

Trabajo Fin de Grado

Grado en Química

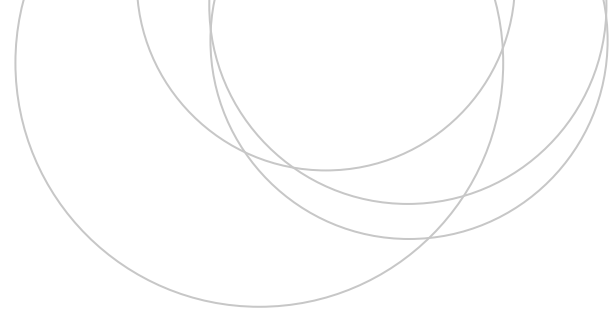
Nuevos nanocomposites poliméricos para impresión 3D de sensores conductores/piezorresistivos

Autor:

Igor Isusi Martínez

Director:

Jose Luis Vilas Vilela



TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN QUÍMICA

NUEVOS NANOCOMPOSITES POLIMÉRICOS PARA IMPRESIÓN 3D DE SENSORES CONDUCTORES/PIEZORRESISTIVOS

MEMORIA PRESENTADA POR Igor Isusi Martínez

FECHA DE MATRICULACIÓN Y DEFENSA: Junio y Julio 2018

DIRECTOR/A: Jose Luis Vilas Vilela

DEPARTAMENTO: Química Física



ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
2. DESARROLLO	9
2.1. FUNDAMENTO EXPERIMENTAL	9
2.1.1. Materiales	9
2.1.2. Técnicas experimentales	11
2.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS	15
2.2.1. Caracterización de la resina comercial	15
2.2.1.1. Solubilidad	15
2.2.1.2. Cromatografía en capa fina (CCF).....	16
2.2.1.3. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis).....	17
2.2.1.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	18
2.2.1.5. TGA-FTIR	19
2.2.1.6. FTIR	21
2.2.1.7. Curado.....	22
2.2.2. Preparación de las muestras	25
2.2.2.1. Preparación de las muestras.....	25
2.2.2.2. Estudios de la dispersión	26



2.2.3. Caracterización de las muestras	28
2.2.3.1. Caracterización morfológica	28
2.2.3.2. Análisis termogravimétrico (TGA).....	29
2.2.3.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	31
2.2.3.4. Análisis dinámico mecánico térmico (DMTA).....	33
2.2.3.5. Curvas I-V (intensidad-voltaje)	36
3. CONCLUSIONES	39
4. BIBLIOGRAFÍA	39



1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La necesidad de incluir las nuevas tecnologías y el internet en prácticamente todos los sectores relacionados con la actividad humana aumenta a medida que aumenta la capacidad del ser humano de generar y desarrollar avances que hace unos años eran impensables. Como no puede ser de otra manera, el sector de la ciencia también requiere de nuevos métodos y desarrollos para progresar, y actualmente vivimos en una era de importantes avances en ciencia y tecnología, donde las industrias y la propia ciencia interactúan cada vez más. Esta relación se ejemplifica en el uso innovador de materiales inteligentes, que incluye el conocimiento de física, química, ciencia de los materiales, nanotecnología y bioquímica, así como ingeniería eléctrica y mecánica; y en el desarrollo de dichos materiales inteligentes y funcionales.¹ Estos materiales inteligentes son la llave para obtener los dispositivos y sistemas más autónomos e inteligentes que tanto se van a emplear en los próximos años. El avance de la tecnología y de los dispositivos están impulsando la introducción de estos objetos inteligentes, que se espera que puedan ejecutar aplicaciones específicas, y comunicarse con otros objetos o usuarios humanos.

Aunque no existe una definición universalmente aceptada de qué son los materiales inteligentes, una de las que más se acerca a la realidad, según muchos expertos, es que son materiales capaces de detectar algún estímulo del entorno y generar una respuesta útil a partir de dicho estímulo. No obstante, esta definición también podría emplearse para los materiales de detección convencionales, por lo que puede ser más útil considerar la respuesta que da el material en lugar del propio material. Así, se puede considerar un material inteligente a aquel que proporciona un medio para lograr una respuesta “inteligente” activa en un producto que de otro modo no la tendría y que tienen el potencial de presentar capacidades y funcionalidades mejoradas²

Además, los materiales inteligentes están directamente relacionados con el concepto “Internet de las cosas” (IoT, *Internet Of Things* en inglés), que se refiere a la interconexión digital de los objetos con internet. El IoT extiende las interacciones



existentes entre humanos y aplicaciones a una nueva dimensión de comunicación. Por ello se espera que IoT se aplique en numerosos campos de aplicaciones, como fabricación, logística, sector de servicios, agricultura, reciclaje, gestión ambiental, hogares inteligentes etc. Esta revolución tecnológica agrega una nueva dimensión a Internet que brinda la ya comentada conectividad a los objetos.³

El área de investigación de materiales inteligentes es un campo multidisciplinar que explora el desarrollo y la implementación de materiales novedosos con una mayor funcionalidad, como por ejemplo la autolimpieza, materiales de autocuración o autosanado (en el campo de la medicina), materiales fotomecánicos, materiales con memoria de forma, materiales piezoeléctricos y piezorresistivos, etc. Los materiales inteligentes, pueden, por ejemplo, convertir la energía mecánica en energía eléctrica y viceversa, estas propiedades hacen que estos materiales puedan emplearse como sensores, ya que permiten una alta funcionalidad en estructuras simplificadas. Los materiales pueden reaccionar variando su geometría, su resistencia eléctrica, etc. Esta capacidad de variar sus propiedades es lo que diferencia los materiales inteligentes activos, de los pasivos.⁴ Por ello hay una gran variedad de sensores y materiales inteligentes. Dentro de estos tipos de materiales inteligentes activos se pueden destacar:

- Materiales con memoria de forma, que son materiales capaces de variar su forma original y de recuperarla en función de los cambios de temperatura que experimenten.
- Sensores piezoeléctricos, que se caracterizan por la transducción electromecánica de forma reversible, es decir, la capacidad de generar una señal eléctrica aplicando una fuerza mecánica y viceversa, por lo que estos transductores se emplean como sensores de tensión y fuerza, dispositivos acústicos, etc.
- Materiales electrostrictivos, que presentan el efecto de electrostricción, el cual implica un cambio de las dimensiones cuando se aplica un campo eléctrico.
- Los materiales magnetostrictivos pueden responder a campos magnéticos como los piezoeléctricos responden a un campo eléctrico.⁵
- Los materiales piezorresistivos también presentan un interés creciente tanto en la



investigación como en la industria, cuyo efecto (piezorresistividad) explica la variación de resistencia eléctrica de un material como consecuencia de la aplicación de un esfuerzo mecánico. Este cambio de resistencia es, generalmente, causado por el estiramiento o compresión que afecta a la movilidad de los electrones. Estos dispositivos suelen emplearse en sistemas de medida de presión.⁶

La impresión (2D y 3D) de estos materiales inteligentes está teniendo un gran impacto en el campo de la ciencia como demuestra el creciente número de proyectos de investigación y uso de materiales impresos en un gran número de áreas de aplicación, así como el aumento de los artículos publicados al respecto.⁷ Un ejemplo de estos materiales son las películas delgadas bidimensionales (2D) de nanotubos de carbono (CNT, *Carbone NanoTubes*) con excelentes propiedades eléctricas y mecánicas para materiales electrónicos.⁸ El proceso de impresión implica a dos componentes principales, los materiales y las técnicas de impresión. Las dos técnicas principales para la impresión son la impresión por contacto y la impresión de no-contacto. La impresión por contacto se caracteriza porque la estructura de la superficie de impresión está en contacto con el sustrato como ocurre, por ejemplo, en la flexografía o impresión por huecograbado. Por otra parte, en la impresión de no-contacto se emplea una boquilla para imprimir la tinta mientras se mueve el soporte con el sustrato con un patrón prediseñado, las más empleadas son la impresión por chorro de tinta y la inyección, cuyo funcionamiento se muestra en la Figura 1. Además, la impresión de no-contacto presenta algunas ventajas respecto a la de contacto, como una mejor reproducibilidad y una producción de menor coste, lo que la convierte en una técnica más adecuada para la impresión de materiales inteligentes.

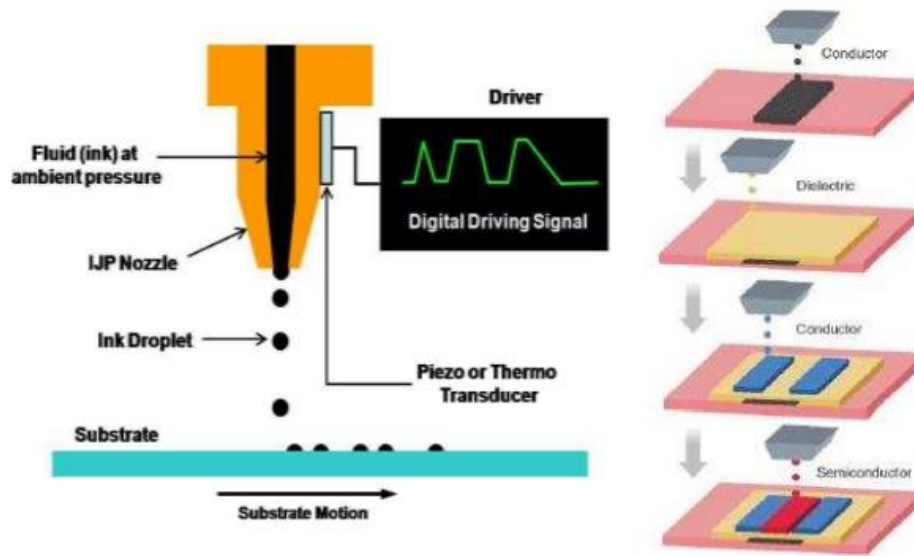


Figura 1. Técnica de impresión por inyección de tinta

También es fundamental promover la sostenibilidad de los materiales inteligentes y fomentar el desarrollo y aplicación de principios de ingeniería y química sostenibles para la producción, aplicaciones y reciclaje de estos. Cabe destacar el valor añadido que les aporta a estos materiales el empleo de estos principios respetuosos con el medio ambiente. Pero esta no es la única ventaja que ofrece la impresión de materiales inteligentes respecto a otros métodos de producción a gran escala, ya que la alta velocidad y producción de bajo costo, la capacidad de diseño, la compatibilidad con procesos realizados a temperatura ambiente, y la adecuación a grandes áreas y a una gran variedad de sustratos son otras de las ventajas reseñables de esta técnica.

En el campo de la química, el sector más relacionado con estas técnicas y estos materiales es la química de polímeros. Los polímeros son materiales de origen tanto natural como sintético, constituidos por macromoléculas, que son moléculas de alto peso molecular formadas por repetidas uniones mediante enlaces covalentes de moléculas más pequeñas denominadas monómeros. El proceso por el cual los monómeros se transforman en macromoléculas es la polimerización. Hay distintos tipos de polimerización, entre las que destacan la polimerización por policondensación o por etapas, en las que uno o varios monómeros bifuncionales reaccionan dando lugar a un nuevo grupo funcional y, de forma general, a la



eliminación de una pequeña molécula. Por otro lado, está la polimerización por adición, en la que el punto de enlace es un doble o triple enlace existente en el monómero. Este doble o triple enlace es activado (etapa de iniciación) mediante un iniciador, luz o temperatura, y una vez activado es capaz de adicionar una molécula de monómero y así sucesivamente. La macromolécula seguirá creciendo (etapa de propagación) hasta que el centro activo sea desactivado por una reacción de terminación o transferencia (etapa de terminación), proceso que resume la Figura 2. Dentro de la polimerización por adición destacan la polimerización iónica (aniónica y catiónica), en la que la ruptura del doble enlace es heterolítica, y la polimerización radical, en la que la ruptura es homolítica y la polimerización tiene lugar por las sucesivas adiciones de moléculas de monómero a cadenas cuyo centro activo es un radical libre. Para llevar a cabo la reacción de iniciación hay varios métodos como la iniciación por descomposición térmica de un iniciador, iniciación redox e iniciación fotoquímica (fotopolimerización) en la que la radiación UV y visible (λ entre 800 y 200 nm) se utiliza para producir radicales. Este último tipo de iniciación suele requerir la presencia de iniciadores fotoquímicos (fotoiniciadores) como benzoina, bencilo, etc. que tienen la ventaja de que actúan por la acción de la radiación y no del calor, por lo que darán lugar a radicales de naturaleza diferente a los que se obtienen mediante iniciación térmica. El poco poder de penetración de la radiación hace que el uso industrial de este método esté limitado al curado de resinas. Este curado se obtiene mediante reticulación entre cadenas de polímeros con objeto de obtener materiales poliméricos.

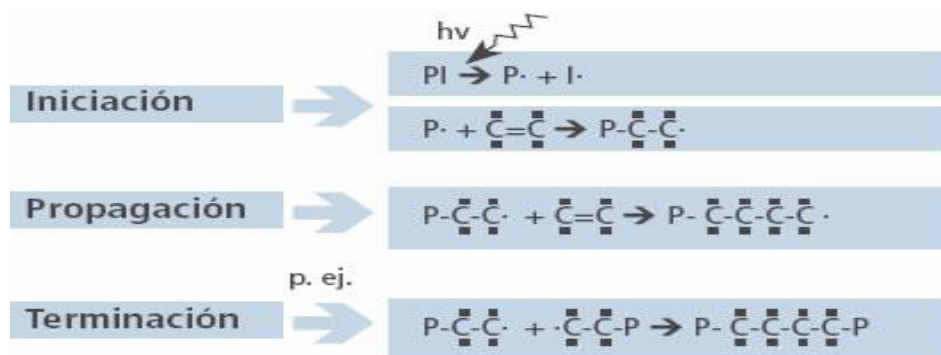
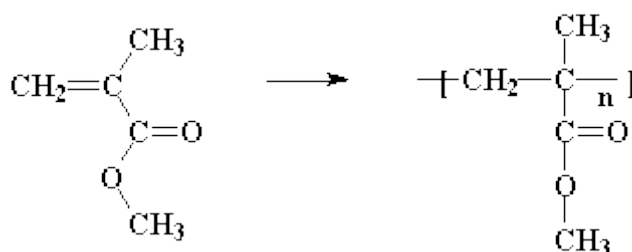
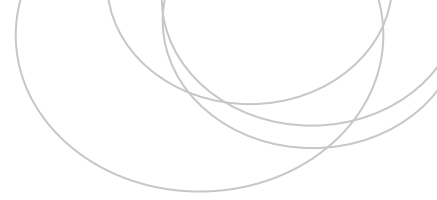


Figura 2. Esquema de la fotopolimerización. (PI=fotoiniciador)

Desde el punto de la aplicabilidad, es decir, de su actuación como materiales, los polímeros se utilizan en la mayoría de casos como mezclas con otros componentes, formando lo que se conoce como materiales compuestos o composites. En términos generales, se define un composite como el material obtenido a partir de la combinación de dos o más materiales para obtener un sistema multifase con diferentes propiedades físicas que los materiales de partida, pero en el cual sus constituyentes mantienen su identidad. El componente macromolecular del composite constituye la matriz, cuyas propiedades determinarán, en buena medida, las propiedades del material y, por tanto, sus aplicaciones. Algunas de las matrices más empleadas en los últimos tiempos son las resinas epoxi y acrílicas, cuyos componentes principales son un compuesto de bajo peso molecular que recibe el nombre de monómero, una sustancia de alto peso molecular, multifuncional y capaz de formar redes altamente reticuladas y dar lugar a piezas rígidas llamada oligómero, y el fotoiniciador, que es el que se descompondrá para dar lugar a la etapa de iniciación de la reacción de polimerización, reacción que se muestra esquemáticamente en la Reacción 1.



Reacción 1. Ejemplo de un grupo (meta)acrilato polimerizando



Otros componentes de los composites son los refuerzos, constituidos por diferentes tipos de fibras (vidrio, carbono...) y que son los responsables de las propiedades mecánicas. Los materiales de refuerzo pueden ser naturales (de origen vegetal como el algodón o de origen mineral como el amianto) o sintéticas, que son las más utilizadas, y se dividen en dos tipos (mineral, como el vidrio o el carbono u orgánico como el poliéster o la aramida). Además de la matriz y los refuerzos, a los composites se les pueden añadir cargas o aditivos con el fin de modificar o dotar de ciertas propiedades a dicho composite. Son productos que se incorporan al composite polímero-fibra para, por ejemplo, reducir su precio, darle color al material, evitar su contracción, etc.

Los composites más comunes y utilizados son los plásticos reforzados, que están constituidos por una matriz orgánica (termoplástica o termoestable) y reforzados por fibras sumergidas en la matriz. Estas fibras pueden estar repartidas de modo uniforme o no, y dispersas al azar, alineadas, o apiladas en capas de tejido o tejidas.

En la última década, se han dado pasos significativos en el campo de la nanotecnología que han dado lugar a nuevos materiales con características sorprendentes. Los nanomateriales nos permiten, en algunos casos, acceder a propiedades macroscópicas mejoradas en escala nano, que en el caso que nos corresponde se referiría a los nanocomposites o nanocompuestos. Los nanocompuestos son compuestos en los que al menos una de las fases muestra dimensiones nanométricas ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).⁹ Entre los nanomateriales descubiertos, los nanotubos de carbono (CNT) son unos de los que más interés han atraído entre los investigadores, debido a sus buenas propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Los CNT consisten en una o más hojas de grafeno enrolladas en cilindros huecos como indica la Figura 3. El número de hojas y su dirección determinan las propiedades de los CNT.

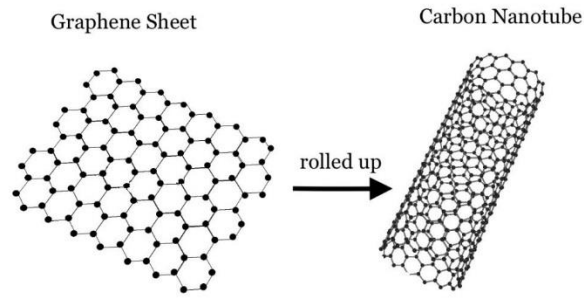


Figura 3. Estructura de los CNT antes y después de enrollarse

Los CNT pueden ser de dos tipos; de paredes simples (SWCNTs, *single-walled carbon nanotubes*), que están compuestos de una sola capa de grafeno con un diámetro típico de entre 0,4 y 4 nm, y de paredes múltiples (MWCNTs, *multi-walled carbon nanotubes*), compuestos de múltiples capas concéntricas de grafeno y con diámetros que pueden variar en el orden de las decenas de nanómetros, cuyas estructuras se representan en la Figura 4. Los SWCNTs pueden enrollarse de múltiples maneras, lo que hace que puedan tener propiedades semiconductoras o metálicas, mientras que los MWCNTs presentan propiedades metálicas debido a la dirección en la que se enrollan.¹⁰

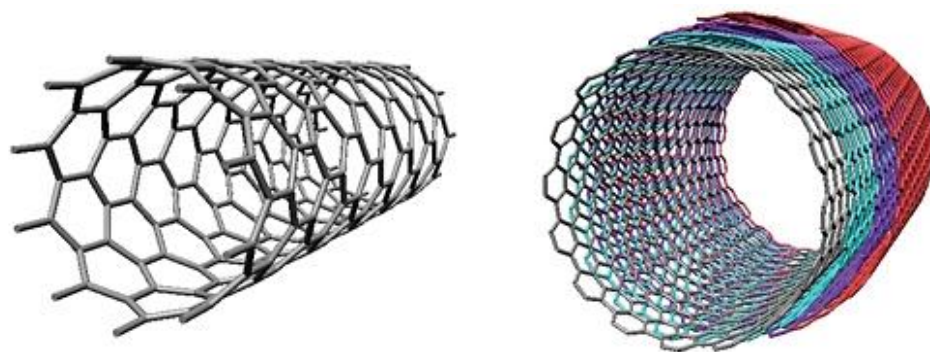


Figura 4. A la izquierda la estructura de SWCNT y a la derecha la de MWCNT

Los nanotubos de carbono tienen unas características muy especiales que les hacen ser materiales de refuerzo muy utilizados en nanocompuestos. Así, su particular estructura atómica, y una relación de aspecto muy alta (longitud del orden de los



micrómetros y diámetro del orden de los nanómetros) se encuentran entre esas características. Estas propiedades han permitido numerosos estudios acerca del comportamiento de los polímeros a los que se les adicionan CNTs, y cómo afectan éstos a las propiedades de dicho material. Uno de los principales problemas que presenta el uso de las nanopartículas es la formación de aglomerados o agrupaciones de éstos dentro del nanocompuesto provocando una mala dispersión en el material. Por ello, el método de dispersión de las nanopartículas en las resinas, en general, y de los CNTs, en particular, es uno de los pasos más importantes a contemplar a la hora de preparar un nanocomposite.¹¹

El objetivo de este trabajo de fin de grado es la caracterización de una resina acrílica comercial empleada como matriz en la preparación de nanocomposites de nanotubos de carbono, así como el estudio de las propiedades de dichos materiales compuestos.

2. DESARROLLO

2.1. FUNDAMENTO EXPERIMENTAL

2.1.1. Materiales

Los principales materiales que se han empleado en la realización de este Trabajo de Fin de Grado han sido los nanotubos de carbono (CNT) y la resina comercial fotoactiva denominada SPOT-E. Esta resina, de color rojo, suministrada por la empresa *Sonnaya Ulitka S.L.* (Barcelona), se ha caracterizado a lo largo del trabajo y se ha empleado para obtener los nanocomposites con los nanotubos de carbono. Pertenece a la familia de los acrilatos y sus componentes principales, de acuerdo con la hoja de seguridad de la resina, se recogen en la Tabla 1:¹²



Componente	%Peso aproximado
Acrilatos alifáticos	8-25
Acrilatos Uretanos alifáticos	8-25
Acrilatos aromáticos	10-40
Acrilatos alifáticos	40

Tabla 1. Componentes principales de la resina según su hoja de seguridad

Como se puede comprobar, la información no permite conocer con exactitud la composición de la resina, así como las estructuras exactas de sus componentes. Como ya se ha comentado en la introducción, la resina incluye, fundamentalmente, iniciador, monómero, que en este caso es acrílico, y oligómero, acrilato uretano, además de otros posibles aditivos que no se especifican en la hoja de seguridad.

Los nanotubos de carbono empleados fueron los pertenecientes a la serie NC7000™, nanotubos finos de pared múltiple (MWCNT) y producidos por el proceso de deposición química de vapor (CVD). Estos fueron suministrados por la empresa Nanocyl, de cuya ficha de datos¹³ se pueden destacar las siguientes propiedades:

Propiedades	Unidades	Valor
Diámetro promedio	10 ⁻⁹ m (nm)	9.5
Longitud promedio	µm	1.5
Pureza del carbono	%	90
Óxidos de metales de transición	%	< 1%
Área superficial	m ² /g	250-300
Resistividad de volumen	Ω.cm	10 ⁻⁴

Tabla 2. Propiedades de los NC7000™.

Los nanotubos NC7000™ son materiales en forma de tubo como se puede apreciar en la Figura 5, compuestos exclusivamente de átomos de carbono, con diámetro nanométrico y longitud micrométrica. Por acción de las fuerzas de Van der Waals, los nanotubos de carbono NC7000™ tienden a agruparse en forma de aglomerados, lo que dificultará su uso en el laboratorio.

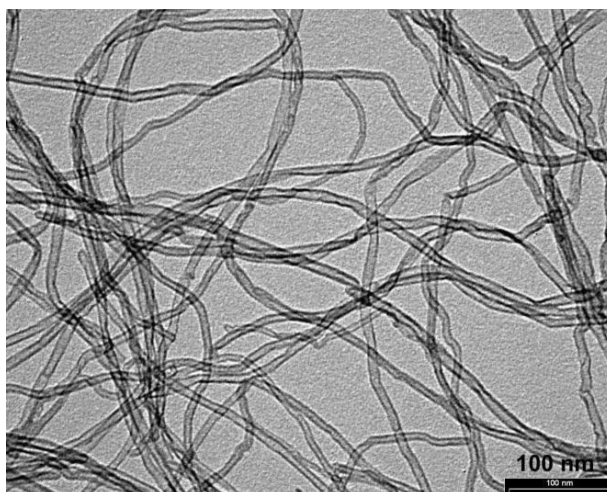


Figura 5. Estructura de los NC7000™ a escala nanométrica.

Por último, para los ensayos de solubilidad y cromatografía en capa fina se emplearon distintos disolventes, a saber: Ciclohexano (Panreac 99,5%), hexano (Lab-Scan 95%), benceno (Panreac 99%), diclorometano (Macron 99,5%), cloroformo (Lab-Scan 99,8%), acetona (Lab-Scan 99,8%), tetrahidrofurano (Macron 99,8%), éter dietílico (Panreac 99,5%) y agua. Como producto químico sólido se empleó el KBr puro (Sigma Aldrich) para la preparación de las pastillas para los estudios de FTIR.

2.1.2. Técnicas experimentales

Ensayos de solubilidad.

Es importante conocer la capacidad de la resina para disolverse en distintos disolventes. La solubilidad depende de varios factores como la temperatura, la presión, la naturaleza del soluto o el disolvente empleado. Por eso, a igualdad de condiciones de presión, temperatura, y soluto, el factor que hará variar la solubilidad de la muestra será únicamente el disolvente empleado. Si se varían las polaridades



de los disolventes empleados, se podrá determinar si la resina se disuelve en disolventes polares o apolares.

Cromatografía en capa fina (CCF).

La cromatografía en capa fina es una técnica empleada habitualmente para monitorizar reacciones químicas y como análisis de productos de reacción, ya que permite conocer de forma rápida y sencilla la cantidad de componentes presentes en una disolución. Esta técnica se basa en una fase estacionaria en forma de capa delgada de absorbente depositada sobre un soporte plano que conforma lo que se conoce como placa cromatográfica, y sobre la cual se deposita una pequeña cantidad de la sustancia cuyos componentes queremos determinar. Esta sustancia, y como consecuencia sus componentes, es arrastrada a través de la placa cromatográfica por la acción del eluyente que se emplea en la técnica, y que separa los componentes a medida que avanza por la placa en función de su solubilidad y de su fuerza de adsorción al eluyente. Así pues, una vez el eluyente ha recorrido la placa, se observa la separación de los componentes en un revelador, habitualmente, de luz ultravioleta.

TGA (análisis termogravimétrico).

Esta técnica de caracterización se basa en detectar los cambios de masa que tienen lugar en una muestra a medida que esta se va sometiendo a un tratamiento térmico. Así pues, esta técnica se emplea habitualmente para estudiar el comportamiento y la estabilidad térmica de las muestras. Para llevar a cabo esta técnica se pueden emplear dos métodos: el método dinámico, que permite observar los cambios de la masa de la muestra variando la temperatura a una velocidad constante, y el método isoterma, que lo que mantiene constante es la temperatura y permite observar como varía la masa con el tiempo a una temperatura constante.

FTIR (espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier).

Esta técnica se fundamenta en el hecho de que los enlaces de las moléculas rotan y vibran a unos niveles de energía discretos, es decir, lo que se analiza es la interacción de los niveles de energía vibracionales de los enlaces covalentes con la radiación



infrarroja. Así pues, una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja. Por tanto, se puede determinar, mediante esta técnica, la presencia de distintos grupos funcionales en una molécula en un espectro que corresponde al rango de la radiación IR ($4000-400\text{ cm}^{-1}$).

TGA-FTIR.

Esta técnica es una combinación de las dos técnicas anteriores, en la que una muestra es sometida a una TGA, y los vapores de la muestra consecuencia de la degradación van accediendo a un espectrofotómetro IR y son analizados por la técnica FTIR, obteniéndose los espectros con las bandas correspondientes a los grupos funcionales que poseen dichos vapores.

DSC (calorimetría diferencial de barrido).

Esta técnica determina el calor absorbido o emitido en una muestra al modificar su temperatura. A consecuencia de que gran parte de los cambios físicos y químicos de una sustancia (fusión, evaporación, sublimación, etc.) implican un intercambio de calor, esta técnica permite determinar las temperaturas a las cuales ocurren dichos cambios, permitiendo, además, conocer la magnitud energética de esos cambios. El equipo consta de dos hornos, en los que se introducen la muestra (S) y una referencia (R), y lo que se mide es el flujo de calor neto hacia la muestra para mantener ambas (S y R) a igual temperatura. Esta técnica es útil para obtener la T_g (temperatura de transición vítrea) de los polímeros, temperatura a partir de la cual un material pasa de estar en un estado rígido a un estado gomoso y deformable consecuencia de que la movilidad de las cadenas del polímero aumenta con la temperatura.

UV-VIS (espectroscopía ultravioleta-visible).

La espectroscopía UV-Vis está basada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible (radiación de longitud de onda comprendida entre los 160-780 nm) por una molécula. La absorción de esta radiación (si tiene la energía suficiente)



provoca la promoción de un electrón a un estado excitado, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. La absorbancia de una muestra, en general, según la Ley de Beer es directamente proporcional a la concentración de las especies absorbentes y la longitud o paso óptico al que se exponga la misma.

DMTA. Análisis dinámico mecánico térmico

El análisis dinámico mecánico térmico es una técnica que permite estudiar el comportamiento viscoelástico de los polímeros. Es posible diseñar equipos de DMTA que apliquen diferentes tipos de deformación a la muestra, así, en función del tipo de deformación que le apliquemos a la muestra, se diferenciará entre el módulo de elasticidad (E') cuando la deformación sea por estiramiento o flexión, o el módulo de cizalla (G) cuando se apliquen fuerzas idénticas en la misma dirección y sentido contrario sobre cada una de las caras del material. Estos experimentos se pueden llevar a cabo a temperatura constante o variando la misma, y se estudia la variación de la tensión aplicada o de la deformación obtenida. El objetivo de estos ensayos es determinar el módulo de almacenamiento (E'), que es una medida de la energía que puede ser recuperada tras la deformación producida, el módulo de pérdida (E''), relacionado con la energía disipada por el material viscoelástico y que no se puede recuperar, y la pérdida o fricción interna que viene dada por la tangente de pérdida ($\tan \delta$): $\tan \delta = E''/E'$. Estas magnitudes se obtienen determinando la deformación del material sometido a fuerzas periódicas.¹⁴

Curvas I-V.

Esta técnica consiste en medir la relación lineal entre corriente y voltaje en los polímeros aplicándoles distintos potenciales en un rango deseado, y midiendo la respuesta que proporciona el propio polímero en forma de intensidad. A partir de esta relación, se puede calcular la conductividad eléctrica del material. Al representar la conductividad de un material al que se le han añadido nanopartículas (*fillers*) respecto a la cantidad de *fillers* añadida, se obtiene una curva como la que se muestra en la Figura 6¹⁵ en la que se pueden distinguir tres zonas; una inicial en la que las



partículas están dispersas sin interactuar entre sí y por tanto sin conducir corriente eléctrica, otra en la que la conductividad aumenta como consecuencia de lograrse una concentración de fillers (Φ) igual a la concentración crítica de percolación (Φ_c) (umbral de percolación), y una última donde la conductividad se mantiene constante.

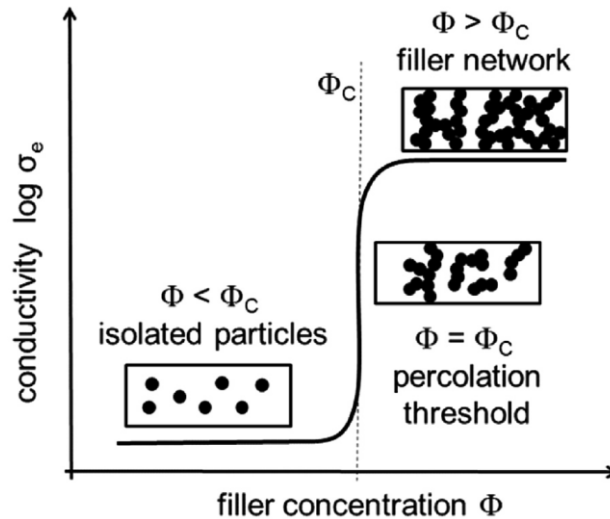


Figura 6. Curva de percolación para la conductividad eléctrica de una muestra de una matriz con las partículas (fillers) añadidas y la morfología en diferentes regiones de la muestra

2.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

2.2.1. Caracterización de la resina comercial

A consecuencia de no conocer inicialmente las propiedades y características de la resina utilizada en este trabajo de fin de grado, se comenzó el trabajo con un análisis y caracterización de la resina, lo que facilitará la preparación de las muestras y su posterior análisis.

2.2.1.1. Solubilidad

Como ya se ha comentado en el apartado de técnicas experimentales, el objetivo de los ensayos de solubilidad es conocer el comportamiento de la resina SPOT-E en distintos disolventes. Para ello, se añadió en ocho viales un volumen aproximado de 10 mL de ocho disolventes distintos, sobre los que se añadieron unas gotas de la resina SPOT-E. Tras agitarlo manualmente unos segundos, se dejaron agitando



magnéticamente 2 horas para comparar los resultados antes y después de la agitación. Los disolventes empleados varían sus índices de polaridad desde 0 hasta 9.¹⁶



Figura 7. Arriba las mezclas disolvente-resina antes de la agitación, abajo, tras 2 horas de agitación magnética.

Disolvente	Hexano	Ciclohexano	Benceno	Diclorometano	THF	Cloroformo	Acetona	Agua
Índice de Polaridad	0	0,2	3,0	3,4	4,0	4,1	5,1	9,0
Solubilidad	NO	NO	SI	SI	SI	SI	SI	NO

Tabla 3. Resultados obtenidos tras los ensayos de solubilidad en diferentes disolventes

Como se puede observar en la Figura 7 y en la Tabla 3 tan solo 3 disolventes no disolvieron la resina. Cabe destacar que todos los disolventes adecuados para disolver la resina son de tipo orgánico y polar y que el agua no lograba disolver la resina.

2.2.1.2. Cromatografía en capa fina (CCF)

Una vez conocidos los disolventes en los que se puede disolver la resina, se utilizó la cromatografía en capa fina con el objetivo de determinar el número de componentes que presenta la resina comercial. Para ello se emplearon placas de sílice como fase estacionaria sobre la que se añadió la muestra y una mezcla de éter



dietílico:ciclohexano 1:1 como eluyente. En la placa se depositaron una pequeña cantidad de la resina y otra pequeña cantidad de la resina diluida con unas gotas de diclorometano (buen disolvente para la resina) por si la resina sola mostraba una señal saturada.

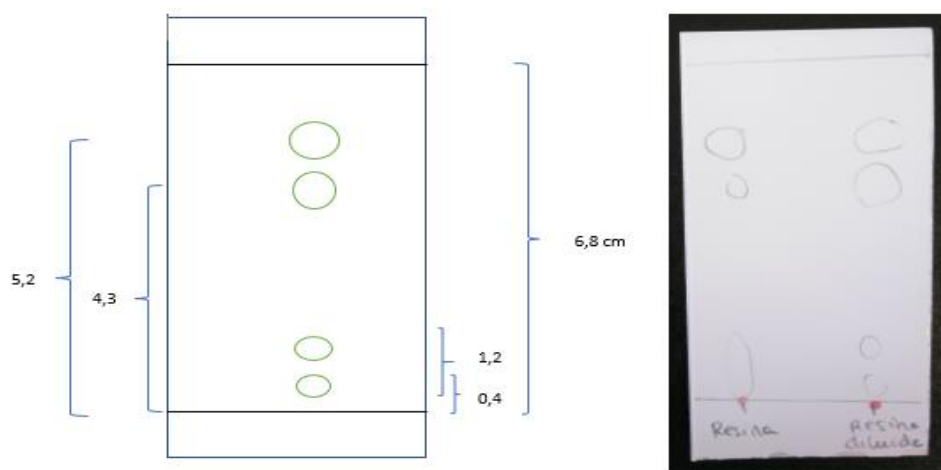


Figura 8. Placa cromatográfica obtenida (derecha), representación de la separación de componentes (izquierda)

Como se muestra en la Figura 8, la resina pura mostraba una peor separación de los componentes que la resina diluida, en cuyo caso se pueden observar cuatro componentes con R_f de 0,76, 0,63, 0,18, 0,06 en orden decreciente. Estos resultados obtenidos concuerdan con la Tabla 1 en la que se mostraban los cuatro componentes principales de la resina según su hoja de seguridad, y que podrían corresponder con el iniciador, el monómero, los oligómeros y el colorante.

2.2.1.3. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

Debido a que la hoja técnica de la resina fotoactiva no indicaba a qué longitudes de onda es capaz de polimerizar (curar) y con el fin de conocer esta información y su comportamiento frente a la radiación UV, se realizó un análisis mediante espectroscopía UV-VIS. Para ello se utilizó un espectrómetro UV-VIS modelo MultiSpec-1501 y marca Shimadzu, en el que la muestra se introdujo en una cubeta de poliestireno de 1 cm de paso óptico con el que se obtuvo el espectro de absorción ultravioleta-visible de la resina, que se muestra en la Figura 9. Parece lógico suponer que los máximos que se obtengan en el espectro sean los correspondientes al

fotoiniciador de la resina, y que a esa longitud de onda (λ) sea capaz de absorber la radiación UV suficiente para generar radicales y abrir el enlace C=C, comenzando la polimerización.

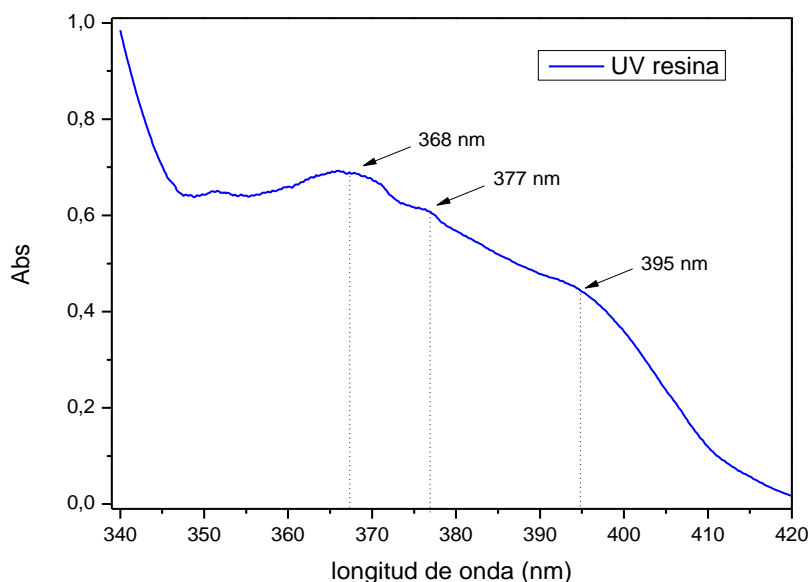


Figura 9. Espectro UV-Vis de la resina SPOT-E

Como se puede observar en la Figura 9 son tres las longitudes de onda a las que se pueden apreciar los máximos de absorción: 368, 377 y 395 nm. Estas serán las longitudes de onda a las que la resina absorberá el máximo de radiación UV y, por tanto, serán las longitudes de onda a las que se curarán (polimerizarán) las muestras de este trabajo.

2.2.1.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis del comportamiento térmico de la resina se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). El principal objetivo de este estudio es comprobar si la resina cura térmicamente. Para llevar a cabo el análisis se empleó un equipo Mettler Toledo DSC822^e, introduciendo una pequeña cantidad de la resina líquida (10 mg aproximadamente) en una cápsula de aluminio y sometiéndola a un experimento dinámico con una velocidad de calentamiento de 20°C/min desde -60°C hasta 300°C, programando una isoterma de 5 minutos a 300°C.

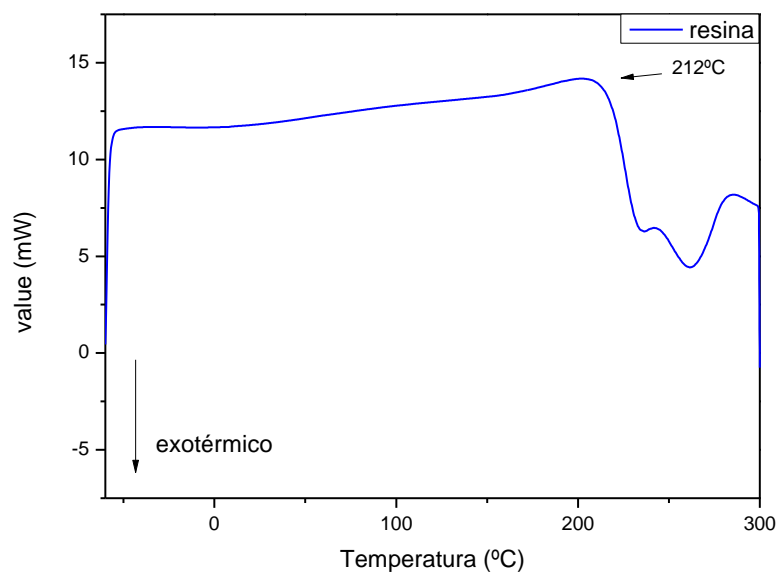


Figura 10. Termograma DSC de la resina líquida

En el termograma obtenido (Figura 10) se puede observar como a 212°C comienza un salto exotérmico, asignado al curado térmico de la resina. Este conocimiento permite conocer los rangos de temperatura a los que se puede trabajar con dicha resina. Asimismo, se ha comprobado que la resina presenta termocurado.

2.2.1.5. TGA-FTIR

Para continuar con el estudio del comportamiento térmico de la resina se realizó un análisis TGA-FTIR, que como ya se ha indicado en el apartado de las técnicas, consiste en analizar el comportamiento térmico de la resina a la vez que se analizan los compuestos obtenidos en la degradación mediante espectroscopía IR. El análisis termogravimétrico realizado consistió en un barrido dinámico en atmósfera de nitrógeno, calentando la resina líquida desde 25°C hasta 800°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, degradando los diferentes componentes de la resina líquida en condiciones no oxidantes. La TGA utilizada fue una termobalanza DTG-60 de la marca Shimadzu y el análisis FTIR se realizó con un espectrómetro Nicolet Nexus 6700 FT-IR. Los datos fueron tratados con el software OMNIC.

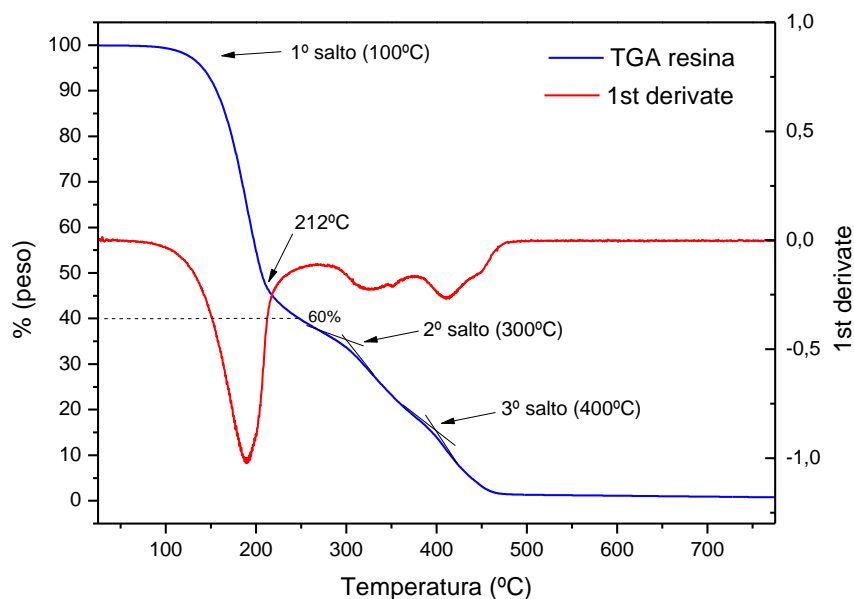


Figura 11. Termograma TGA de la resina líquida

En el termograma de la Figura 11, se puede comprobar como la resina tiene tres saltos marcados, uno claro que comienza a unos 100°C aproximadamente, en el que se pierde un 60% de la masa, y otros dos que se asignan a otros dos componentes de la resina que dan lugar a dos temperaturas de 300 y 400°C aproximadamente. Además, cabe destacar que a 212°C se observa un cambio en la pendiente de la curva de la degradación de la muestra, coincidiendo con la obtenida en el DSC, y que indicaba el inicio del curado térmico de la muestra, por lo que, podría haber la posibilidad de que la primera zona de pérdida de masa observada sea consecuencia de la degradación de la resina líquida, y las otras dos zonas se correspondan con la degradación de la resina curada. Para intentar comprobarlo, se analizaron los espectros FTIR de los gases emitidos por la muestra en las zonas observadas. Los FTIR obtenidos se muestran en la Figura 12.

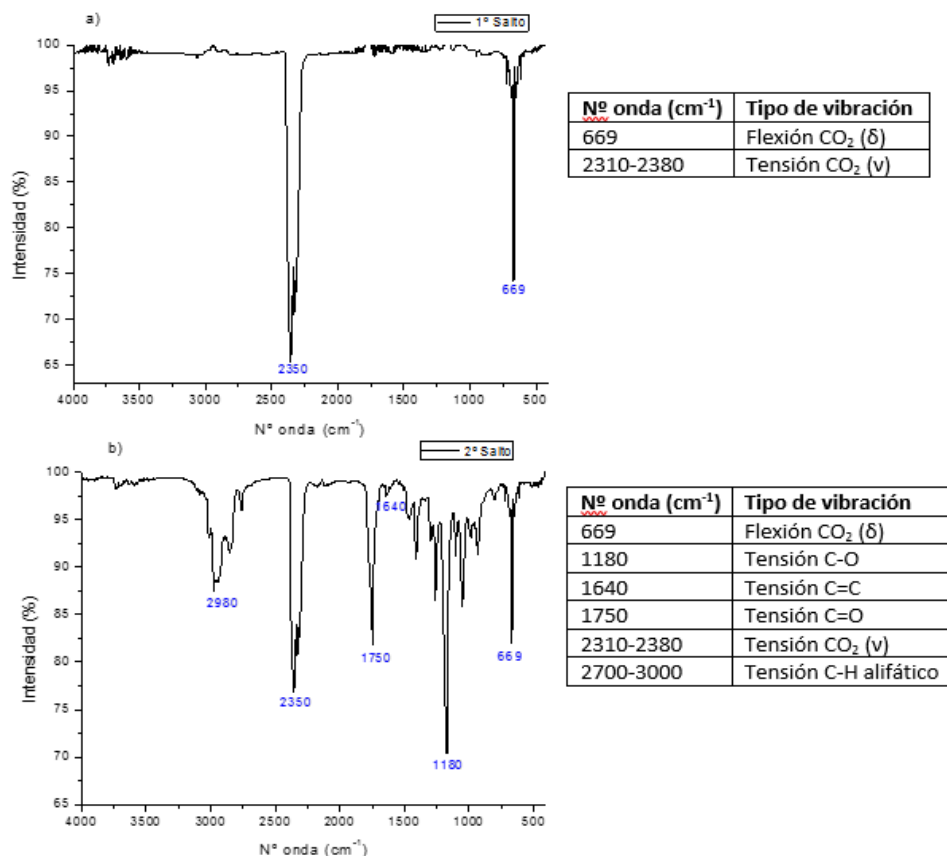


Figura 12. Espectros IR de los saltos 1º (a) y 2º (b) obtenidos en la TGA

Los espectros correspondientes a la segunda y tercera zona de degradación eran prácticamente iguales. En ambos espectros (a y b) se pueden observar dos bandas intensas correspondientes a la pérdida de CO₂.¹⁷ Además, desde el segundo cambio de pendiente (a partir de 212°C) hasta el final de la degradación se comenzaron a observar las bandas correspondientes al doble enlace C=C, C-H alifáticos, C-O y C=O. Estas bandas serán las correspondientes a la degradación de la resina una vez ha empezado a curar, y que pueden corroborar la presencia de grupos acrilatos en la resina como indicaba su ficha de seguridad. También se observan bandas por debajo de 1500 cm⁻¹ pertenecientes a la huella digital y difíciles de asignar.

2.2.1.6. FTIR

Para confirmar la presencia de los grupos funcionales obtenidos en el apartado anterior, se llevó a cabo, con el mismo equipo y software, el análisis del espectro infrarrojo de la resina líquida. Para ello, se depositó un pequeño volumen de resina



sobre una pastilla de KBr y se introdujo en la cavidad del espectrofotómetro citado. La Figura 13 muestra el espectro obtenido.

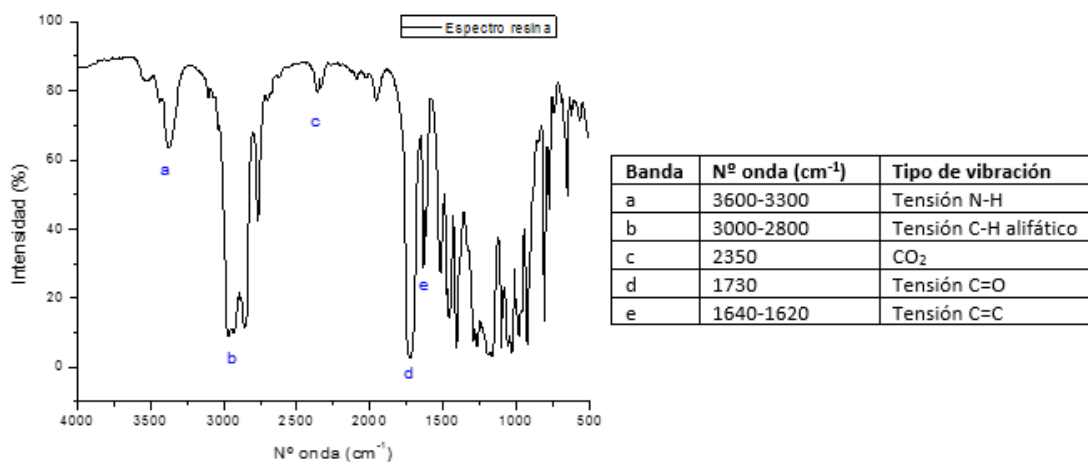


Figura 13. Espectro FTIR de la resina líquida

Como se puede observar, hay cinco picos principales en el espectro. Contrastando los datos con la Tabla 1 en la que se analizaron los componentes principales de la resina, los mas destacables son el a, que podría corresponder a las bandas de vibración de tensión del enlace N-H, y que confirmaría la presencia de grupos uretano como indicaba la ficha de la resina, al igual que los picos d y e que corroboran los picos observados en el apartado anterior, y, por tanto, la presencia de los grupos acrilato de la resina. Además, a unos 2000 cm⁻¹ se pueden apreciar unas bandas poco intensas que podrían corresponderse con las bandas de combinación pertenecientes a grupos aromáticos, información que también nos proporcionaba la ficha de la resina en la que se indicaba presencia de grupos acrilatos aromáticos. Por tanto, estos resultados obtenidos, nos permiten comprobar la presencia de los cuatro componentes principales que indicaba la ficha de la resina. Valiéndose de estos datos, se realizó un estudio del curado de la resina que se detallará en el siguiente apartado.

2.2.1.7. Curado

Como ya se ha comentado en la introducción, en la polimerización por adición el punto de enlace es un doble o triple enlace presente en el monómero, y una vez este se activa, en este caso por radiación UV, comienza a adicionar moléculas de monómero a partir de ese doble/triple enlace. Por ello, en la polimerización de la



resina, a medida que avanza la reacción de polimerización, una forma de comprobar el avance de dicha reacción es observar la disminución de la banda correspondiente al doble enlace C=C en el espectro FTIR con el tiempo, como consecuencia de que los dobles enlaces de los monómeros se van rompiendo y, por tanto, su presencia en la resina va disminuyendo. Para comprobarlo, se llevó a cabo un estudio del curado de la resina con el tiempo, en el que se fueron tomando los espectros de la resina a lo largo de 4 horas. Para poder determinar el curado de la muestra a medida que se obtenían los espectros FTIR se diseñó un procedimiento experimental que implicó colocar una lámpara UV dentro del espectrofotómetro, la cual se hacía incidir sobre una pequeña cantidad de resina líquida. Al mismo tiempo que la radiación UV curaba la resina se determinaba el espectro FTIR de la resina.

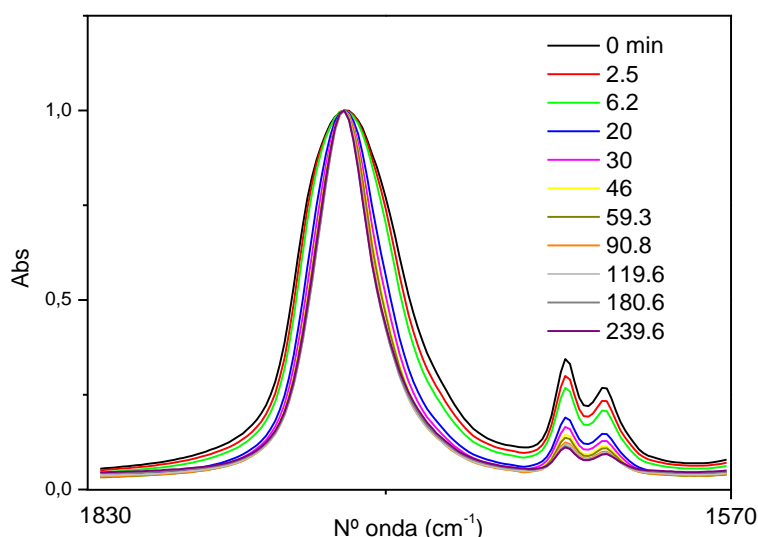


Figura 14. Espectros de absorbancia de la resina polimerizando

Para obtener los resultados mostrados en la Figura 14, se tomaron los espectros de absorbancia a diferentes tiempos y se normalizaron con respecto al pico C=O. Como se puede apreciar, la banda del doble enlace C=C disminuye con el tiempo, lo que confirma la desaparición de los mismos a medida que la polimerización avanza. En lo que a los tiempos se refiere, claramente se ve como el salto mas diferenciado se obtiene al pasar de 6,2 minutos a 20, y que a partir de estos 20 minutos la banda



disminuye con menor velocidad ya que la muestra está prácticamente curada, siendo la presencia de dobles enlaces en la muestra muy pequeña. Esto indica que a partir de los 20 minutos tendremos un grado de polimerización notable en la muestra.

$$\alpha = \frac{(A_{C=C}/A_{C=O})_{t_0} - (A_{C=C}/A_{C=O})_t}{(A_{C=C}/A_{C=O})_{t_0}} \quad (1)$$

Para determinar el grado de polimerización o de conversión con el tiempo se empleó la Ecuación (1), que permite¹⁸ estimar en función de la concentración de doble enlace C=C y C=O iniciales y a tiempo t como varía α con el paso del tiempo.

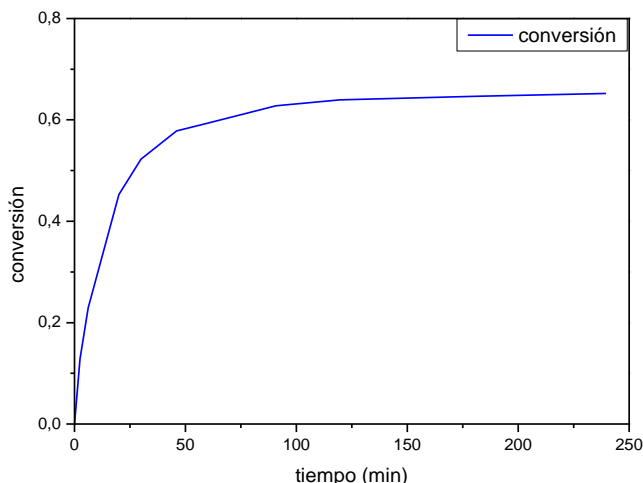


Figura 15. Avance del fotocurado de la resina

Tal y como se puede apreciar, la conversión (α) o el curado avanza con el tiempo hasta llegar un momento en el que es prácticamente estable. A partir de los 20 minutos, en los que se obtiene un curado aproximado del 50%, la conversión comienza a estabilizarse ligeramente hasta llegar a los 100 minutos, con un curado del 60% que se mantiene prácticamente constante con el tiempo. Es obvio que no se llega a obtener un curado del 100%. Este estudio confirma las conclusiones comentadas tras analizar la Figura 14, en la que a partir del minuto 20-30 el curado avanza a una velocidad considerablemente menor que en los minutos iniciales de la



polimerización, en los que la curva de la conversión aumenta con una pendiente elevada como se puede apreciar en la Figura 15.

Tras llevar a cabo la caracterización de la resina y conocer mejor sus propiedades y características, se prepararon las muestras que posteriormente se estudiarán en este trabajo.

2.2.2. Preparación de las muestras

2.2.2.1. Preparación de las muestras

La resina caracterizada y los nanotubos de carbono (CNT) fueron los materiales empleados para preparar los nanocomposites en forma de láminas 2D. Se prepararon muestras desde 0,1% hasta 1% en peso de CNT en la resina en incrementos de 0,1%. El procedimiento llevado a cabo consistió en pesar en un vial opaco, para impedir el paso de luz hacia su interior al ser la resina fotocurable, una pequeña cantidad de CNT y a ésta añadirle su correspondiente cantidad de resina líquida, calculando un total, aproximado, de 5 g para cada muestra. Posteriormente, y para dispersar los nanotubos en la resina, se agitó magnéticamente la mezcla durante 30 minutos a, aproximadamente, 2000 r.p.m., para, posteriormente, someterla a un proceso de sonicación con un sonicador (marca Bioblock Scientific; modelo Vibracell 75115) a 500W de potencia, 20kHz de frecuencia y 10% de amplitud, con pulsos de 7 segundos de sonicación y 3 de pausa durante 5 minutos, manteniendo la muestra en un baño de agua-hielo para evitar el sobrecalentamiento; finalmente se introdujo la muestra en un baño de ultrasonidos 60 minutos controlando que la temperatura no rebasara los 30°C. Tras dispersar los CNT en la resina, se depositó un volumen, aproximado, de 2 ml de muestra en un cristal (12x10 cm) liso de espesor uniforme con ayuda de una pipeta pasteur o de una espátula, en función de la viscosidad de la mezcla, la cual aumentaba al aumentar el porcentaje de nanotubos de carbono. Una vez depositada la muestra, se hizo pasar sobre ella un aplicador ajustable de película micrométrica (Dr. Blade), obteniéndose el espesor deseado en las muestras, las cuales, finalmente, se presentan en forma de lámina 2D y con un espesor, aproximado, de 300 μm y unas dimensiones variables en función del porcentaje de CNT en un rango de 5-6 cm de



longitud y 3-5 cm de anchura. Tras esto, se sometieron todas las muestras durante 20 minutos a una lámpara de LEDs ultravioleta (potencia = 11.2 Voltios e intensidad= 0.2 Amperios) a $\lambda=395$ nm en base a los resultados obtenidos en los estudios UV y del curado de la resina. Cabe destacar que la consistencia de las muestras a los 20 minutos era la suficiente como para poder llevar a cabo los estudios posteriores. Para separar la muestra del vidrio se empleó una cucharilla espátula, y se limpiaron las muestras con acetona.

2.2.2.2. Estudios de la dispersión

Uno de los principales problemas del empleo de los nanotubos de carbono, como ya se ha indicado en la introducción, es la complejidad de su dispersión debida a su tendencia a agregarse. En consecuencia, se realizó un estudio de la dispersión de los CNT en la resina para determinar el método mas óptimo para dispersarlos. Éste consistía en 30' de agitación seguidos de 5' de sonicación y, finalmente, 60' de baño ultrasonidos. Para ello se prepararon distintas muestras de 0,1% CNT mediante diversos métodos de dispersión para analizarlos.

En primer lugar, se dispersaron los CNT únicamente con 60 minutos de agitación magnética, observándose a simple vista que en la muestra obtenida no se obtenía una buena dispersión. Para mejorarla, se añadieron 5 minutos de sonicación obteniéndose una muestra que a simple vista mostraba una mejor dispersión. En este segundo método, tras la sonicación, la viscosidad de la muestra aumentó, además de observarse presencia de algunas burbujas que podrían dar lugar a problemas en las propiedades mecánicas de la muestra, por lo que se probó un tercer método en el que se añadieron 60 minutos en baño de ultrasonidos. De esta forma se obtuvieron tres métodos combinando tres técnicas de dispersión cada una con una función diferente¹¹. La agitación magnética como método preliminar de agitación distributiva en el polímero, la sonicación para deshacer y romper los agregados de CNT, y el baño de ultrasonidos para evitar la presencia de burbujas y dejar reposar la muestra tras la sonicación.



Para decidir cuál de los tres métodos era el más adecuado, se analizaron las muestras obtenidas en un microscopio electrónico de barrido (SEM), para lo que se cortaron porciones de muestra de, aproximadamente, 1x0,5cm y, tras introducirlas en nitrógeno líquido, se fracturaron con ayuda de unas pinzas para analizar la dispersión de los nanotubos de carbono en fractura. El equipo utilizado para obtener las imágenes fue un microscopio electrónico Hitachi S-4800, ampliando hasta escala de 5 μm .

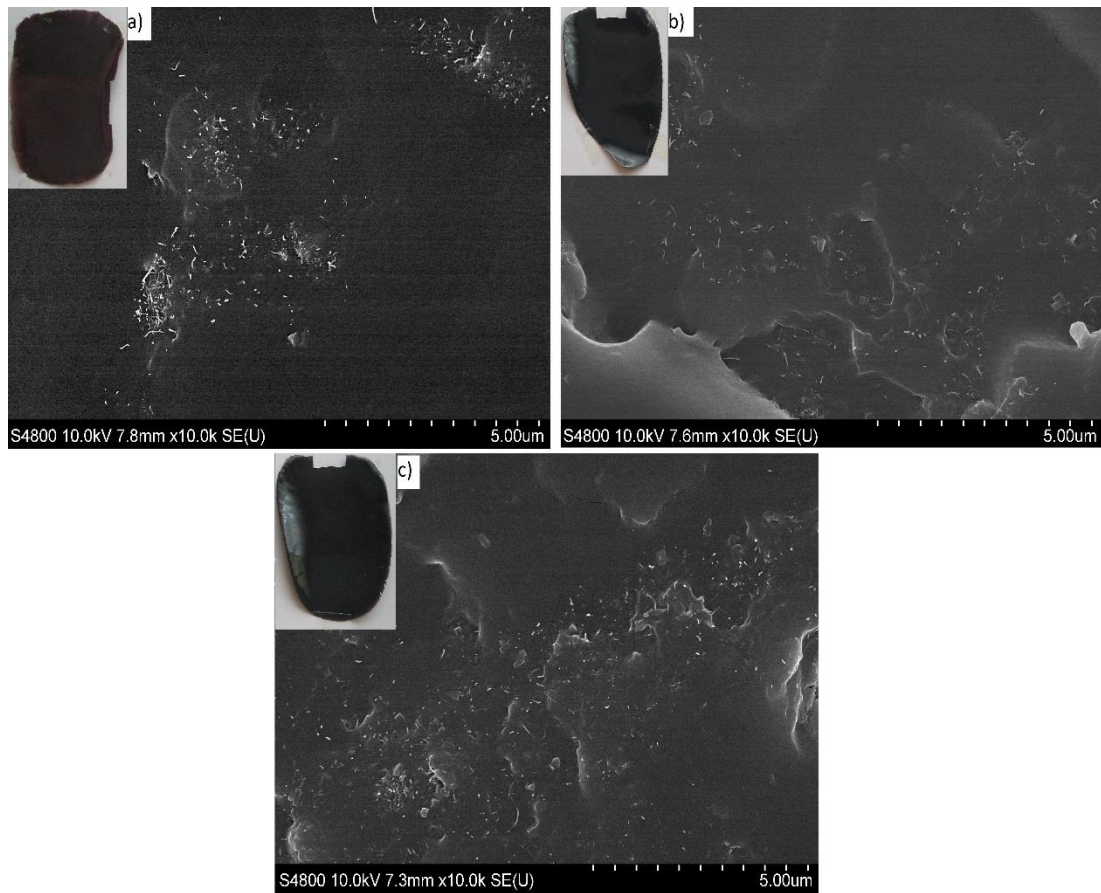


Figura 16. Imágenes obtenidas en el SEM para los 3 métodos de dispersión con sus respectivas muestras: a) agitación b) agitación + sonicación c) agitación + sonicación + baño ultrasonidos

Como se puede apreciar en la Figura 16, y teniendo en cuenta que los CNT aparecen como puntos blancos en las imágenes, el primer método (a) en el que solo se empleó agitación dio lugar a grandes aglomeraciones que indican una mala dispersión. Entre el segundo (b) y el tercer (c) método se aprecia una distribución más homogénea en la muestra en la que se han empleado las tres técnicas de dispersión (c), por lo que,



vistos los resultados obtenidos, se decidió emplear este último método para la preparación de las muestras.

2.2.3. Caracterización de las muestras

2.2.3.1. Caracterización morfológica

Una vez preparadas las muestras, se inició la caracterización de éstas. En primer lugar, se realizó una caracterización morfológica mediante SEM. El procedimiento seguido fue exactamente el mismo que el utilizado para estudiar la dispersión de CNTs, con la diferencia de que las muestras que se analizaron fueron de distintos porcentajes de CNT.

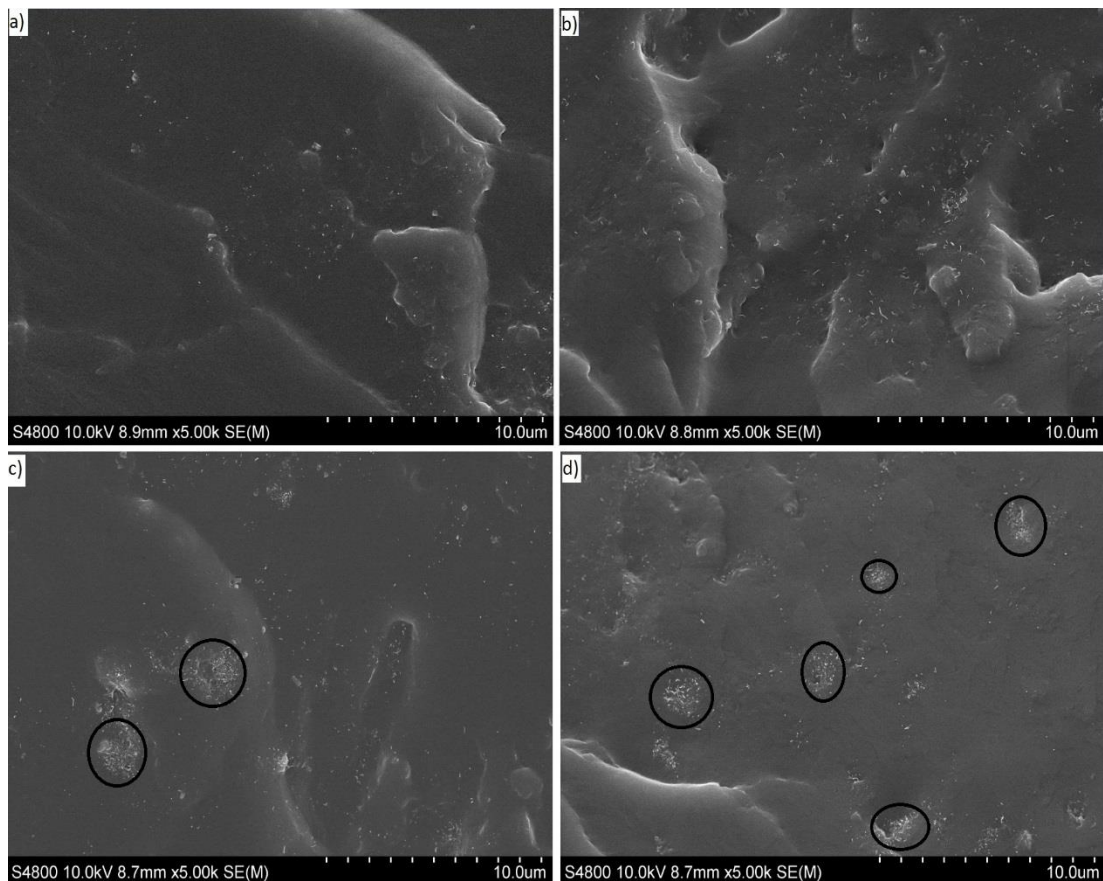


Figura 17. Imágenes obtenidas en el SEM: a) 0,1% b) 0,2% c) 0,3% d) 0,6% CNT

La Figura 17 muestra las micrografías obtenidas. Se puede apreciar como en las muestras de 0,1% y 0,2% la diferencia se encuentra en la presencia de nanotubos de carbono, que aumenta en la de 0,2% como es de esperar, ya que la distribución es

considerablemente homogénea en ambos casos. En la imagen c) correspondiente a 0,3% ya se observa como la cantidad de CNT es tan elevada, que, además de observarse zonas con buena dispersión, se pueden apreciar zonas con ligeras aglomeraciones. Este hecho todavía es mas evidente en la imagen d) donde se observan varias aglomeraciones de CNT, debido a la elevada cantidad de nanopartículas presentes en la muestra.

Este estudio muestra como a medida que aumenta la cantidad de CNT en la muestra, la dispersión de éstos se hace mas compleja, ya que ocuparán una mayor superficie de la resina y tendrán mayor tendencia a aglomerarse. Además, al incrementar la cantidad de CNT en las muestras, la viscosidad aumentaba, como ya se ha comentado anteriormente, y esto, sumado al color negro de los nanotubos, provocaba que, al aumentar el porcentaje en la muestra, se dejaba pasar menor radiación UV a través de ellos, dificultándose el curado de las muestras por la zona inferior de la lámina, lo cual no permitía obtener muestras de superficie homogénea y lisa fácilmente.

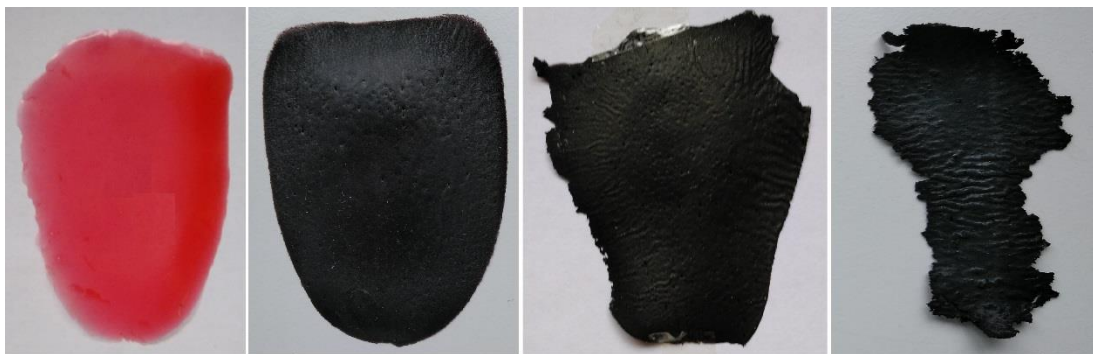


Figura 18. Muestras obtenidas, de izquierda a derecha: 0%, 0,1%, 0,4% y 1 % CNT

En la Figura 18 se puede observar como la presencia de una mayor cantidad de *fillers* en la muestra daba lugar a muestras mas irregulares y menos homogéneas.

2.2.3.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

Con el fin de estudiar el efecto que tienen los nanotubos de carbono en las propiedades térmicas y mecánicas de los nanocomposites CNT/resina, en primer lugar, se realizó un análisis termogravimétrico. Para ello, se emplearon las mismas condiciones que a la hora de analizar la resina líquida, calentando la muestra desde

25 hasta 800°C a una velocidad de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno. No obstante, en este caso se analizaron las muestras recortando pequeños trozos de entre 5-10 mg de las muestras sólidas, y se analizaron en un equipo TGA/SDTA851 de la marca Mettler Toledo.

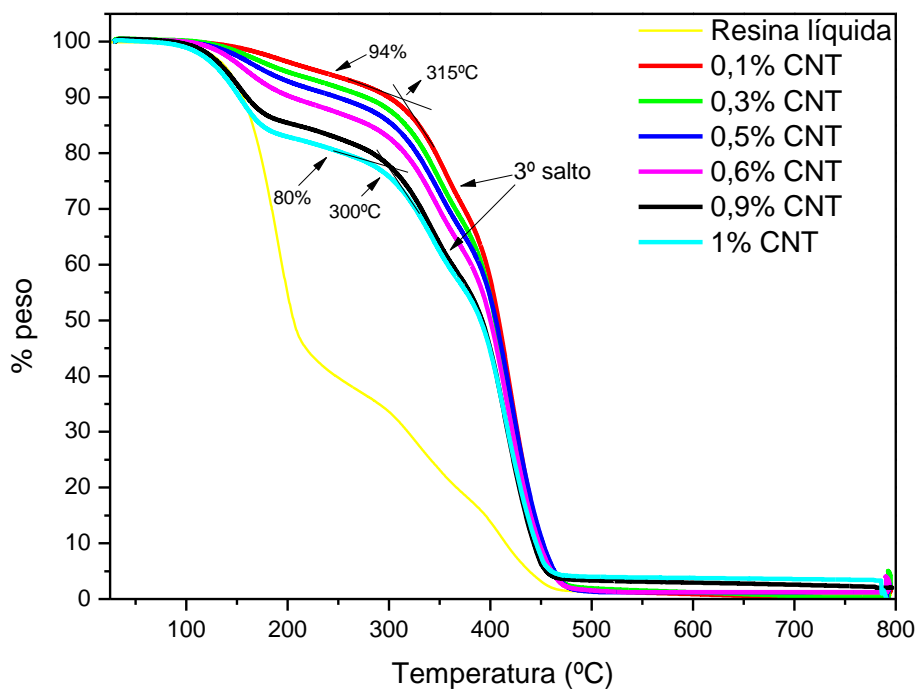


Figura 19. Termogramas TGA para diferentes porcentajes de CNT

Los termogramas obtenidos se muestran en la Figura 19. La principal diferencia que se puede apreciar es que el primer salto observado se inicia a una temperatura menor y se encuentra más diferenciado a medida que se incrementa el porcentaje de CNT. En la muestra de 1%CNT se puede apreciar como, tras el primer salto, se ha perdido, aproximadamente, un 20% de la masa mientras que para 0,1%CNT, alrededor de un 6%. Este salto, además, coincide prácticamente con el salto correspondiente a pérdida de masa inicial de la resina líquida, lo cual puede ser indicativo de que a medida que aumenta la cantidad de nanotubos de carbono, la cantidad de muestra no curada aumenta, ya que todas han sido curadas durante 20 minutos. Esto permite establecer que el tiempo de curado UV para las muestras afecta en función del



porcentaje de nanotubos de carbono, y que éste debe ser mayor a medida que la cantidad de nanotubos en la muestra aumenta. Además, la temperatura a la que ocurre el segundo salto disminuye, aunque no muy significativamente, desde 315°C (0,1%CNT) hasta 300°C (1%CNT) a medida que se incrementa el porcentaje de CNT, lo puede ser debido a la formación de aglomeraciones de CNT que conlleven a un mayor volumen libre entre dichas aglomeraciones y, por tanto, una ligera disminución de la temperatura a la que ocurre dicho salto.¹⁹ Por último, se observa un tercer salto en todas las muestras que comienza en un rango de 370-380°C y a partir del cual los nanocomposites CNT/resina degradan térmicamente, ya que se aprecia una pérdida prácticamente total de la masa a partir de dichas temperaturas.

2.2.3.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Continuando con el estudio de las propiedades térmicas de las muestras, se realizó un análisis mediante calorimetría diferencial de barrido en el mismo equipo que el utilizado para la resina líquida. En este caso se emplearon las muestras en estado sólido y se les aplicó un experimento dinámico con 2 barridos, el primero desde -60°C hasta 300°C y el segundo hasta 150°C, a una velocidad de calentamiento de 20°C/min, dejando entre ambos barridos una isoterma de 5 minutos a 300°C, en atmósfera de nitrógeno.

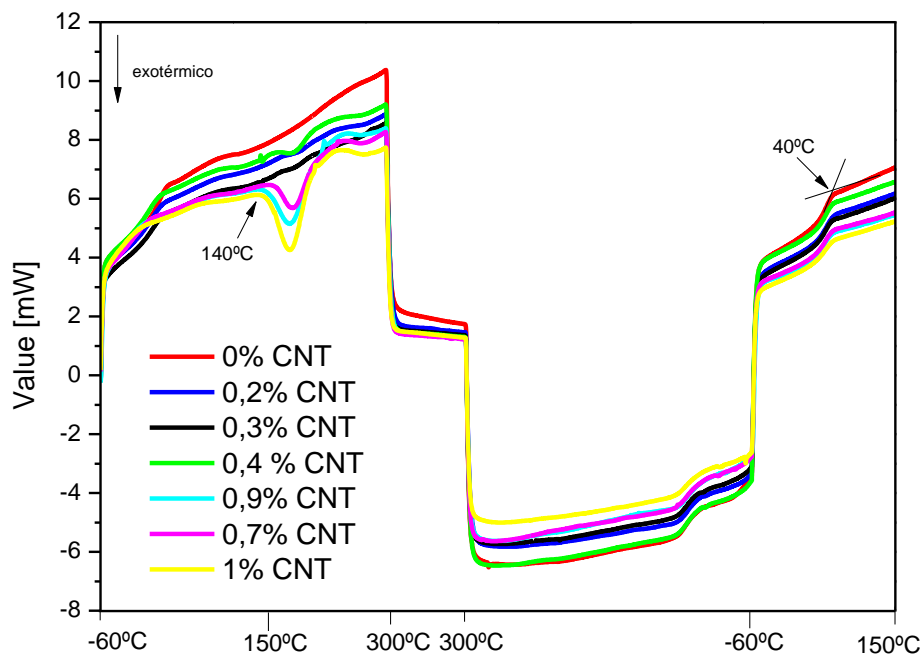


Figura 20. Termogramas DSC a distintos porcentajes de CNT

En el termograma obtenido en la Figura 20 se puede apreciar como a medida que aumenta el porcentaje de CNT en las muestras, aproximadamente a los 140°C se va observando el incremento de un pico exotérmico. Este pico exotérmico se empieza a apreciar con una mayor claridad a partir de la muestra de 0,4% de nanotubos de carbono y en las muestras de 0,7, 0,9 y 1% se ve claramente un aumento de la intensidad de dicho pico. Este podría ser debido a un curado térmico, tal como sugieren los resultados obtenidos en el TGA de las muestras y el DSC de la resina líquida (que indicaba que la resina curaba térmicamente) y que confirman que el tiempo necesario para obtener un curado total mediante radiación UV depende proporcionalmente del porcentaje de nanotubos de la muestra. Como en este trabajo se han curado todas durante 20 minutos bajo la lámpara UV, aquellas muestras con mayor porcentaje de CNT tendrán un menor porcentaje de curado que las de menor, y tendrán, por tanto, un mayor curado térmico.



Cabe destacar que a temperaturas muy bajas, alrededor de -50°C , y sin seguir ninguna tendencia clara al variar los CNT de las muestras, se puede apreciar el inicio de un salto endotérmico que podría ser el correspondiente a la T_g del extracto de la muestra no curada. Por último, y tras haber realizado el primer barrido hasta 300°C y, por tanto, haber curado totalmente todas las muestras, en el segundo barrido desde -60°C hasta 150°C se puede apreciar como todas las muestras se comportan prácticamente igual y tienen una T_g comprendida entre los 35 y 40°C .

2.2.3.4. Análisis dinámico mecánico térmico (DMTA)

Para finalizar el análisis térmico, se llevó a cabo un análisis dinámico mecánico térmico en cizalla, para el que se emplearon dos piezas de cada muestra en forma de discos, con unas dimensiones de 10 mm de diámetro y el espesor correspondiente a cada muestra. Los ensayos se llevaron a cabo en un equipo DMA861e de la compañía Mettler Toledo, aplicándoles un programa de temperatura desde -50°C hasta 150°C a una velocidad de calentamiento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a tres frecuencias distintas de 1 Hz, 3 Hz y 10 Hz y con una fuerza nominal de 1 N. Mediante esta técnica se trató de estudiar el efecto de los CNT en el módulo de almacenamiento (E') y en la tangente de pérdida ($\tan\delta$), que es una medida de la energía disipada. En la Figura 21 se muestran los valores correspondientes a 10 Hz, ya que son representativos para el análisis.

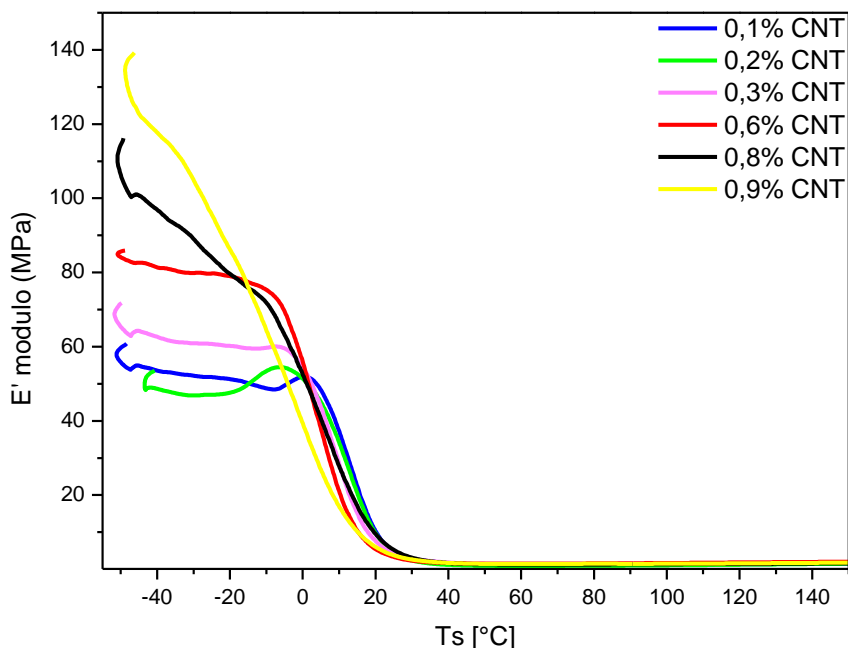


Figura 21. Variación de los módulos obtenida en los ensayos DMTA

En los resultados obtenidos para la variación del módulo de almacenamiento con la temperatura (Figura 21), se puede observar como el módulo a porcentajes bajos de CNT, inicialmente se mantiene relativamente constante con la temperatura hasta llegar a una temperatura comprendida entre los 0 y 15°C a partir de la cual se produce una caída en el mismo. A medida que el porcentaje de CNT aumenta en las muestras, se aprecia como el módulo, que inicialmente se mantenía constante al aumentar la temperatura, cambia y disminuye con la temperatura, sin observarse la meseta que se observa a porcentajes más bajos. Esto puede deberse a la falta de curado de las muestras con porcentajes elevados, ya que, a mayor presencia de muestra no curada, mayor es la disminución del módulo con la temperatura. En cuanto al valor del módulo de almacenamiento, se puede observar cómo es mayor para porcentajes elevados de CNT, lo que implica una mayor rigidez. También se analizó el valor de la tangente de pérdidas ($\tan\delta$), que se muestra en la Figura 22. La $\tan\delta$ es la relación entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento, donde el módulo de almacenamiento indica la capacidad del material para restablecer la energía



suministrada al sistema, es decir, la rigidez del material; y , el módulo de pérdidas indica la capacidad del material para la disipación de la energía suministrada al sistema.

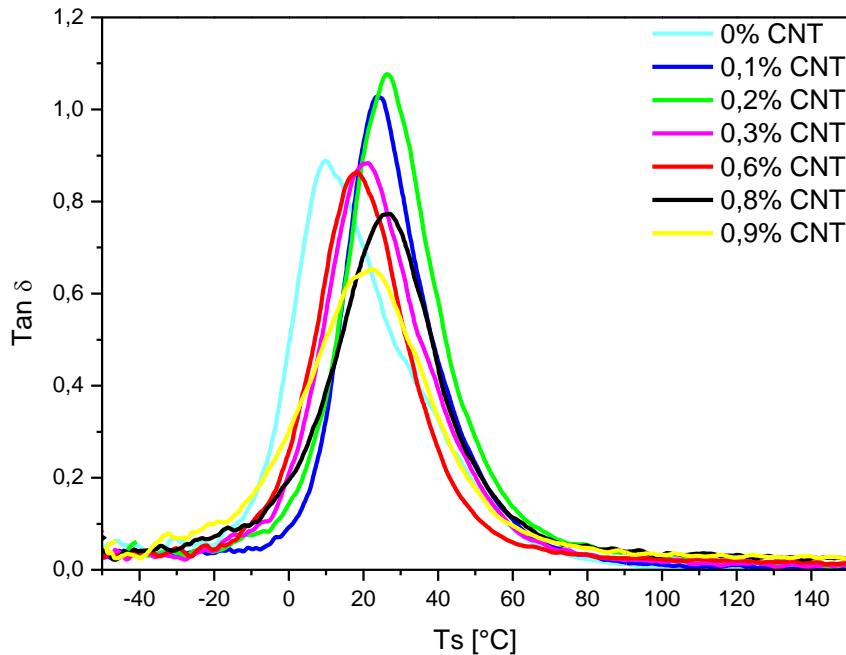


Figura 22. Resultados obtenidos por DMTA para Tan Delta a 10 Hz en función de la Tº para las muestras

La variación de la $Tan\delta$ con la temperatura para distintos porcentajes de CNT es similar en todas las muestras, por lo que se analizará el valor máximo de la tangente de pérdida. Como este factor indica la capacidad de amortiguamiento del material (grado de entrecruzamiento), se puede destacar que para mayores porcentajes de CNT el máximo disminuye como demuestra la Figura 22. Parece lógico pensar que al ser la $Tan\delta$ una relación entre E'' y E' , un aumento del módulo de almacenamiento provocará un menor valor de la tangente de pérdida. Esto puede ser debido a un mayor entrecruzamiento de las cadenas de CNT que doten de rigidez al sistema, lo que implica un comportamiento menos flexible de los nanocomposites, y, por tanto, un menor valor de la tangente de pérdida. Probablemente, las impurezas de los CNTs permiten la unión de los mismos a las cadenas poliméricas, dando lugar a un sistema



más rígido. Así mismo, una mayor concentración de CNT modifica las propiedades del composite hacia las de los CNTs, muy buenos desde el punto de vista mecánico.

2.2.3.5. Curvas I-V (intensidad-voltaje)

Para finalizar con la caracterización de las muestras se estudiaron las curvas I-V de los nanocomposites preparados. La resistencia eléctrica de los materiales se calculó a partir de la pendiente de las curvas I-V (medidas en el grupo Electroactive Smart Materials de Braga, Portugal). Para obtener las medidas, se depositaron electrodos de oro empleando un *sputtering* (marca Quorum; modelo Q150T S) sobre ambos lados de las muestras, en forma circular, con un diámetro de 5 mm. A dichas muestras se les aplicó un voltaje en un rango de -10 a +10 V, y se midió la intensidad de la corriente.

$$\sigma = \frac{d}{R \cdot A} \quad (2)$$

Aplicando la Ecuación (2), donde d es el espesor, R la resistencia sacada de la pendiente y A el área, se obtiene la conductividad σ .

Cabe destacar que, debido a la dificultad para obtener láminas uniformes y homogéneas para porcentajes elevados de CNT, que no permitía una deposición de oro adecuada, se tuvieron en cuenta las medidas hasta 0,6% CNT.

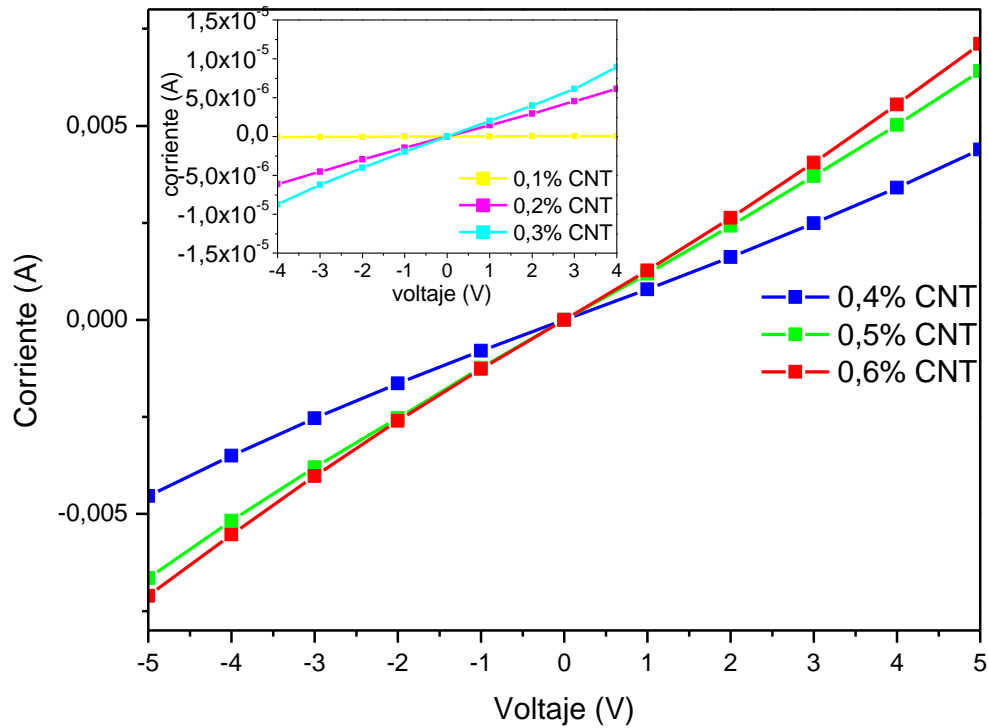


Figura 23. Curvas I-V para los distintos porcentajes de CNT

La Figura 23 muestra los resultados obtenidos, en los que se puede apreciar un aumento de la pendiente de las rectas a medida que aumenta el porcentaje de CNT en las muestras, incrementando dichas pendientes en el paso de 0,3% a 0,4% CNT. Por tanto, todo hace indicar que a partir de 0.4% de CNT comenzarán a ser conductoras las muestras, lo que se trató de confirmar representando la conductividad frente a los porcentajes de CNT de las muestras, aplicando la Ecuación (2).

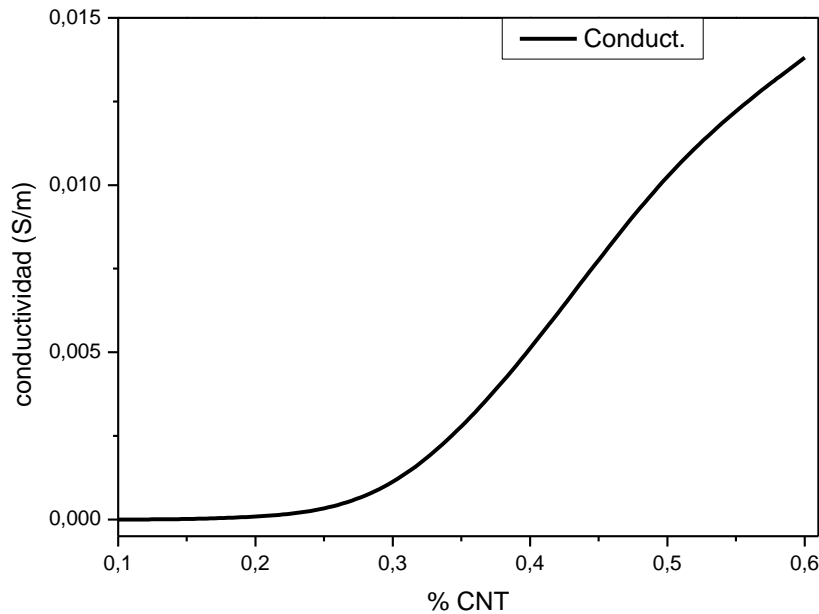


Figura 24. Curva de percolación de las muestras

Como se puede apreciar en la Figura 24, los porcentajes de 0,1, 0,2 y 0,3 no presentan conductividad, ya que las partículas de CNT se encuentran separadas entre sí por la matriz y la concentración de partículas (Φ) se encuentra por debajo de la concentración crítica de percolación (Φ_c). Al llegar a 0,4% CNT la conductividad aumenta bruscamente, lo que indica que $\Phi = \Phi_c$, concentración suficiente para que se produzca el aumento de la conductividad entre los electrodos. A partir de 0,6% se puede apreciar el inicio de una nueva meseta como la presente en los primeros porcentajes, esto ocurre cuando se supera la concentración crítica de percolación ($\Phi > \Phi_c$), donde la conductividad se mantiene prácticamente estable y las muestras ya son conductoras. Por tanto, se puede concluir que el umbral de percolación corresponde a los porcentajes de 0,4% y 0,5% de CNT, un umbral muy bajo que hace de los nanotubos de carbono unos *fillers* muy adecuados para la formación de láminas y sensores conductores.



3. CONCLUSIONES

Tras los estudios de caracterización realizados en el análisis de la resina comercial SPOT-E se ha podido establecer que ésta, además de ser adecuada para curar mediante radiación UV, también es termocurable. Este hecho implica que la temperatura será un aspecto a tener en cuenta a la hora de preparar y tratar las muestras. Además, para valorar la utilización de esta resina de tipo acrílica como matriz en nanocompuestos; al aumentar la cantidad de nanotubos de carbono, la dificultad de obtener muestras homogéneas y lisas aumenta, por lo que será una resina adecuada para emplear con bajos porcentajes de CNT.

Así mismo, se ha podido concluir que, a pesar de que todas las muestras adquieren una consistencia similar al cabo de 20 minutos, la cantidad de nanotubos de carbono influye en el curado de las muestras. El tiempo necesario para obtener el mismo grado de conversión en las muestras aumenta a medida que aumenta la cantidad de nanotubos de carbono.

Las muestras realizadas, y los ensayos químicos y mecánicos llevados a cabo durante la realización de este demuestran que los nanotubos de carbono son nanomateriales adecuados para obtener sensores y láminas 2D conductoras y piezorresistivas, consecuencia de su bajo umbral de percolación.

Dada la sencillez de la técnica empleada, adquiere importancia e interés en la fabricación de láminas 2D la posibilidad de obtener una mayor variedad de nanocomposites compuestos de diversos nanomateriales y resinas fotoactivas.

Dicho esto, este trabajo ha sentado las bases para la futura obtención de nuevos sensores y materiales inteligentes.

4. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Oliveira, J.; Correia, V.; Castro, H.; Martins, P.; Lanceros-Mendez, S. *Addit. Manuf.* **2018**, *21*, 269–283.
- (2) Bogue, R. *Assem. Autom.* **2014**, *34* (1), 16–22.
- (3) Elkhodr, M.; Shahrestani, S.; Cheung, H. *IEEE 2013 Tencon - Spring*,



TENCONSpring 2013 - Conf. Proc. **2013**, 218–222.

- (4) Drossel, W.-G.; Meinel, F.; Bucht, A.; Kunze, H. *Procedia Manuf.* **2018**, *21*, 197–204.
- (5) Arias Maya, L. S.; Vanegas Useche, L. *Sci. Tech.* **2004**, *10* (25), 143–148.
- (6) Eaton, W. P.; Smith, J. H. *Smart Mater. Struct.* **1997**, *6*, 30–41.
- (7) Schroeter, K. *Sens. Rev.* **2008**, *28* (1), 6–11.
- (8) Gruner, G. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (35), 3533.
- (9) Henrique, P.; Camargo, C.; Satyanarayana, K. G.; Wypych, F. *Mater. Res.* **2009**, *12* (1), 1–39.
- (10) Cummins, G.; Desmulliez, M. P. Y. *Circuit World* **2012**, *38* (4), 193–213.
- (11) Rahmandoust, M.; Ayatollahi, M. R. *Characterization of Carbon Nanotube Based Composites under Consideration of Defects*, **2016**.
- (12) Product properties | Spot-A Materials
<http://spotamaterials.com/shop/compare-products-2/list-of-properties/>
(accessed May 30, 2018).
- (13) NC7000™ - Nanocyl <http://www.nanocyl.com/product/nc7000/> (accessed May 30, 2018).
- (14) Ehrenstein, G. W.; Riedel, G.; Trawiel, P. *Thermal Analysis of Plastics: Theory and Practice*, **2004**.
- (15) Münstedt, H.; Starý, Z. *Polym. (United Kingdom)* **2016**, *98*, 51–60.
- (16) Cienytech - Distribuidor equipos y consumibles Waters y equipamiento de laboratorio - www.cienytech.com <http://www.cienytech.com/index.php>
(accessed May 31, 2018).
- (17) Coenen, K.; Gallucci, F.; Mezari, B.; Hensen, E.; van Sint Annaland, M. J. *CO2 Util.* **2018**, *24*, 228–239.



- (18) Nardi, T.; Sangermano, M.; Leterrier, Y.; Allia, P.; Tiberto, P.; Månson, J. A. E. *Polym. (United Kingdom)* **2013**, *54* (17), 4472–4479.
- (19) Rangari, V. K.; Bhuyan, M. S.; Jeelani, S. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2010**, *168* (1), 117–121.