipo C3D10. Para la sección de ala se emplearon un número total de nodos de 122.818 (76.237 elementos), mientras que para el ala completa se utilizaron 129.751 nodos (73.078 elementos).

Con el objetivo de determinar donde se encuentran las mayores deformaciones para situar los electrodos de interrogación sobre el material, en la Figura 7.14 se pueden observar las zonas de máxima deformación a lo largo del perfil superior del ala para una tensión a compresión de 5 MPa sobre el ala. Observando una zona en la cual se dan grandes deformaciones y puede ser por lo tanto la zona de mayor interés a interrogar y en la cual poder colocar los electrodos. La Figura 7.14, muestra una máxima deformación de 4,6 mm cuando se aplica una presión de 5 MPa sobre la superficie superior del ala. La deformación varía de una forma no lineal a lo largo de la longitud del ala siendo de 2 mm en la zona más reforzada y la mayor deformación se presenta en la zona central entre ambos nervios de refuerzo. Por lo que se selecciona esta zona para colocar los electrodos en las piezas impresas y realizar las pruebas experimentales de monitorización en tiempo real.

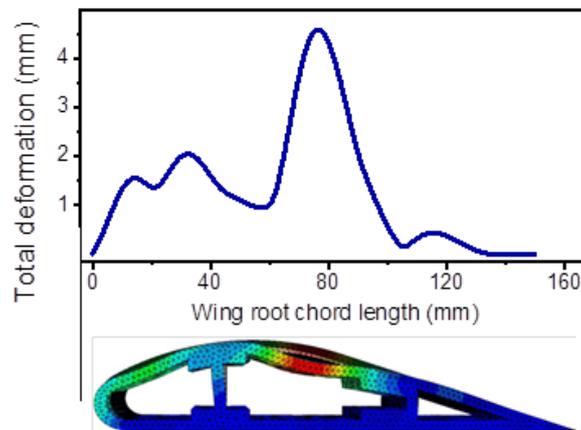


Figura 7.14.- Resultado de la deformación por FEM a lo largo del ala bajo una carga a compresión de 5 MPa.

7.4.2 Resultados experimentales

Tras las conclusiones obtenidas de las simulaciones de elementos finitos, se hizo evidente la necesidad de probar experimentalmente el diseño del ala, ya que muestra un comportamiento complejo bajo cargas de compresión, lo que es beneficioso para estudiar diferentes posiciones de los electrodos dentro de la piel superior y los refuerzos de formas "I" y "C". Por lo tanto, se configuró de modo experimental las mismas condiciones de carga y restricciones para poder comparar el análisis teórico con el experimental. La disposición final se presenta en la Figura 7.15, en la cual se indican las

distintas posiciones de los electrodos realizados por serigrafía con tinta de plata (Agar AGG3790) para la interrogación del material. Los electrodos de plata se conectaron al sistema electrónico de interrogación de medida de resistencias eléctricas mediante cables de cobre unidos a los electrodos mediante adhesivo de plata. La longitud de los electrodos y su separación es de aproximadamente 30×5 mm respectivamente. Tres sensores se colocaron en cada modelo de modo que el sensor S1 y S3 son paralelos al eje del ala y el sensor S2 es perpendicular como se observa en la Figura 7.15 C y D.

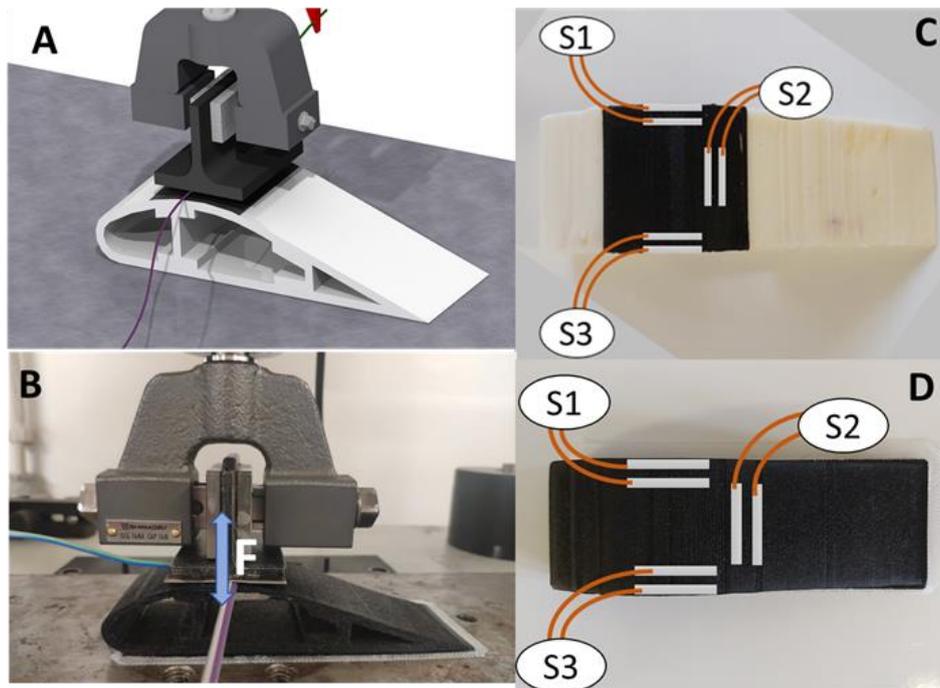


Figura 7.15.- Disposición de ensayo a compresión sección corta del ala: A) y C) situación de electrodos para la combinación de pieza impresa ABS/PC piezorresistivo, B) y D) situación de electrodos para la pieza impresa solo en PC piezorresistivo.

Se realizaron mediante impresión 3D por FDM dos aproximaciones en la monitorización del modelo de PC:

- i. La pieza estructural del ala realizada de modo combinado en ABS con una parte impresa con el PC con el 2% de CNT como parte activa de la pieza a interrogar, como se indica en la Figura 7.15 C.
- ii. Toda la pieza impresa completamente funcional fabricada con composite de PC con un 2% de carga de CNT (Figura 7.15 D).

Experimentalmente en una máquina de ensayo se generan fuerzas a compresión mediante desplazamientos controlados a 0,3, 0,5 y 0,7 mm aplicados sobre las piezas impresas, en las zonas críticas determinadas por las medidas de elementos finitos y registrados en los sensores S1 y S2 a una velocidad de ensayo de 5 mm/min. En la

Figura 7.16 se presentan las medidas experimentales obtenidas en las cuales se puede apreciar una buena correlación entre las fuerzas de compresión aplicadas y la variación de la resistencia eléctrica registrada. Los sensores paralelos S1 y S3 presentan un comportamiento similar y el sensor perpendicular S2 presenta una mayor señal en la variación de la resistencia eléctrica al estar posicionado de un modo paralelo a la fuerza aplicada en el ensayo.

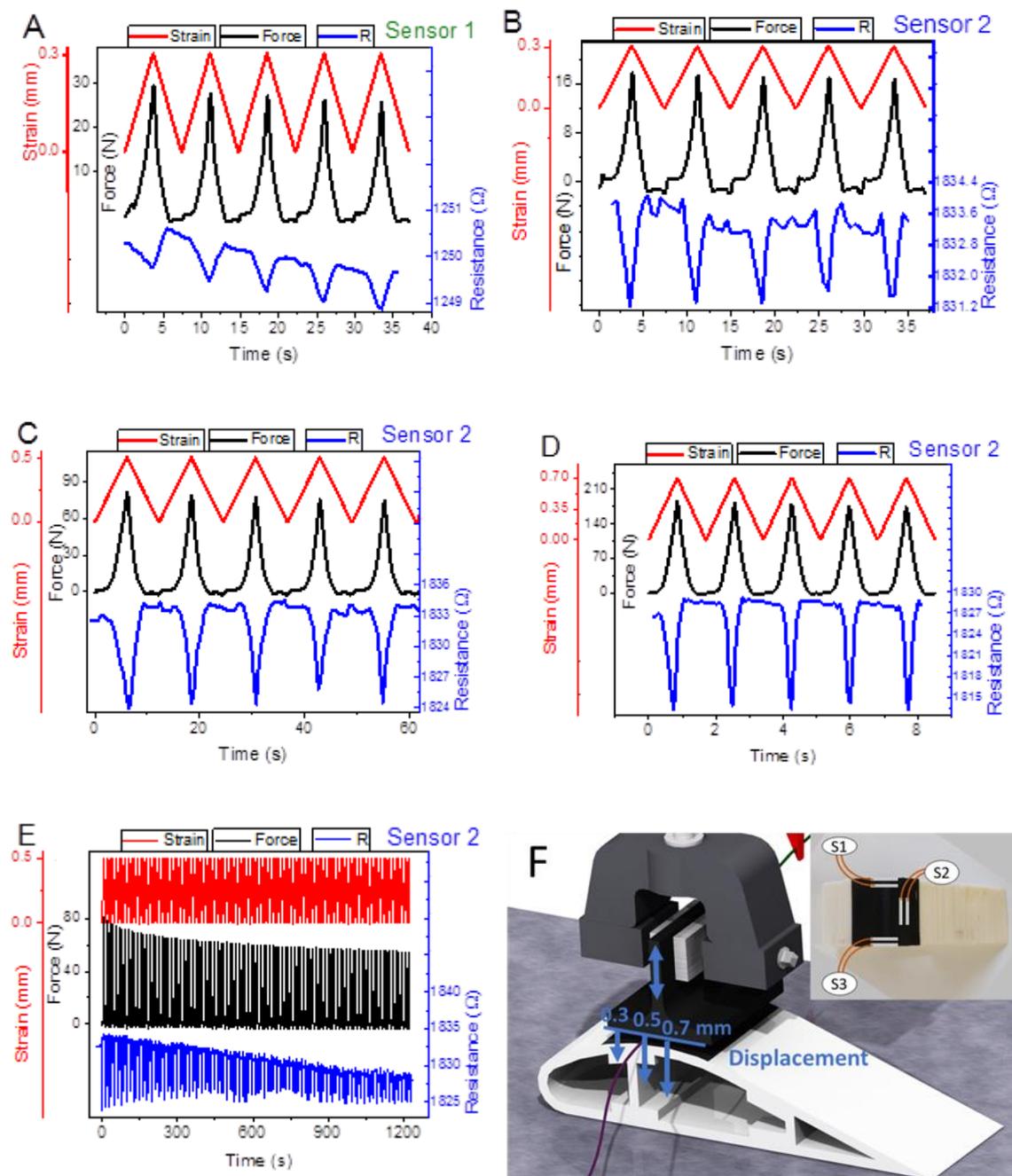


Figura 7.16.- Medidas piezorresistivas para la pieza ABS/PC: A) sensor S1 d:0,3 mm, B) sensor S2 d:0,3 mm, C) sensor S2 d:0,5 mm. D) sensor S2 d:0,7 mm. E) sensor S2 comportamiento tras muchos ciclos y F) configuración del ensayo.

El movimiento a flexión en el ala, es paralelo al sensor S2 y perpendicular a los sensores S1 y S3 de modo que la variación en la resistencia eléctrica en el S2 es mayor que en el S1 y S3. En el caso del desplazamiento de 0,3 mm, (Figura 7.16 A y B) en el S2 es entorno a $\Delta R/R_0 \approx 0,1\%$ por ciclo, mayor que en el S1 y S3 en torno a $\Delta R/R_0 \approx 0,08\%$ por ciclo. Al incrementar la fuerza aplicada se mantiene así, siendo la flexión mayor y la variación de la resistencia eléctrica es mayor en el S2 subiendo de $\Delta R/R_0 \approx 0,1\%$, a $\approx 0,5\%$ y $\approx 0,8\%$ para un desplazamiento de 0,3, 0,5 y 0,7 mm respectivamente. Cuando se realizan muchos ciclos la respuesta es estable, aunque disminuye ligeramente durante los primeros 70 ciclos y se estabiliza posteriormente en los siguientes ciclos, como se puede apreciar en la Figura 7.16 E.

Como se ha pronosticado en los cálculos de simulación, las secciones del ala realizadas mediante impresión 3D presentan un comportamiento similar a los cálculos teóricos pudiéndose registrar in situ las deformaciones del material interrogando directamente en el material sin más ayuda que el posicionamiento de electrodos en su superficie para la lectura y análisis de la variación de la señal eléctrica. Sin la necesidad de añadir otros materiales adicionales, incluso esta respuesta se ha comprobado que es estable después de muchos ciclos de deformación. Además, estos materiales se pueden integrar fácilmente en la pieza o estructura mediante en el mismo proceso de fabricación por impresión 3D lo que le implica una gran ventaja en cuanto a flexibilidad en el diseño de la estructura y simplifica las labores de interrogación.

7.4.3 Modelo de ala con sistema de interrogación integrado

Para ver de un modo más visual las posibilidades de los resultados obtenidos, se desarrolló un circuito eléctrico específico para evaluar y comunicar en tiempo real la variación de la resistencia eléctrica ante un determinado estímulo mecánico externo aplicado al prototipo demostrador. La electrónica de lectura se basa en un circuito divisor de voltaje, compuesto por una resistencia de referencia, que se determina ajustando un potenciómetro digital (Texas Instruments® TPL0501) a la resistencia de reposo del sensor, (Figura 7.17^a). Un convertidor de analógico a digital presente en el microcontrolador PIC32MX230F128L de Microchip® se utiliza para medir la variación de voltaje con la excitación del sensor. El proceso de detección múltiple se basa en un multiplexor (Texas Instruments® CD74HCT4067M) que permite hasta 16 canales, mientras se ajusta el valor del potenciómetro digital a cada sensor que se va a leer. Los valores se almacenan en la memoria temporal con la calibración previa del sistema al encender el sistema. Además, el sistema permite la comunicación USB a través de un puerto serie utilizando un convertidor USART-USB FT232RL de FTDI.

Para permitir dos tipos de conexión, se agregaron al sistema un conector ZIF de Wurth Elektronik, de paso de 1 mm en la parte superior y un receptáculo de 2,54 mm de SAMTEC en la parte inferior, lo que resultó finalmente en una placa de circuito impreso como se muestra en la Figura 7.17B.

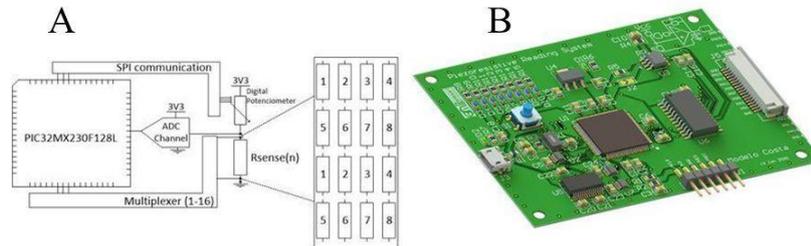


Figura 7.17.- Principio de funcionamiento electrónico basado en: A) un divisor de voltaje y lectura de sensor a través de un multiplexor, B) imagen de la placa de circuito impreso.

Para visualizar los datos, se construyó una aplicación con código fuente abierto en Qt Designer en lenguaje C++ UML, recibiendo los datos y convirtiéndolos a valores de resistencia ya calculados, mostrando gráficas de modo simultáneo de cada sensor y exportando los datos. Gracias al sistema electrónico desarrollado y la estructura de la sección del ala impresa, se midió sincrónicamente el desplazamiento aplicado (o fuerza) con las variaciones de resistencia eléctrica para los 3 sensores, (Figura 7.18 A).

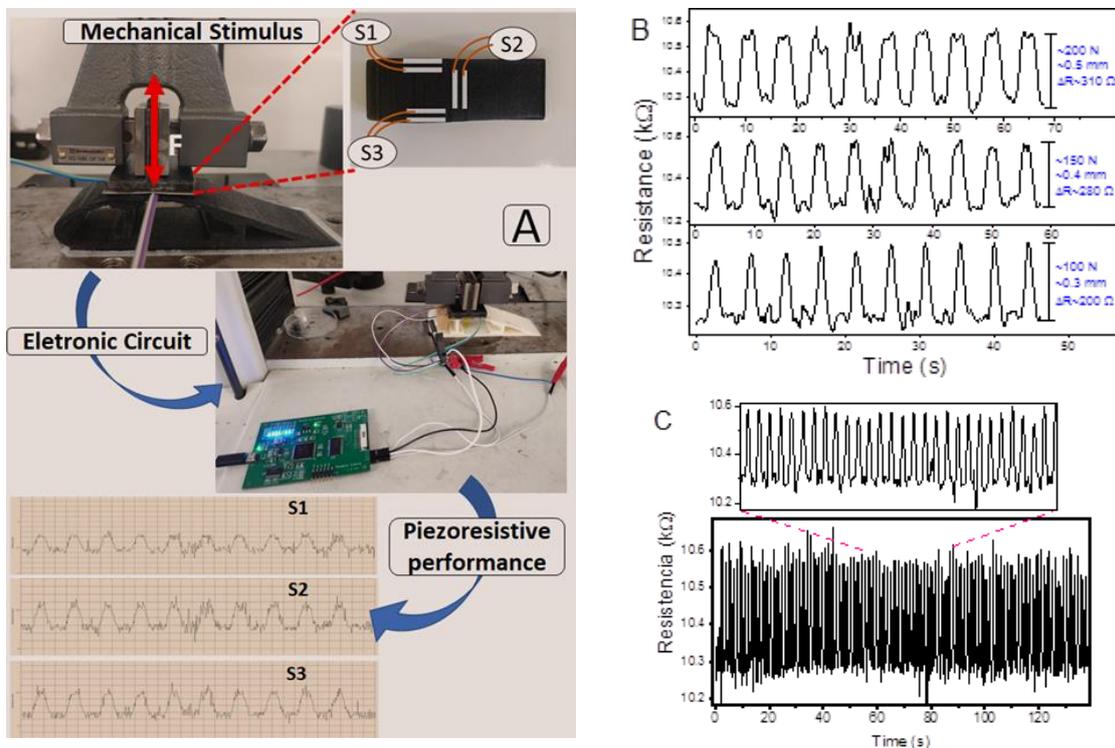


Figura 7.18.- Combinación de material ABS y PC piezorresistivo: A) configuración del ensayo, B) sensor S2, 10 ciclos piezorresistivos con desplazamiento aplicado de 0,3, 0,4 y 0,5 mm, C) sensor S2, 100 ciclos piezorresistivos para 0,4 mm a una velocidad de 20 mm/min.

Todos los sensores muestran un comportamiento lineal entre la deformación aplicada y la variación de la resistencia eléctrica, para 0,3, 0,4 y 0,5 mm (correspondientes a 100, 150 y 200 N de fuerza), como se muestra en la Figura 7.18 para 2-3D/PC. Para ambas configuraciones, toda la pieza impresa en material sensor o solo en la parte a interrogar dispuesto sobre otro material estructural, midiendo sincrónicamente los 3 sensores bajo una fuerza aplicada, en ambos casos los materiales del ala muestran una señal piezorresistiva similar. En ambos casos, el material de detección es el mismo, simplemente cambiando los materiales estructurales. Ambos enfoques demuestran así que los materiales piezorresistivos impresos e integrados en estructuras 3D permiten una amplia gama de aplicaciones para SHM. Los sistemas electrónicos recogen los datos de todos los sensores, que se visualizan en forma de puntos en un ordenador portátil en tiempo real.

Las Figura 7.18A y B muestran la variación de la resistencia en función de la deformación aplicada para los 3 sensores diferentes S1, S2 y S3. Al aumentar el desplazamiento en el prototipo, aumenta la variación de la resistencia eléctrica, como se aprecia en la Figura 7.18 B, mostrando también estabilidad para un gran número de ciclos (Figura 7.18 C). La variación de resistencia aumenta con el desplazamiento en el prototipo de ala, de aproximadamente 200 a 310 Ω , como se muestra en la Figura 7.18 B, y es estable para un mayor número de ciclos (Figura 7.18 C), cambiando, aproximadamente, 300 Ω por ciclo.

Así, se demuestra que los compuestos de PC con CNT se pueden aplicar como materiales SHM tanto en componentes auto detectables estructurales impresos en 3D o como materiales integrables y auto detectables en la estructura, demostrando ambos enfoques una sensibilidad adecuada para las aplicaciones de monitorización estructural.

7.5 Conclusiones

- Demostrador 1: Registro de la huella al caminar.
 - El primer demostrador se evaluó positivamente como un sensor de presión para el suelo en el cual una persona camina sobre los sensores y pueden detectar la distribución de fuerzas sobre el área sensorizada. Los diferentes sensores detectan la presión aplicada siendo posible monitorizar los movimientos de la pisada al andar.
 - Permitted observar las características de cada material trabajando como sensor, colocando los distintos composites de distinto grado de rigidez (PVDF, TPU y SEBS) y con sus diferentes contenidos de carga de CNT

- desde 0,5 a 5 wt% y poder comparar la respuesta piezorresistiva de distintas matrices poliméricas ante un mismo esfuerzo mecánico aplicado externo.
- La calidad de la respuesta como era de esperar depende de la naturaleza del polímero y del porcentaje de carga, observando que los composites cercanos al umbral de percolación o ligeramente por encima son capaces de detectar la presión de la pisada independientemente del tipo de polímero y contenido de carga, por lo que cualquiera de los materiales se podría aplicar para el desarrollo de sensores de presión para la detección de pasos o presencia de personas.
 - Demostrador 2: Endoscopio con control de la deformación.
 - Los polímeros termoplásticos empleados hoy en día en muchos dispositivos de control como recubrimientos, también pueden ofrecer al diseño del dispositivo otras funcionalidades como la de sensorización.
 - Los materiales multifuncionales, se pueden integrar mediante tecnologías de impresión. Se pueden formular para ser aptos para ser impresos por serigrafía, Inkjet o spray, entre otros.
 - Se ha utilizado PLA para el desarrollo de compuestos de CNT por presentar la mayor conductividad eléctrica, con un umbral de percolación cercano al 0,1%.
 - La implementación práctica del PLA en la medición de la deformación por flexión de un endoscopio, previamente simulado por análisis FEM demuestra la capacidad de estos materiales para aplicaciones de ayuda y control de instrumentos de precisión.
 - Demostrador 3: Impresión 3D funcional piezorresistiva
 - Los compuestos funcionales se desarrollaron mediante diferentes métodos para proporcionar componentes estructurales o materiales fácilmente integrables con funcionalidad sensora.
 - Los materiales composites de PC desarrollados se evaluaron en un modelo de sección de ala, lo que permitió evaluar las variaciones de fuerza o deformación ante un esfuerzo mecánico externo.
 - Los resultados experimentales concuerdan con los cálculos de simulación, pudiéndose registrar in situ las deformaciones del material interrogando directamente en el material sin más ayuda que el posicionamiento de electrodos en su superficie para la lectura y análisis de la variación de la señal eléctrica. Sin la necesidad de añadir otros materiales adicionales.
 - Al mantener las propiedades piezorresistivas en la pieza impresa, estos materiales se pueden integrar fácilmente en la pieza o estructura mediante el mismo proceso de fabricación por impresión 3D lo que le implica una gran

ventaja en cuanto a flexibilidad en el diseño de la estructura y simplifica las labores de interrogación.

- Comparando el material sensor aplicado íntegramente mediante impresión por FDM o combinado con otros materiales estructurales en el mismo proceso de impresión, ambas vías presentan excelentes propiedades mecánicas y piezorresistivas siguiendo las variaciones de la resistencia eléctrica a la deformación aplicada.

7.6 Referencias

- [1] A. D. Valino *et al.*, “Progress in Polymer Science Advances in 3D printing of thermoplastic polymer composites and nanocomposites,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 98, p. 101162, 2019.
- [2] C. M. González-henríquez, M. A. Sarabia-vallejos, and J. Rodriguez-hernandez, “Polymers for additive manufacturing and 4D-printing: Materials , methodologies , and biomedical applications,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 94, pp. 57–116, 2019.
- [3] D. K. Tan, M. Maniruzzaman, and A. Nokhodchi, “Advanced pharmaceutical applications of hot-melt extrusion coupled with fused deposition modelling (FDM) 3D printing for personalised drug delivery,” *Pharmaceutics*, vol. 10, no. 4, 2018.
- [4] J. Oliveira, V. Correia, H. Castro, P. Martins, and S. Lanceros-Mendez, “Polymer-based smart materials by printing technologies: Improving application and integration,” *Addit. Manuf.*, vol. 21, no. March, pp. 269–283, 2018.
- [5] S. Stassi, V. Cauda, G. Canavese, and C. F. Pirri, “Flexible tactile sensing based on piezoresistive composites: A review,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 14, no. 3, pp. 5296–5332, 2014.
- [6] P.-W. Chen and D. D. L. Chung, “Carbon fiber reinforced concrete for smart structures capable of non-destructive flaw detection,” 1993.
- [7] S. J. Leigh, R. J. Bradley, C. P. Purssell, D. R. Billson, and D. A. Hutchins, “A Simple, Low-Cost Conductive Composite Material for 3D Printing of Electronic Sensors,” *PLoS One*, vol. 7, no. 11, pp. 1–6, 2012.
- [8] D. Zhang *et al.*, “Fabrication of highly conductive graphene flexible circuits by 3D printing,” *Synth. Met.*, vol. 217, pp. 79–86, 2016.
- [9] K. Kim, J. Park, J. Suh, M. Kim, Y. Jeong, and I. Park, “3D printing of multiaxial force sensors using carbon nanotube (CNT)/ thermoplastic polyurethane (TPU) filaments,” *Sensors Actuators A. Phys.*, vol. 263, pp. 493–500, 2017.
- [10] J. F. Christ, N. Aliheidari, A. Ameli, and P. Pötschke, “3D printed highly elastic strain sensors of multiwalled carbon nanotube / thermoplastic polyurethane

- nanocomposites,” *Mater. Des.*, vol. 131, pp. 394–401, 2017.
- [11] D. Xiang *et al.*, “Enhanced performance of 3D printed highly elastic strain sensors of carbon nanotube/thermoplastic polyurethane nanocomposites via non-covalent interactions,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 176, no. May, p. 107250, 2019.
- [12] D. Groeger, M. Feick, A. Withana, and J. Steimle, “Tactlets: Adding tactile feedback to 3D objects using custom printed controls,” *UIST 2019 - Proc. 32nd Annu. ACM Symp. User Interface Softw. Technol.*, pp. 923–936, 2019.
- [13] I. Shah *et al.*, “3D printing for soft robotics – a review,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 19, no. 1, pp. 243–262, 2018.
- [14] Y. Lu, M. Chandra, Z. Guo, J. Jeon, and E. K. Wujcik, “Biosensors and Bioelectronics Recent developments in bio-monitoring via advanced polymer nanocomposite-based wearable strain sensors,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 123, no. June 2018, pp. 167–177, 2019.
- [15] T. Yang, D. Xie, Z. Li, and H. Zhu, “Recent advances in wearable tactile sensors: Materials, sensing mechanisms, and device performance,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 115, pp. 1–37, 2017.
- [16] D. Giovanelli and E. Farella, “Force Sensing Resistor and Evaluation of Technology for Wearable Body Pressure Sensing,” *J. Sensors*, 2016.
- [17] T. Yan, Z. Wang, and Z. J. Pan, “Flexible strain sensors fabricated using carbon-based nanomaterials: A review,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 22, no. 6, pp. 213–228, 2018.
- [18] M. Padash, C. Enz, and S. Carrara, “Microfluidics by additive manufacturing for wearable biosensors: A review,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 20, no. 15, pp. 1–28, 2020.
- [19] J. R. Dios, C. Garcia-Astrain, S. Gonçalves, P. Costa, and S. Lanceros-Méndez, “Piezoresistive performance of polymer-based materials as a function of the matrix and nanofiller content to walking detection application,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 181, no. Mayo 2019, p. 107678, 2019.
- [20] H. F. Castro, V. Correia, N. Pereira, P. Costab, J. Oliveiraa, and S. Lanceros-Méndez, “Printed Wheatstone bridge with embedded polymer based piezoresistive sensors for strain sensing applications,” *Addit. Manuf.*, vol. 20, no. February, pp. 119–125, 2018.
- [21] S. L.-M. Bruna F. Goncalves, Pedro Costa, Juliana Oliveira, Sylvie Ribeiro, Vitor Correia, Gabriela Botelho, “Green solvent approach for printable large deformation thermoplastic elastomer based piezoresistive sensors and their suitability for biomedical applications,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 54, no. 20, pp. 2092–2103, 2016.
- [22] P. Costa, C. Silvia, J. C. Viana, and S. Lanceros Mendez, “Extruded thermoplastic elastomers styrene-butadiene-styrene/carbon nanotubes composites for strain sensor applications,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 57, pp. 242–249, 2014.

- [23] J. R. Dios *et al.*, “Functional Piezoresistive Polymer-Composites Based on Polycarbonate and Polylactic Acid for Deformation Sensing Applications,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 2000379, pp. 1–12, 2020.
- [24] T. Takeda, Y. Shindo, F. Narita, and Y. Mito, “Tensile characterization of carbon nanotube-reinforced polymer composites at cryogenic temperatures: Experiments and multiscale simulations,” *Mater. Trans.*, vol. 50, no. 3, pp. 436–445, 2009.

CAPÍTULO 8. Conclusiones y trabajos futuros.

En este capítulo se recogen las principales conclusiones obtenidas a lo largo del trabajo de investigación de estos 4 años. También se presentan las líneas a seguir y necesidades a cubrir para conocer y poder entender mejor el comportamiento de los materiales piezorresistivos de base polimérica. Para continuar investigando y potenciar las nuevas aplicaciones en base a estas propiedades que permitirán abrir nuevas oportunidades y competencias.

8.1 Conclusiones

Las principales conclusiones obtenidas en esta investigación se resumen a continuación en el mismo orden del avance de las actividades desarrolladas para el alcance del objetivo principal consistente en el desarrollo de nuevos polímeros piezorresistivos formulados por dispersión de cargas conductoras en fase líquida y en fundido, para la obtención de composites piezorresistivos con la capacidad de poder ser transformados mediante los procesos de Fabricación Avanzada.

A lo largo del trabajo de investigación realizado se ha intentado conocer y comprender los factores principales que afectan en la preparación de los composites. La influencia del tipo de matriz, la influencia de las cargas y el proceso de dispersión tanto en las propiedades piezorresistivas del material, como en sus propiedades reológicas de cara a estimar sus posibilidades de poder ser transformados a través de los procesos de transformación convencionales y los nuevos procesos de Fabricación Avanzada.

La variedad de factores que afectan a las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas permiten junto con el amplio abanico de polímeros, cargas, aditivos, tratamientos físicos y químicos disponibles, poder lograr un ajuste de las propiedades sensoras de los materiales piezorresistivos de un modo muy prometedor para la Industria 4.0. Siendo posible no solo ajustar las propiedades sensoras del material al rango objetivo, sino también al método de transformación necesario para su integración para cada aplicación.

- Del análisis del efecto de las distintas matrices y cargas en disolución se concluye:
 - La dispersión líquida de las cargas en el polímero por disolución permite asegurar una mejor dispersión que en el caso de la dispersión en fundido por extrusión. El método de disolución presentó buenas dispersiones de los CNT para todas las matrices, no habiendo diferencias entre fases incluso en los copolímeros como el SEBS. Tampoco se apreciaron diferencias significativas, entre las dispersiones directas (DD) a partir de la nanocarga en polvo y las dispersiones a partir de un concentrado previo (D), lo que favorece su empleo en un entorno industrial al permitir asegurar de un modo más fácil las condiciones de seguridad e higiene en el proceso de dispersión.
 - Como resultado de la dispersión en cualquiera de los procesos de dispersión y transformación, no se han apreciado interacciones químicas entre las matrices aplicadas y las cargas carbonáceas investigadas.
 - En el análisis de la estabilidad térmica de los compuestos elaborados por dispersión en disolución y extrusión, el PLA, el TPU y el SEBS se mantiene

invariable ante la presencia de los CNT, el PC tiende a estabilizarse incrementando su temperatura de inicio de degradación y por el contrario el PVDF reduce ligeramente su temperatura de inicio de degradación.

- Los polímeros con tendencia a cristalizar (PVDF y TPU), ven afectados sus grados de cristalización ante los MWCNT. Actúan como un defecto durante el proceso de cristalización del polímero. Las temperaturas de transición vítrea y las temperaturas de fusión no se ven afectadas. De modo que los polímeros amorfos como el SEBS y el PC no se ven afectados térmicamente por la presencia de las nanocargas.
 - A partir de las matrices seleccionadas se han obtenido nuevos composites con capacidad de conductividad eléctrica para obtener materiales piezorresistivos.
 - Las propiedades eléctricas de los compuestos dependen en gran medida de las propiedades intrínsecas de cada carga, siendo los MWCNT de Nanocyl los que han ofrecido mejores resultados.
 - Las matrices de PVDF y PLA son las que disponen del umbral de percolación más bajo (alrededor de 0.5% en peso), les siguen entorno al 1% el TPU y el PC y el SEBS alrededor del 2% en peso.
 - En cuanto a las propiedades mecánicas, se observa que el contenido de nanotubos hasta un 5% en peso tiene una mayor influencia en los polímeros más rígidos (PVDF, PC y PLA) y menor en los elastómeros (TPU y SEBS).
 - Finalmente, medidas las propiedades electromecánicas, se observa que el comportamiento piezorresistivo obtenido en función del contenido de CNT, ha sido muy similar para las distintas matrices poliméricas y la sensibilidad suele ser mayor cerca del umbral de percolación. Se demuestra así que los compuestos desarrollados se pueden utilizar como sensores para aplicaciones de detección de deformaciones.
 - El tratamiento térmico de los compuestos en base SEBS con los distintos tipos de carga no condujo a modificaciones fisicoquímicas relevantes, disminuyendo incluso el FG a ≈ 1 después del tratamiento durante 72 h a 120 °C.
 - La carga que mejor se mantiene independiente del tratamiento térmico son los MWCNT, lo que demuestra la aplicabilidad de estos materiales para aplicaciones de detección incluso a temperaturas elevadas.
- Realizando composites equivalentes a los anteriores, pero mediante la dispersión en fundido se concluye:
 - En el proceso de extrusión del PC para ambos grados de policarbonato se observó un fuerte incremento de la viscosidad del compound a partir del 2% de MWCNT y una gran fragilidad del material extruido.

- Para el SEBS se aprecia una mejor dispersión en extrusión que en disolución. En la dispersión por disolución ya se comprobó anteriormente dificultades en la dispersión, sin embargo, en el caso de la extrusión del SBS/SEBS el cambio de formulación (con presencia del PP) ha podido permitir una mejor dispersión de la carga.
 - Las propiedades eléctricas reflejan una importante influencia del proceso, siendo mayor el umbral de percolación en el caso de la dispersión por fundido y se acusa aún más dependiendo del índice de fluidez inicial del polímero.
 - Los compounds de PC son procesables por inyección, pero presentan unas propiedades eléctricas inferiores al material obtenido por extrusión. Lo cual denota el importante efecto del proceso sobre las propiedades eléctricas.
 - Las propiedades reológicas registradas a los materiales procesados en disolución y por extrusión debido a su alta sensibilidad permite evaluar el estado de la dispersión, la distribución de las nanocargas, estimar el posterior procesado del material e incluso posibles degradaciones del material ante determinadas condiciones de proceso.
 - Las propiedades mecánicas del PC y el SEBS son algo inferiores en los composites elaborados por extrusión.
 - Las propiedades electromecánicas, al igual que las eléctricas han presentado unos rendimientos funcionales de los composites de CNT/PC muy diferente para cada proceso.
 - Los compounds de policarbonato a rangos de fuerza bajos presentan poca sensibilidad, como en el caso de los ensayos realizados a los films preparados por disolución, sin embargo, en disposiciones de poder soportar fuerzas mayores demuestran una sensibilidad mayor (mayores FG).
 - El comportamiento piezorresistivo de los PC muestran una buena estabilidad lo cual sumado a su capacidad de poder ser transformados por inyección y mantener buenas propiedades piezorresistivas les abre muchas opciones de aplicación en todos los sectores industriales.
- Las principales conclusiones en la obtención de filamentos de PC y SEBS para impresión 3D por FDM han sido:
 - Ambos filamentos son procesables por FDM, pero en el caso del PC requiere un material de soporte como el ABS. En el caso del SBS/SEBS con MWCNT los filamentos se pudieron procesar por impresión 3D con sistema Bowden sin problemas destacables a pesar de su elasticidad hasta el 5% MWCNT.

- Actualmente se dispone en el mercado de muy pocos filamentos conductores para la impresión FDM, por lo que los logros obtenidos en este aspecto es un resultado de alto impacto en el mercado.
- Las propiedades eléctricas de los filamentos y piezas impresas de PC al 5 y 7%, presentan junto a sus buenas propiedades térmicas (en contraste con los PLA del mercado) unos niveles de conductividad de alto interés no solo para la realización de sensores sino también para aplicaciones de disipación de cargas electrostáticas (ESD), apantallamiento de radiaciones electromagnéticas (EMI) e incluso para ciertos contactos eléctricos.
- También se ha podido observar que la conductividad eléctrica alcanzada es en función de las condiciones de impresión y la relación longitud/sección de la pista, por lo que se requiere de un mayor análisis y optimización del material en función de las condiciones del proceso.
- Los materiales impresos por FDM en general presenta peores propiedades mecánicas que el mismo material moldeado por extrusión o inyección. En las piezas impresas disminuyen las propiedades mecánicas debido a su falta de homogeneidad motivada por la alta presencia de porosidad y huecos entre las capas.
- Los valores de FG obtenidos de modo axial $1,1 < FG < 1,75$ para el policarbonato, son del mismo orden tanto en los composites obtenidos por disolución, como en los obtenidos por impresión 3D.
- Las pruebas comparativas realizadas en PLA con Proto-Pasta, presenta unos valores de factor de galga del orden de $10 < FG < 15$.
- Las buenas propiedades piezorresistivas del PLA han permitido poder comprobar el efecto de la dirección de la impresión de las capas en las propiedades piezorresistivas, presentando un mayor FG para la dirección de 45° con un resultado de $17 < FG < 23$.
- Conclusiones alcanzadas con el desarrollo de los demostradores:
 - Demostrador 1: Registro de la huella al caminar. Permitió observar las características de cada material trabajando como sensor y poder comparar la respuesta piezorresistiva de distintas matrices poliméricas ante un mismo esfuerzo mecánico aplicado externo. Siendo la calidad de la respuesta dependiente de la naturaleza del polímero y del porcentaje de carga
 - Demostrador 2: Endoscopio con control de la deformación. Los polímeros termoplásticos también pueden ofrecer al diseño de dispositivos otras funcionalidades como la de sensorización. Los materiales multifuncionales, se pueden integrar mediante tecnologías de impresión.
 - Demostrador 3: Impresión 3D funcional piezorresistiva. Los resultados experimentales concuerdan con los cálculos de simulación, pudiéndose

registrar in situ las deformaciones del material sin la necesidad de añadir otros materiales adicionales. La fabricación por impresión 3D implica una gran ventaja en cuanto a flexibilidad en el diseño de la estructura, la integración y simplifica las labores de interrogación.

8.2 Trabajos futuros de investigación

Los materiales piezorresistivos, aunque se conoce su efecto desde hace 150 años[1] en algunos metales y semiconductores, ha despertado un fuerte interés en los últimos años en países como China, Estados Unidos, Japón y Europa, con un fuerte crecimiento de publicaciones desde 2005 (Figura 8.1).

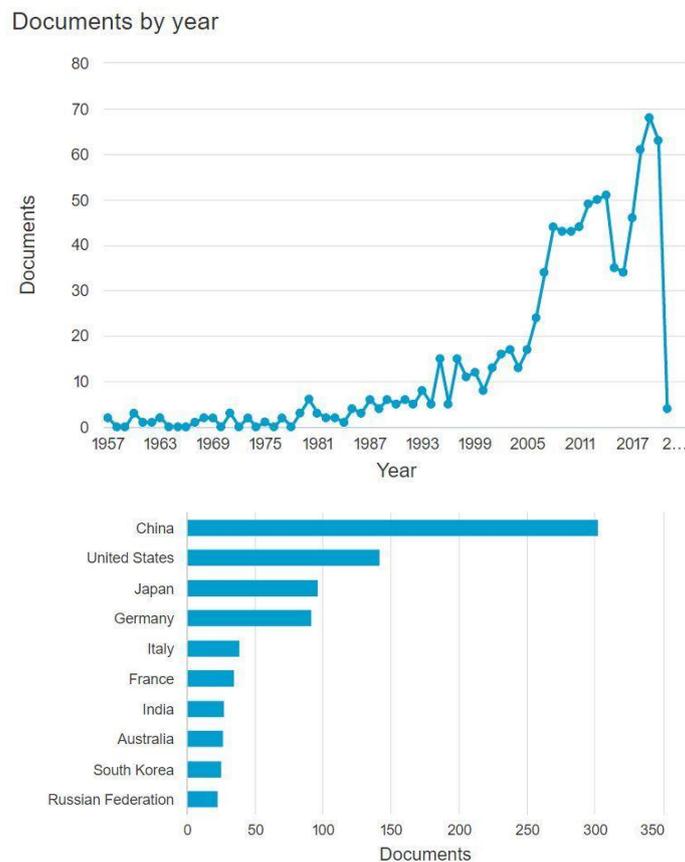


Figura 8.1.- Documentos por año con el término “piezoresistive effect” y países de mayor producción de conocimiento (Scopus).

Este interés está impulsado sobre todo por la necesidad de nuevas funcionalidades que demandan sensores más fácilmente integrables en prácticamente todas las nuevas aplicaciones del mercado orientadas a disponer de más información y un mayor nivel de interconexión[2].

- **INDUSTRIA.** La fabricación ya no girará en torno a la producción a gran escala, sino que se transformará en fabricación más hacia un servicio, en el cual la impresión 3D que permitirá una mayor personalización de forma masiva[3][4].
- **SALUD.** La atención médica se volverá proactiva, en lugar de reactiva, a medida que los dispositivos médicos *wearables* alerten a los pacientes y a los profesionales de la salud de las posibles irregularidades y poder predecir de modo anticipado incidentes potencialmente importantes antes de que tengan mayor impacto.
- **ENERGÍA.** Los sistemas generadores de energía evolucionarán para ajustarse más estrechamente a la oferta y la demanda, en lugar de simplemente proporcionar una oferta una vez que se haya realizado una demanda. Esta evolución permitirá un almacenamiento de energía más económico y una red eléctrica más estable[5].
- **AUTOMOCIÓN.** Los vehículos autónomos y la comunicación de vehículo a vehículo se implantarán más pronto que tarde, haciendo que el transporte sea más eficiente y seguro[6]. Posiblemente muy apoyado por las compañías de seguros que podrán ofrecer mejores primas a aquellos vehículos con la capacidad de operar en modo de conducción autónoma o con piloto automático.

Los actuales mercados están orientados y condicionados por los siguientes vectores tecnológicos:

- La evolución de internet de las cosas (IoT) y las tecnologías de la logística en los mercados. La gestión de la información y las nuevas tecnologías de la comunicación en base a 5G.
- Las nuevas tecnologías de Fabricación Avanzada como las tecnologías de fabricación aditivas[7] y Big Data, realidad virtual, entre otras muchas[2][3].
- El desarrollo de nuevos modos de transporte más sostenibles[8], inteligente, autónomo, compartido y conectado[6].
- La nueva robótica táctil, colaborativa y bioinspirada[9][10].
- La evolución de la electrónica convencional orientada hacia dos objetivos principales[11]:
 - o Una electrónica a escala cuántica más rápida, de mayor capacidad de procesado y menor consumo.
 - o Una electrónica más portable, ligera, flexible, estirable y más fácilmente integrable en la fabricación de los dispositivos a través de las tecnologías de impresión aditiva.

Estos nuevos retos requieren nuevos materiales avanzados con propiedades adecuadas a los nuevos objetivos y adaptados a las nuevas tecnologías de procesado e integración.

En este nuevo marco la evolución de los polímeros camina hacia[12][13]:

- Un origen más sostenible, biobasado o reciclado.
- El alcance de nuevas funcionalidades eléctricas, magnéticas, térmicas y ópticas.
- Una solución final definida desde el diseño. Por orden de interés actual, reciclable, compostable y/o degradable en condiciones determinadas. Esta última comienza a perder fuerza ante la reflexión tan a fondo que se está realizando en el entorno europeo de Green Deal.

En este marco de actuaciones orquestadas por grandes multinacionales y administraciones [14] los materiales piezorresistivos son una pieza importante dadas sus características como materiales orgánicos conductores eléctricos y su funcionalidad como sensores. Por lo que encajan perfectamente en la hoja de ruta de prácticamente de todos los programas de I+D y estrategias de investigación[15].

Siendo necesario un especial esfuerzo en las siguientes principales líneas de investigación dentro de los materiales piezorresistivos:

- Avanzar en el desarrollo de nuevos materiales piezorresistivos, en un amplio rango de posibilidades de aplicación en deformación y fuerzas.
- Combinar el efecto piezorresistivo con otros efectos físicos para incrementar la sensibilidad del material. La combinación del efecto piezorresistivo con la optoelectrónica permite alcanzar niveles de FG de 58000 en materiales como el carburo de silicio SiC[16] o mediante el tratamiento láser de la superficie[17].
- Garantizar la aplicación de estos materiales analizando el efecto de la fluencia de los polímeros y el efecto de su degradabilidad en las propiedades piezorresistivas. Es importante situar el rango de empleo de las propiedades piezorresistivas en el intervalo elástico de cada material, pero resulta también crucial analizar los efectos de fluencia de las matrices y sus dependencias con la temperatura, la humedad y el envejecimiento.
- Polímeros procesables por tecnologías de impresión aditiva y nuevas tecnologías de transformación como “*In Mold Electronics*” (IME)[18], u otras nuevas tecnologías de impresión híbridas en desarrollo que permitan la disponibilidad de materiales con funcionalidades eléctricas sobre superficies poliméricas 3D.
- Industrializar los procesos de fabricación, integración e interrogación de los sensores piezorresistivos.

Las aplicaciones hacia donde se orientan los trabajos en polímeros piezorresistivos en los últimos 5 años son en campos como:

- Sensores táctiles.

Muchos esfuerzos se están centrado en la integración de estos sensores en la robótica biomédica para la percepción táctil y para el desarrollo de la llamada “*electronic skin*” o piel electrónica (e-skin)[1][19], su funcionalidad para agarrar [20] y su uso en exoesqueletos y miembros artificiales[21]. Sin embargo, en el campo de los sensores táctiles avanzados para robótica, los materiales piezorresistivos han estado en constante competencia con los materiales piezoeléctricos desde los años 80[22].

Se han realizado ya investigaciones para lograr galgas extensiométricas impresas en materia de base polimérica con materiales de carbono o plata[23], con los objetivos de lograr una mayor integración, ligereza, precisión y reducir los costes de fabricación; sin embargo, aún se requiere un importante esfuerzo para la mejora de la linealidad y evitar la posible histéresis debido a los problemas derivados de su adherencia con el tipo de material base, calidad de la impresión (alta variabilidad en el control del proceso de impresión) y problemas de estabilidad ante la temperatura y humedad ambiente[24].

- Dispositivos wearables.

La electrónica moderna ha alcanzado un nivel de integración que ha hecho posible incluir nuevas capacidades en los objetos más cotidianos (ropa, complementos, ...). La industria textil puede también aprovechar el potencial de la electrónica digital y los procesos de fabricación aditiva para la incorporación de sensores, actuadores y otros componentes como leds[25].

Tanto la industria como la investigación científica están impulsando este tipo de dispositivos, comúnmente llamados wearables los cuales generalmente se emplean para recopilar información sobre el usuario y los datos suelen estar relacionados con alguna actividad en particular o algunos parámetros fisiológicos. El objetivo principal suele ser lograr realizar las medidas de forma discreta pero fiable.

La precisión y la fiabilidad de la medición juegan un papel importante, especialmente en aplicaciones de salud y deportes profesionales, donde los dispositivos portátiles tienen como objetivo sustituir o al menos actuar al aire libre como los aparatos de alta calidad de laboratorio y hospital[26].

Los campos de actuación de estos dispositivos (Figura 8.2), van desde la salud, el deporte, el ocio, aplicaciones militares, equipos de seguridad y protección en el trabajo y servicios especiales (policías, bomberos, entre otros profesionales).

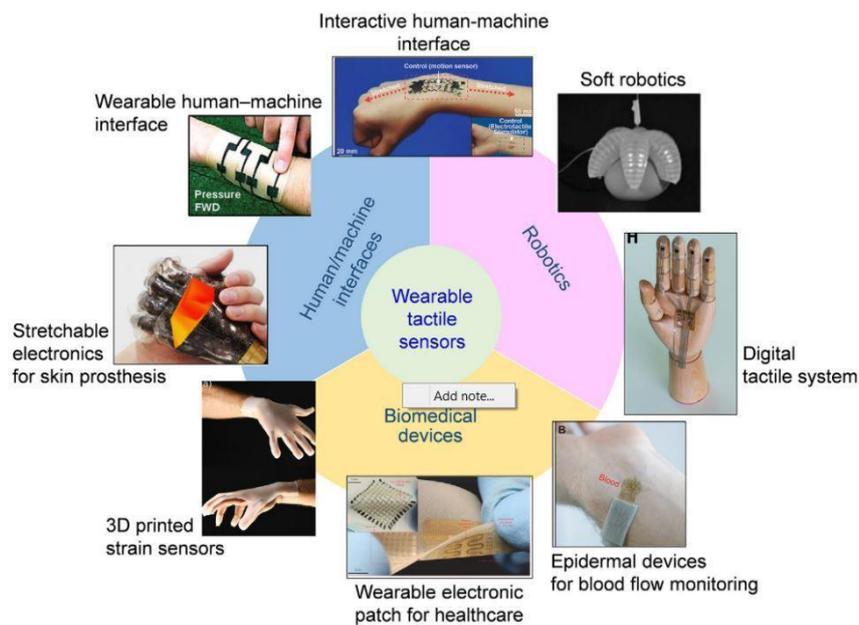


Figura 8.2.- Diagrama de sensores táctiles portátiles y sus principales aplicaciones[27].

Así como en la robótica la superficie de aplicación suele ser materiales más o menos rígidos en el caso de los wearables el substrato suele ser la piel humano o material textil lo que dificulta su aplicación al ser soportes más complejos[27].

Parámetros como la presión sanguínea es uno de los más investigados a través de los materiales piezorresistivos[26], interfaz interactiva hombre-máquina, interfaces hombre-máquina portátiles, electrónica extensible para prótesis de piel, sensores de deformación impresos en 3D, parche electrónico portátil para la atención sanitaria, dispositivos epidérmicos para monitorizar el flujo sanguíneo y sistemas táctiles digitales entre otros.

Algunas direcciones prometedoras para la investigación futura de los sensores táctiles y dispositivos wearables son[27]:

1. Se requieren métodos de fabricación fáciles, rentables y de gran superficie, como las tecnologías de impresión aditivas, para lograr una integración y fabricación de bajo coste, pero con alto rendimiento mecánico y eléctrico.
2. Se desean características especiales como la autoreparación, la biocompatibilidad y la biodegradabilidad en aplicaciones de monitorización fisiológica, especialmente para dispositivos biomédicos. Sistemas autónomos con capacidad de autoalimentación y bajo consumo de energía. La transparencia presenta otra nueva oportunidad para aplicaciones portátiles y de seguridad con una apariencia casi invisible[28]. La transpirabilidad de los materiales es necesaria para la comodidad de los usuarios, permitiendo que el calor y la humedad se puedan extraer al otro lado de la piel.

3. Al disponer de una posible combinación de varias propiedades combinadas en una misma aplicación, hace que el sistema de detección portátil requiera de la integración de múltiples componentes como sensores y un circuito eléctrico para el acondicionamiento y procesamiento de datos.
4. La funcionalidad de los sensores puede aumentarse más allá de la propiedad táctil con la integración de sensores químicos y biológicos relevantes para el estado de la salud.
5. La retroalimentación háptica y la capacidad de detección táctil se pueden integrar en los sistemas de realidad virtual y realidad aumentada, para obtener unas experiencias más cercanas a la realidad. La adición de retroalimentación háptica ayuda a los usuarios a sentir las fuerzas, superficies y texturas cuando interactúan con el entorno simulado, proporcionando así un mayor grado de inmersión en lo observado.
6. La investigación adicional del software de procesamiento es otra frontera de investigación. Se puede aplicar para la manipulación robótica inteligente, para ayudar al robot a aprender del entorno impredecible a través de su experiencia y dar respuesta de forma independiente sin intervención manual.

Aunque se han realizado grandes avances en los dispositivos y sensores wearables, todavía quedan muchos desafíos por abordar[29].

1. En primer lugar, la selección de materiales es amplia y compleja. Los polímeros conductores tienen una conductividad eléctrica más baja y son difíciles de procesar. Siendo una prioridad actual, investigar el cómo minimizar las debilidades del material y diseñar redes de conductividad fuertes y estables.
2. En segundo lugar, es difícil lograr una alta capacidad de estiramiento, una alta sensibilidad y linealidad simultáneamente. La alta capacidad de estiramiento requiere una morfología estable y reversible bajo una gran tensión, una alta sensibilidad requiere un cambio de estructura considerable y la linealidad requiere de una morfología homogénea durante el estiramiento. Estos requisitos son muy difíciles de alcanzar de modo simultáneo, lo que hace muy difícil poder alcanzar sensores de deformación con alta capacidad de estiramiento, alta sensibilidad y linealidad.
3. En tercer lugar, se deben considerar la escalabilidad y los costes de fabricación y comercialización. Para lograr la producción en masa, es preferible orientar los materiales hacia procesos automatizables como son las tecnologías de impresión. El diseño de componentes electrónicos para impresión puede ayudar a automatizar el proceso de fabricación, disminuyendo así los costes.
4. Otro desafío importante es reunir en un mismo dispositivo el sensor, con unidades de alimentación, acondicionamiento de señales, comunicación y

gestión de datos en un sistema completo, robusto y durable. Lo cual requiere de equipos multidisciplinares para abordar este problema.

5. Se requiere más investigación en cooperación de investigadores en ciencia de materiales, nanotecnología, microelectrónica y empresas industriales que apuesten por estos nuevos desafíos.

Se prevé que la madurez de todas estas tecnologías y su buen uso tendrá el potencial de alterar el panorama tecnológico y social a escala global, en pro de una mejor calidad de la vida humana en general.

8.3 Referencias

- [1] A. S. Fiorillo, C. D. Critello, and A. S. Pullano, “Theory, technology and applications of piezoresistive sensors: A review,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 281, pp. 156–175, 2018.
- [2] C. Ajluni, “Key Technologies Needed to Advance Mission-Critical IoT,” *Tech Briefs*, pp. 1–10, 2018.
- [3] Paula Queipo - Fundación PRODINTEC, “Additive Manufacturing Roadmap: vision, challenges and actions,” 2018.
- [4] U. M. Dilberoglu, B. Gharehpapagh, U. Yaman, and M. Dolen, “The Role of Additive Manufacturing in the Era of Industry 4.0,” *Procedia Manuf.*, vol. 11, no. June, pp. 545–554, 2017.
- [5] Consejo Vasco de Ciencia, “Bases Estratégicas y Económicas del Plan de Ciencia, Tecnología e Innovación - PCTI Euskadi 2030,” 2019.
- [6] F. Kuhnert, C. Stürmer, and A. Koster, “Five trends transforming the Automotive Industry,” *Pwc*, p. 36, 2018.
- [7] Sculpteo, “The state of 3D printing 2020,” p. 23, 2020.
- [8] Plataforma Tecnológica Ferroviaria Española, “Materiales Avanzados para el sector Ferroviario,” p. 368, 2020.
- [9] X. Lü *et al.*, “Ultra-sensitive flexible tactile sensor based on graphene film,” *Micromachines*, vol. 10, no. 11, pp. 1–13, 2019.
- [10] M. M. A. López Lahoz, Andrés, “Sensores táctiles para aplicaciones robóticas de manipulación,” *Trab. FIN MÁSTER EN AUTOMÁTICA E INFORMÁTICA Ind.*, vol. Universida, 2016.
- [11] “World Trade Report 2018,” *World Trade Rep. 2008*, vol. 00, no. October, 2018.
- [12] P. Mengal, “Bioeconomy at a glance,” *BBI UE*, no. November. Industries, Bio-based Consortium, 2020.
- [13] BRTA and NEIKER, “Webinar:Bioeconomy at a glance,” *BRTA, NEIKER*, no. November. 2020.
- [14] C. Patermann, “Desarrollo de la bioeconomía en alemania, ayer, hoy y mañana,”

- Mediterráneo Económico*, vol. 31, pp. 55–62, 2018.
- [15] G. Vasco, “PCTI Euskadi 2030. Líneas Estratégicas y Económicas Básicas,” 2019.
- [16] T. Nguyen *et al.*, “Giant piezoresistive effect by optoelectronic coupling in a heterojunction,” *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, 2019.
- [17] A. Caradonna, C. Badini, E. Padovano, A. Veca, E. De Meo, and M. Pietroluongo, “Laser treatments for improving electrical conductivity and piezoresistive behavior of polymer-carbon nanofiller composites,” *Micromachines*, vol. 10, no. 1, 2019.
- [18] J. M. P. Yao Gong, Kyoung Je Cha, “Deformation characteristics and resistance distribution in thermoforming of printed electrical circuits for in-mold electronics application,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 108, pp. 749–758, 2020.
- [19] C. Liu *et al.*, “3D printing technologies for flexible tactile sensors toward wearable electronics and electronic skin,” *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 6, pp. 1–31, 2018.
- [20] J. Shintake, V. Cacucciolo, D. Floreano, and H. Shea, “Soft Robotic Grippers,” *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 29, 2018.
- [21] S. L.-M. Bruna F. Goncalves, Pedro Costa, Juliana Oliveira, Sylvie Ribeiro, Vitor Correia, Gabriela Botelho, “Green solvent approach for printable large deformation thermoplastic elastomer based piezoresistive sensors and their suitability for biomedical applications,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 54, no. 20, pp. 2092–2103, 2016.
- [22] A. Drimus, G. Kootstra, A. Bilberg, and D. Kragic, “Design of a flexible tactile sensor for classification of rigid and deformable objects,” *Rob. Auton. Syst.*, vol. 62, no. 1, pp. 3–15, 2014.
- [23] Y. Zhang, N. Anderson, S. Bland, S. Nutt, G. Jursich, and S. Joshi, “All-printed strain sensors: Building blocks of the aircraft structural health monitoring system,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 253, pp. 165–172, 2017.
- [24] M. Liu, Q. Zhang, Y. Shao, C. Liu, and Y. Zhao, “Research of a novel 3D printed strain gauge type force sensor,” *Micromachines*, vol. 10, no. 1, 2018.
- [25] N. Grimmelsmann, Y. Martens, P. Schäl, H. Meissner, and A. Ehrmann, “Mechanical and Electrical Contacting of Electronic Components on Textiles by 3D Printing,” *Procedia Technol.*, vol. 26, pp. 66–71, 2016.
- [26] D. Giovanelli and E. Farella, “Force Sensing Resistor and Evaluation of Technology for Wearable Body Pressure Sensing,” *J. Sensors*, 2016.
- [27] T. Yang, D. Xie, Z. Li, and H. Zhu, “Recent advances in wearable tactile sensors: Materials, sensing mechanisms, and device performance,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 115, pp. 1–37, 2017.
- [28] Y. Shi *et al.*, “Synthesis and applications of silver nanowires for transparent conductive films,” *Micromachines*, vol. 10, no. 5, 2019.

- [29] Y. Lu, M. Chandra, Z. Guo, J. Jeon, and E. K. Wujcik, “Biosensors and Bioelectronics Recent developments in bio-monitoring via advanced polymer nanocomposite-based wearable strain sensors,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 123, no. June 2018, pp. 167–177, 2019.

