



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

POLÍMEROS COMPUESTOS BASADOS EN NANOESTRUCTURA DE CARBONO
PARA DESARROLLAR MATERIALES CON MEMORIA DE FORMA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

CHRISTIAN IGNACIO SAGREDO MAIRE

PROFESOR GUÍA:
HUMBERTO PALZA CORDERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
RAÚL QUIJADA ABARCA
PATRICIO JORQUERA ENCINA

SANTIAGO DE CHILE
2017

RESUMEN EJECUTIVO
MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO
POR: CHRISTIAN SAGREDO MAIRE
SANTIAGO, 31 MARZO 2017
PROFESOR GUÍA: HUMBERTO PALZA CORDERO

POLÍMEROS COMPUESTOS BASADOS EN NANOESTRUCTURA DE CARBONO
PARA DESARROLLAR MATERIALES CON MEMORIA DE FORMA

El avance tecnológico y científico ha promovido la fabricación de “materiales inteligentes”, capaces de recibir información de su entorno, interpretarla y, así, cambiar sus funcionalidades de acuerdo a su propósito pre-determinado. Destacan en este grupo los polímeros con Memoria de Forma SMP, que pueden memorizar cierta geometría por deformación y recuperar su forma original, por medio de un estímulo sin contacto y sin la necesidad de intervención mecánica directa.

Los SMP representan una opción económica y versátil, respecto de otros materiales. Se pueden potenciar sus propiedades y funcionalidades añadiendo nanopartículas, donde destacan los nanorellenos con base de carbono. Específicamente nanotubos de carbono CNT y grafeno, dada la gran variedad de aplicaciones en que estos materiales pueden ser utilizados.

El objetivo general de esta investigación de tesis es caracterizar el efecto de la Memoria de Forma (SME de la matriz SMP), midiendo la recuperación de su forma original, como, así también, la incidencia de la concentración y el tipo de nanopartículas bajo los estímulos térmico y lumínico. Las muestras fueron preparadas, por medio de mezclado en fundido, donde la matriz elegida fue el co-polímero etileno-buteno, Engage™, y los rellenos CNT comercial y Óxido de Grafeno Térmicamente Reducido TrGO, sintetizado según el método Hummers.

El resultado principal es que todos los compósitos preparados alcanzaron una recuperación completa. En el caso de la estimulación térmica, la adición de carga aumentó el tiempo de recuperación de Memoria de Forma hasta en 2 [min], con respecto al SMP puro. Esto habla del detrimento que la rigidez del compósito causa sobre su recuperación. Sin embargo, en el caso de la estimulación lumínica, la adición de carga disminuyó el tiempo de recuperación hasta 6 [min] con respecto al SMP puro. Este resultado realza el poder de absorción de luz IR que brindan al SMP los rellenos sensibles a esta luz, CNT y TrGO. Además, comparativamente, el rendimiento del CNT como relleno superó al rendimiento del TrGO, en cuanto a SME (fue 1 [min] más rápido).

Puesto que las recuperaciones obtenidas fueron completas, el Engage™ y sus compósitos estudiados poseen un gran potencial para el amplio rango de aplicaciones que disponen, sin mencionar que responden a estímulos originales, que amplían el rango de aplicaciones.

Agradecimientos.

Este es el último paso de preparación para el acceso a una vida laboral profesional. Un paso sobrecargado de vivencias y seres que han permitido disfrutar del proceso, más que sólo del fin último. A todo aquello, se dirigen las líneas a continuación.

En primer lugar, agradecer a mi profesor guía, profesor Humberto Palza, por darme la oportunidad de aprender desde cero. Por su paciencia e interés durante mi cultivo. Por su exigencia, laboriosidad y meticulosidad que me invitaron a enfocarme en mi objetivo.

Al grupo de trabajo del laboratorio, por estar todos siempre atentos y dispuestos a ayudar durante las sesiones de trabajo. A Juanito, por enseñarme a usar los equipos, por sus pláticas y hacerme entender que la protección personal en el laboratorio es para uno mismo y el cuidado de los demás. Y a mis compañeros del Laboratorio. Si bien trabajábamos cada uno en lo suyo, se sentía como un trabajo en equipo.

Aquellos que conocí y me acompañaron durante los años de carrera. A Jaime, amigo y Maestro, por sus grandes enseñanzas y actitud ante la vida. Que el temperamento puede ser mi más grande enemigo. Por sus clases, porque el camino de vida que aprendí se preocupa del cuerpo y del espíritu por igual. Al combo, el grupo de amigos que no te deja tranquilo y te lleva por el mal camino, gracias a ustedes por los buenos ratos, las buenas conversas y buenos... momentos. A Natalia, que se presentó en mi vida durante esta etapa y que me ha ayudado a conocerme mejor a mí mismo. Gracias por valorarme y estar conmigo en todo momento. Disfruto mucho de nosotros.

Finalmente, a los que han estado conmigo desde el principio, aquellos que han sido mi soporte y forman parte de mí, de mi identidad. Mi familia, Catalina, la buena, Romanito, el malo y Jacint@, el feo. A Doña Ximena y Gonzalo, que fundaron los cimientos de quien ahora soy y han sido observadores en primera fila de lo que voy siendo.

Ahora sólo resta dejar de recordar el pasado, dejar de esperar el futuro con ansiedad y vivir el presente. Sobrevivir y ser feliz.

Tabla de Contenido.

Introducción.....	1
1. El Efecto de Memoria de Forma SME en polímeros.	3
1.1 Aplicaciones industriales.....	4
1.2. Aplicaciones biomédicas.....	5
1.3 Aplicaciones aeroespaciales.....	6
2. Conceptos importantes en el SME de polímeros.	7
2.1 Disposición de las cadenas en un polímero amorfo.....	7
2.2 Transición desde el estado vítreo al estado elástico.....	7
2.3 Elasticidad entrópica.....	8
3. Mecanismo Molecular de SME en polímeros.	8
3.1. Mecanismo Molecular de SME en polímeros por estímulo térmico.....	10
4. Protocolo para medición de recuperación de memoria de forma.	11
5. Clasificación de los SMPs.	12
5.1. SME de un camino.....	13
5.2. SME de dos caminos.	15
5.3. SME de triple forma.	15
5.4. Reforzamiento de SMP: SMP nano compósitos.	16
5.5. SMP nano compósitos electro sensibles.....	17
5.5.1. Percolación eléctrica.....	17
5.5.2. Piezoresistividad eléctrica: SMP electro sensible.	18
5.5.3. Nano-estructuras de Carbono: grafeno y nanotubo de carbono.	18
5.6. SMP nano compósitos sensibles a la Luz.....	23
6. Co-polímero etileno–buteno.	26
7. Objetivos.	30
7.1. Objetivo General.....	30
7.2. Objetivos Específicos.....	30
8. Metodología.....	31
8.1. Materiales.	31
8.2. Metodología.	31
8.2.1. Producción de TrGO.....	31
8.2.2. Nanocompósitos Engage/CNT y Engage/TrGO.	32

8.2.2.1. Preparación de los nanocompuestos.....	32
8.2.3. Caracterización.....	32
8.2.3.1. Conductividad eléctrica.....	32
8.2.3.2 Propiedades mecánicas (ensayo de tracción).....	32
8.2.4. Programación de memoria de forma (horno y simulador).....	33
8.2.5. Arduino.....	34
8.2.5.1. Medición en línea ensayo de piezoresistividad.....	35
9. Resultados y Discusiones.....	38
9.1. Propiedades Eléctricas.....	38
9.2. Propiedades Mecánicas.....	39
9.3. Recuperación en el tiempo por estímulo térmico, Engage/CNT.....	41
9.4. Efecto de la geometría sobre la recuperación en el tiempo por estímulo térmico, Engage/CNT.....	43
9.5. Recuperación en el tiempo por estímulo lumínico (Simulador Solar), Engage/CNT.....	45
9.6. Medición de la resistencia eléctrica durante el proceso de recuperación por estímulo lumínico (Simulador Solar), Engage/CNT 14%.....	48
9.7. Recuperación en el tiempo por estímulo térmico, Engage/TrGO.....	49
9.8. Comparación entre geometrías sobre la recuperación en el tiempo por estímulo térmico, Engage/TrGO.....	51
9.9. Recuperación en el tiempo por estímulo lumínico (Simulador Solar), Engage/TrGO.....	52
9.10. Comparación del TrGO y CNT sobre la matriz, durante la recuperación de Memoria de Forma bajo el estímulo térmico a 60°C y el estímulo lumínico en Simulador Solar.....	55
10. Conclusiones.....	57
Bibliografía.....	58
Anexos.....	63
Anexo A. Códigos programas Arduino y Processing.....	63
Anexo B. Curva de ensayo de tracción de los compósitos.....	64

Índice de Figuras.

Figura 1: Clasificación de algunos tipos de SMMs en el mundo de los materiales.[2]	2
Figura 2: Representación esquemática del SME de "un camino". Se pasa de la forma permanente a la forma temporal mediante el proceso de programación. Se recupera la forma permanente mediante un estímulo capaz de romper las barreras que inmoviliza al material.[8].....	3
Figura 3: Silla auto plegable en base a espuma de poliuretano, aún en fase de investigación.[13].....	5
Figura 4: Principio del SME del stent por estímulo térmico: antes de la aplicación (izquierda), después de reiniciar (derecha).[16]	6
Figura 5: Arquitectura general de los SMPs.[1]	10
Figura 6: Mecanismo SME para SMP termo sensibles.[20]	11
Figura 7: Esquema típico del SME térmico [21]	11
Figura 8: Ilustración esquemática del arreglo para los test de memoria de forma [21] ..	12
Figura 9: A la izquierda, proceso de recuperación de memoria de forma de la palabra "science" hechas de PDLLA/HA por estímulo térmico. A la derecha, el efecto de la recuperación y espesor de los compósitos de PDLLA/HA sobre su memoria de forma por estímulo térmico. [19].....	14
Figura 10: esquema SME según funcionalidad: para SME de un camino, una vez el estímulo se termina, la forma temporal se mantiene. Mientras que, para el SME de dos caminos, la forma temporal puede recuperarse a la forma permanente cuando el estímulo se acaba. [1]	15
Figura 11: Efecto de triple memoria de forma de dos caminos, reversible, bajo tensión constante durante test termo mecánico. Primero, forma original C, B y A durante enfriamiento y posterior calentamiento B y C. [25].....	16
Figura 12: Representación esquemática del concepto de percolación. De izquierda a derecho: enrejado sin sitios cargados, enrejado con al menos un 50% de sitios cargados y enrejado con un 67% de sitios cargados con un camino existente de un extremo a otro, o sea, percolado.....	18
Figura 13: Grafeno (superior) y las posibles estructuras del carbono a las que da origen (abajo): fullereno (izquierda), nanotubos de carbono (centro) y grafito y/o diamante (derecha) [30].....	19
Figura 14: A la izquierda, conductividad de los compósitos PU/SWCNT en función del contenido de SWCNT. A la derecha, el SME por activación eléctrica para el compósito a 4% de SWCNT, a 5°C y 30V [38].....	21
Figura 15: (a) Temperatura de la muestra en función del tiempo de aplicación del voltaje (b) Conductividad de los compósitos, a distintas dispersiones de CB, en función del tiempo de recuperación bajo un voltaje de 10V [39].....	22
Figura 16: Lado izquierdo: estado inicial deformado, temperatura ambiente. Lado derecho: estado recuperado. Morthane/CNT 1% en peso [40]	24
Figura 17: Izquierda: Recuperación vs temperatura en relación al SMP y SMP/CB. Derecha: ángulo de recuperación vs tiempo en relación al SMP y SMP/CB [43].....	24

Figura 18: (a) Comparación de la recuperación de forma antes (izquierda) y después (derecha) por estímulo lumínico IR. TPU puro no se recuperó mientras que el compuesto TPU/grafeno sulfonado 0.1% wt sí se contrajo. (b) Compósito TPU/grafeno sulfonado 1% wt se contrajo y levantó un peso de 21.6 [g] y 3.1 [cm] bajo estímulo lumínico IR. [44]	25
Figura 19: Clasificación polímeros CGCT.[46]	27
Figura 20: Izquierda, información del Mw para la co-polimerización del etileno octeno. Catalizador MAO, 450 psi etileno, 10 minutos de reacción. Derecha, Densidad del etileno octeno en función del contenido de octeno para co-polímeros elastoméricos. [47]	28
Figura 21: Recuperación para compósitos EOC/CB por estímulo térmico a 90°C en dependencia del tiempo de recuperación [39].....	29
Figura 22: Comparación geometrías, primera, 20x90x1 mm ³ , segunda, 20x40x1 mm ³	33
Figura 23: Izquierda, disposición de la muestra en molde para preparar la forma temporal. Derecha, disposición de una muestra en el horno y bajo el Simulador Solar encendido.....	34
Figura 24: Microprocesador Arduino UNO.	35
Figura 25: Esquema de circuito de medición Arduino.	36
Figura 26: Curvas experimentales de percolación eléctrica.	38
Figura 27: Curvas Esfuerzo vs Elongación para la matriz con relleno CNT y TrGO.	41
Figura 28: Recuperación de la memoria de forma vs el tiempo de recuperación para Engage TM a distintas concentraciones de CNT por estímulo térmico a 60°C.	42
Figura 29: Comparación de geometría en cuanto a recuperación vs tiempo de recuperación para las distintas concentraciones de CNT por estímulo térmico.	44
Figura 30: Recuperación de memoria de forma vs tiempo de recuperación para Engage TM a distintas concentraciones de CNT por estímulo lumínico.	46
Figura 31: Temperatura en función del tiempo de exposición al Simulador Solar para rellenos con CNT.....	47
Figura 32: Resistencia Relativa en función de la recuperación para la muestra Engage/CNT 14% bajo estímulo lumínico IR en Simulador Solar.	48
Figura 33: Recuperación de la memoria de forma vs el tiempo de recuperación para Engage TM a distintas concentraciones de TrGO por estímulo térmico a 60°C.	50
Figura 34: Comparación de geometría en cuanto a recuperación vs tiempo de recuperación para las distintas concentraciones de TrGO por estímulo térmico.....	51
Figura 35: Recuperación de memoria de forma vs tiempo de recuperación para Engage TM a distintas concentraciones de TrGO por estímulo lumínico.	53
Figura 36: Temperatura en función del tiempo de exposición al Simulador Solar para rellenos con TrGO.	54
Figura 37: Comparación de la recuperación de la memoria de forma en función del tiempo de recuperación para los dos rellenos, TrGO y CNT, bajo estímulo térmico en horno a 60°C.	55
Figura 38: Comparación de la recuperación de la memoria de forma en función del tiempo de recuperación para los dos rellenos, TrGO y CNT, bajo estímulo lumínico en el Simulador Solar.....	55

Figura 39: Curvas Esfuerzo vs Elongación para la matriz pura y con relleno CNT y TrGO.64

Índice de Tablas.

Tabla 1: Clasificación SMP según estímulo.	13
Tabla 2: Propiedades experimentales mecánicas, térmicas y eléctricas de distintos materiales.....	20
Tabla 3 : Propiedades relevantes del Engage TM HM 7487.[48]	29
Tabla 4: Propiedades Mecánicas compósitos estudiados.....	39

Introducción.

El creciente avance de la tecnología requiere constantemente el estudio y producción de nuevos materiales que aúnen propiedades, cuya aplicación contribuyan a la resolución o mejora de problemáticas existentes. Entre ellos destaca el grupo de materiales llamados ‘materiales inteligentes’.

Un “material inteligente” es aquel material que puede recibir información de su entorno y/o de su propio estado, interpretarla, y así cambiar sus funciones de acuerdo a su propósito pre-determinado. Una de las ramas más importante de los “materiales inteligentes”, corresponde a los materiales que responden a estímulos (Stimuli-Responsive Material SRM), debido principalmente al amplio espectro de aplicaciones.[1]

Como se ilustra en la Figura 1, un SRM es capaz de responder a un estímulo en particular alterando sus propiedades químicas o físicas. Por lo tanto, en cuanto alteración física, existe un grupo de SRM que es capaz de cambiar su forma en presencia del estímulo correcto. Si el cambio de forma es espontáneo e instantáneo, se trata de un material que cambia su forma (Shape Change Material SCM). [2]

Por el contrario, el grupo de los materiales con memoria de forma (Shape Memory Material SMM) destacan por su capacidad de recuperar su forma original desde una significativa –y aparente– deformación plástica cuando se les aplica un estímulo en particular. Esto es conocido como el “efecto de memoria de forma” (Shape Memory Effect SME). En la actualidad, los SMM más importante son las aleaciones con memoria de forma (Shape Memory Alloys SMAs) y los polímeros con memoria de forma (Shape Memory Polymers SMPs). [2][3]

La fabricación de materiales inteligentes tiene consiguientemente un gran interés debido al amplio espectro de aplicaciones que puede cubrir. Por ejemplo, un implante, en forma compacta, puede ser injertado por una pequeña incisión y luego recobrar su forma original en el interior del cuerpo por efecto de la temperatura corporal y obtener, así, la estabilización mecánica. [4]

Si se va un poco más lejos, en cuanto a SMP, se considera el potencial ahorro económico que significa el proceso de fabricación de estos materiales contando, además, el fácil tratamiento con el cual se puede manipular la temperatura de trabajo del material, según el uso específico donde se le requiera, más usualmente, en temperaturas cercanas a la temperatura ambiental.

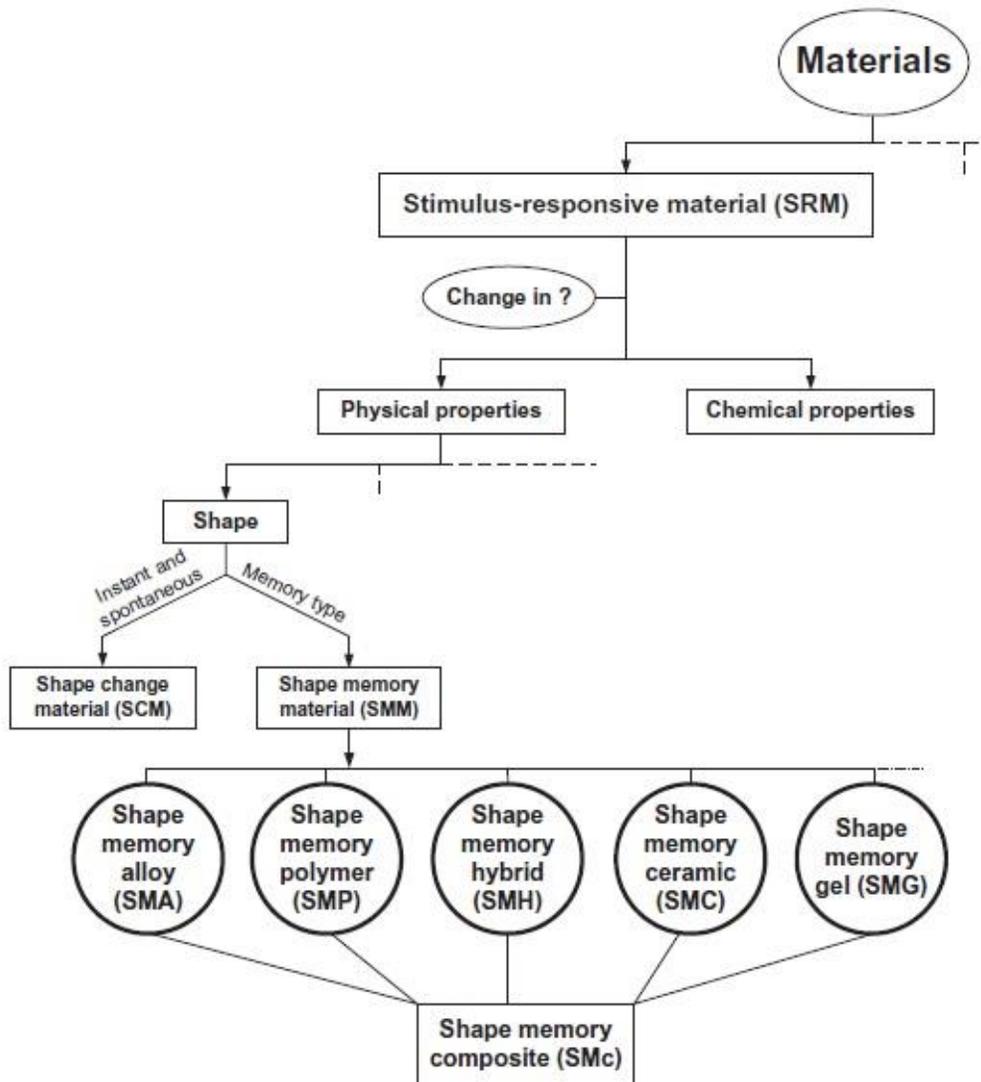


Figura 1: Clasificación de algunos tipos de SMMs en el mundo de los materiales.[2]

Por otro lado, y justificando su amplio espectro de aplicaciones, los SMP's pueden recuperar su forma original por distintos estímulos, siendo el térmico y sus derivaciones los más comunes, como a través de conducción eléctrica, sensibilidad a la luz y campos magnéticos. Lo anterior se puede lograr añadiendo partículas al SMP, siendo relevantes para este estudio nanopartículas, tales como los nanotubos de carbono y el grafeno.

Ahora bien, puesto que las investigaciones sobre esta área no superan las cuatro décadas, resulta interesante caracterizar y estudiar los rendimientos y potencialidades de nuevos materiales, en cuanto a su recuperación térmica y por estímulos relevantes, como lo es la sensibilidad a la luz, más específicamente, a la radiación infrarroja.

1. El Efecto de Memoria de Forma SME en polímeros.

El SME no es una propiedad intrínseca de los polímeros, esto significa que los polímeros no exhiben este efecto por sí mismos. La Memoria de Forma resulta de una combinación entre la morfología del polímero y un procesamiento específico al mismo. Esto se puede entender como una funcionalización del polímero. [5]

Se denominan SMP's a los polímeros capaces de *memorizar* una forma permanente y esta puede ser manipulada con el objetivo de *fijar* una nueva forma temporal, lo que se puede llamar como proceso de programación. El Proceso de Programación se logra mediante la inmovilización del material, comúnmente por vitrificación o cristalización. Finalmente, un estímulo, que puede ser térmico, eléctrico o ambiental, gatillará la recuperación desde la Forma Temporal a la Forma Permanente, o memorizada. La recuperación está asociada a la deformación elástica almacenada durante la anterior manipulación. Ver Figura 2. [6][7][8][9]

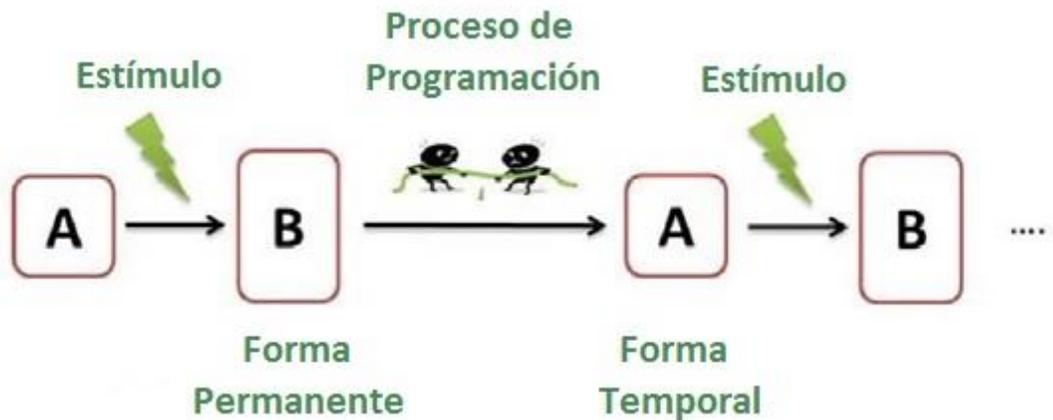


Figura 2: Representación esquemática del SME de "un camino". Se pasa de la forma permanente a la forma temporal mediante el proceso de programación. Se recupera la forma permanente mediante un estímulo capaz de romper las barreras que inmoviliza al material.[8]

En comparación con las aleaciones metálicas con memoria de forma SMA, los SMP's tienen un ciclo de programación y recuperación mucho más corto en tiempo y pueden llegar a tasas de deformación mucho más altas entre la forma temporal y la forma permanente. [5][10] Desde un aspecto ingenieril, programar las propiedades de los polímeros es mucho más fácil comparado con un metal/aleación. [11] Además, el costo de material y de procesamiento de polímeros, tradicionalmente es mucho más barato. [3]

Otras ventajas de los SMP's sobre los SMA's son

- Menor densidad.
- Fácil producción de alta calidad en casi cualquier forma especificada (películas delgadas y ultra delgadas, cables, espumas con una diferente porosidad, etc.) a diferentes escalas.
- Posibilidad que sean transparentes, conductores eléctricos, magnéticos e inclusive sensores de temperatura.
- Potencial de reciclaje y reutilización.
- Muchos SMP's tiene buena estabilidad química, biocompatibles y biodegradables. [2][12][3]

Los SMP's han despertado gran atención en la comunidad científica e ingenieril debido a su capacidad de recordar dos formas a diferentes condiciones. Lo que genera un gran potencial de aplicación como sensores, actuadores, dispositivos inteligentes, grabadores multimedia, entre otros. [9]

Otros usos populares para estos materiales son el utilizarlos en superficies, como films o recubrimientos, para afinar las propiedades de la superficie cambiando la forma de la superficie del mismo polímero. Inclusive, son de interés en materiales de grandes dimensiones, pues, con inclusiones de material polimérico se puede cambiar la forma de todo el conjunto. Así, se han desarrollado y probado componentes plegables y estructuras aeroespaciales, además, de bisagras, antenas, reflectores ópticos, pieles que cambian de forma, textiles inteligentes. [8][12] A continuación se presentan ejemplos de aplicaciones en distintas áreas.

1.1 Aplicaciones industriales.

El descubrimiento del poliuretano termoplástico con memoria de forma superó la dificultad de procesamiento de los antiguos polímeros. En efecto, estos materiales encontraron un amplio rango de aplicaciones, por ejemplo, una silla auto plegable (que aún es fase de investigación) puede reducir su tamaño al 5% del original para mayor facilidad de transporte y se expande calentándola, como una "palomita de maíz". Ver Figura 3. [13]

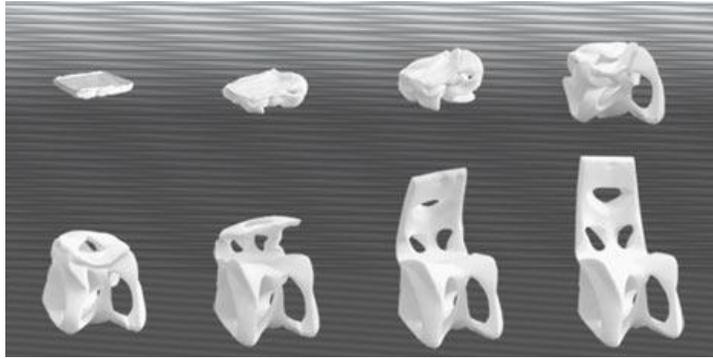


Figura 3: Silla auto plegable en base a espuma de poliuretano, aún en fase de investigación. [13]

1.2. Aplicaciones biomédicas.

Se ha reportado que, entre un 50% y 70% de las patentes concernientes a la tecnología de SMP, apuntan a aplicaciones médicas. Algunas de las actuales fuentes comerciales que proveen de cirugías mínimamente invasivas, tales como New Ortho Polymers, MnemoScience y MedShapeSolutions, han sido citadas. [7]

Se ha estudiado el uso de SMP's para tratar aneurismas intracraneales. El tratamiento típico para grandes aneurismas es por embolización usando espirales de platino. Sin embargo, en alrededor del 15% de los casos de aneurisma tratados con espirales de platino resulta una eventual re-abertura a causa de que el platino es un material bio inerte. Una solución a esto es el uso de espirales de implante de poliuretano con tantalio, debido a su alta bio actividad, su fuerza de recuperación y que puede ser preprogramado cuando alcanza la temperatura corporal. [14]

Un campo de investigación para la aplicación de SMP's en la medicina es como matriz controlada para la liberación de drogas. Se ha estudiado el uso del co polímero poliéster uretano, que reúne tres funcionalidades independientes relevantes para este campo: un SME combinado con ser bio degradable y permitir la liberación controlada de drogas. [15]

Dentro del mismo campo destacan las prótesis internas, llamadas stent que, por medio de cirugía poco invasiva, se insertan en el interior del organismo para la liberación de drogas y así evitar ataques al corazón. La mayoría de los stent comercializados son metálicos, pero, persisten problemas como el tamaño del stent y efectos no deseados al contacto con la sangre y tejidos. Por esta razón, existen estudios de un stent confeccionado con poliuretano termoplástico. [16]

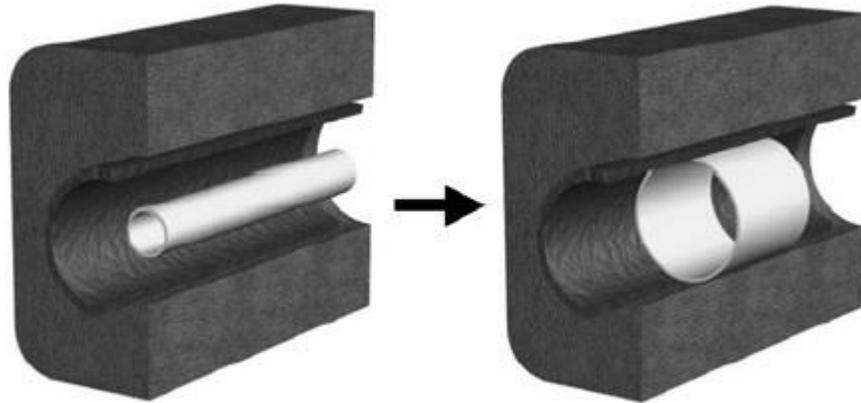


Figura 4: Principio del SME del stent por estímulo térmico: antes de la aplicación (izquierda), después de reiniciar (derecha).[16]

Como se muestra en la Figura 4, el principio de SME permite a la prótesis implantarse en la arteria, donde, además, actuará de liberador de drogas para evitar problemas como la re-estenosis.

1.3 Aplicaciones aeroespaciales.

En cuanto a la aplicación aeroespacial, los SMP's tienen una ventaja considerable frente a los SMA's: su peso. El peso de los materiales utilizados en los nuevos sistemas aeroespaciales es uno de los problemas cruciales. Por ejemplo, el Boeing 787 Dreamliner utiliza más de un 50% de polímeros y sus compósitos en su estructura primaria. Consecuentemente, muchos esfuerzos han sido aplicados en el desarrollo de nuevos SMP's para aplicaciones aeroespaciales, convirtiéndola en un campo potencial para nuevas aplicaciones. [8]

Gran interés ha cobrado los SMP's de bajo costo para estructuras auto plegables con usos como paneles solares, velas solares, protectores solares o antenas radares. Dispositivos plegables también son útiles para aplicaciones en el espacio exterior. La posibilidad de cambiar su configuración estructural en órbita se potencia con el uso de bisagras mecánicas, dispositivos que almacenen energía y herramientas motorizadas. [12]

Se han desarrollado y calificado para el uso comercial como componente desplegable y estructuras, algunos SMP's como resinas epoxi. Se ha demostrado que el uso de estos SMP's, en tanto que reforzamiento, mejora dramáticamente las propiedades mecánicas cuando se compara con los SMP's puros. Destacan las bisagras/actuadoras mecánicas consistentes en muchas partes móviles para usos, por ejemplo, en resortes de torsión, amortiguadores y dispositivos de bloqueo mecánico. [17]

2. Conceptos importantes en el SME de polímeros.

2.1 Disposición de las cadenas en un polímero amorfo.

En la matriz de un polímero amorfo, las cadenas poliméricas se disponen bajo una distribución aleatoria, prescindiendo del orden otorgado por los cristales de un polímero semicristalino. Cualquier conformación de las cadenas poliméricas tendrá la misma energía interna. Si W expresa la probabilidad de cierta conformación, el estado más probable de un polímero amorfo será una conformación fuertemente enroscada, que corresponde al estado de máxima entropía, de acuerdo a la ecuación de Boltzmann (1), donde S = entropía y k = constante de Boltzmann.[6]

$$S = k \ln W \quad (1)$$

2.2 Transición desde el estado vítreo al estado elástico.

En el estado vítreo, cualquier movimiento de los segmentos del polímero están privados. Esto cambia cuando ocurre la transición al estado elástico que, por medio de un incremento en la activación térmica, los segmentos adquieren una mayor rotación en sus enlaces. La mayoría de las macromoléculas tomarán una conformación enroscada y compacta ya que es la conformación más favorable entrópicamente. Por lo tanto, en este estado no es probable una conformación estirada.

En el estado o régimen elástico, un polímero con suficiente peso molecular ($M_n > 20.000$) se estirará en la dirección de la fuerza externa aplicada. Si el esfuerzo de tracción se aplica por un intervalo corto de tiempo, el enredado de cadenas del polímero junto con sus vecinos directos impedirán un movimiento grande sobre las cadenas. En consecuencia, la muestra recuperará su largo inicial cuando el esfuerzo externo sea retirado. En este sentido, la muestra presenta cierta memoria para el estado sin estiramiento. A esta recuperación se le suele llamar Efecto de Memoria, que es básicamente la tendencia de la muestra de volver a su estado original, a su estado de conformación más estable.

Sin embargo, si el esfuerzo externo se aplica por un intervalo largo de tiempo, toma lugar un proceso de fluencia que conlleva a una deformación plástica e irreversible sobre la muestra. Esto se explica por el desenredo y reordenamiento de las cadenas poliméricas. La tendencia de las cadenas poliméricas a desenredarse y reordenarse entre ellas permite que se orienten en nuevas posiciones, sometándose al proceso de fluencia y formando nuevos enredados que son entrópicamente más favorables.

De forma similar, el incremento en la temperatura por sobre la temperatura de transición vítrea favorece la movilidad de los segmentos y disminuye sus propiedades mecánicas en el estado elástico, pudiendo ser estirado por una fuerza externa.

2.3 Elasticidad entrópica.

El susodicho reordenamiento o fluidez de las cadenas poliméricas bajo un esfuerzo se puede detener, casi completamente, por el entrecruzamiento de las cadenas. El entrecruzamiento se puede entender como “enredados permanentes” y evita que las cadenas se reordenen. Estos materiales se llaman elastómeros. El entrecruzamiento puede ser químico o físico. El primer proceso forma polímeros insolubles que se hinchan en buenos solventes. Su forma se define durante el entrecruzamiento y no puede cambiarse.

Los elastómeros termoplásticos (que se pueden deformar con el calor) contienen puntos de red físicos, propios del entrecruzamiento. Un requisito para la formación de puntos de red es la existencia de una morfología de fases separadas del material, conteniendo bloques de co-polímeros con componentes termodinámicamente inmiscibles. La transición térmica más alta está relacionada con los segmentos duros de la fase de formación. Mientras no se exceda esta transición térmica, estas estructuras reestabilizarán la forma permanente, actuando como unos puntos de red físicos en el material.

Además de los puntos de red, la red contiene componentes flexibles en la forma de segmentos de cadenas amorfos. Si la temperatura de transición vítrea de esos segmentos está por debajo de la temperatura de trabajo, la red será elástica. Estos materiales muestran elasticidad entrópica y pueden ser estirados con una pérdida de entropía. La distancia entre puntos de red aumenta durante el estiramiento y se reorientan. Tan pronto como la fuerza externa es retirada, el material vuelve a su forma original y recupera su entropía perdida. Como resultado, la red del polímero es capaz de mantener el estrés mecánico en equilibrio.

Los elastómeros exhiben algunas propiedades extraordinarias: se calientan cuando son estirados; su módulo elástico aumenta al calentarse; el coeficiente de expansión térmica para un elastómero estirado es negativo sobre la temperatura de transición vítrea; bajo la temperatura de transición vítrea la muestra se comporta como un vidrio y se contrae si se sigue enfriando. Mientras el coeficiente de expansión térmica es negativo para una muestra estirada, es positivo para una muestra sin carga.

3. Mecanismo Molecular de SME en polímeros.

Un polímero presentará memoria de forma útil si el material puede ser estabilizado en su estado deformado, o forma fijada, en un rango de temperatura relevante para su aplicación. Esto se puede conseguir si las cadenas dentro de su red molecular pueden cambiar, en tal caso, la flexibilidad de los segmentos será función de la temperatura.[6]

Un modelo general propuesto, muestra una arquitectura en 3D basada en el desarrollo de mecanismos moleculares, de una estructura o taxonomía sintética, que no se limita a ciertos tipos de SMP, sino que puede describir cualquiera. Ver Figura 5. [1]

Como se aprecia en la Figura 5, un SMP se compone de una red estable (nerpoint) y una transición reversible (switch). La red estable determina la forma permanente del polímero, y esta puede ser de naturaleza química, formando enlaces covalentes, o de naturaleza física, formando enlaces no covalentes. El entrecruzamiento físico está formado por cristales, dominios duros amorfos u otras formas de cadenas entrelazadas. Las transiciones reversibles son las principales constituyentes y responsables de las tensiones de fijación y recuperación del SMP. Así, la fase amorfa, fase semi-cristalina o cristales líquidos, pueden servir como transiciones reversibles para SMPs térmicamente inducidos. [18]

La interacción entre las fases mencionadas, red estable y transición reversible, permite que ocurra el SME. Tomando por ejemplo la inducción térmica, cuando se eleva la temperatura del polímero por sobre su transición vítrea, la fase reversible provoca estrés de deformación, pero la fase estacionaria, o red estable, mantiene la tensión con el objetivo de que no sucedan cambios irreversibles. El polímero trae deformación (ε_t) en la tensión ejercida a altas temperaturas, el cual se puede dividir en varias partes, incluyendo deformación elástica en el estado vítreo (ε_1), alta deformación elástica en el estado elástico (ε_2), deformación visco elástica en el régimen de estado viscoso (ε_3). La deformación ($\varepsilon_t = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$) se congela después que el material se enfríe. Cuando el material se calienta nuevamente por sobre su temperatura de transición vítrea, este debería recuperar su forma original completamente, pero en la práctica no lo hace completamente porque ε_3 es una tensión irreversible para polímeros amorfos. Por lo tanto, se necesita una fase estacionaria para prevenir desde el principio la deformación ε_3 . [19]

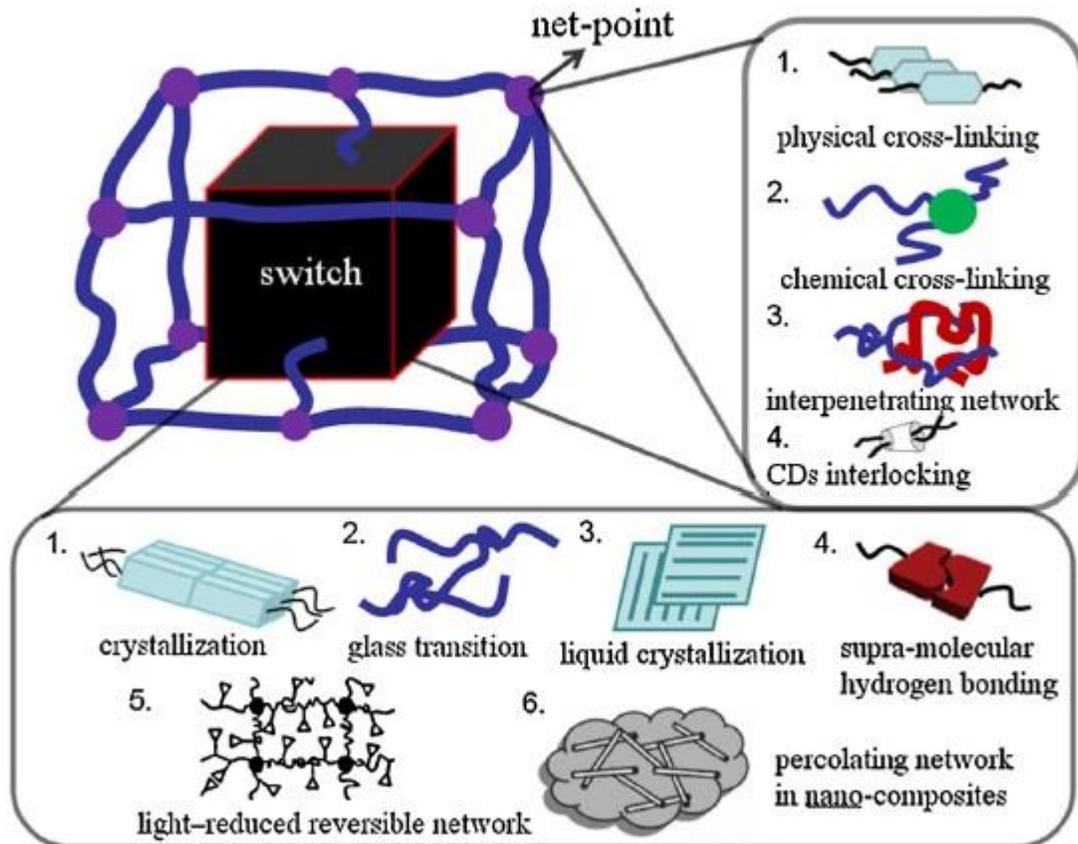


Figura 5: Arquitectura general de los SMPs.[1]

3.1. Mecanismo Molecular de SME en polímeros por estímulo térmico.

Un SMP puede activar su memoria de forma por estímulo térmico cuando los segmentos reversibles dependen de una transición térmica T_{trans} . A temperaturas por sobre T_{trans} los segmentos serán flexibles, mientras que la flexibilidad de las cadenas por debajo de T_{trans} será parcialmente limitada. Si se establece que la temperatura de transición sea la del punto de fusión $T_{trans} = T_m$, al enfriarse por debajo de T_{trans} se iniciará la cristalización. El nivel de cristalización alcanzado siempre es incompleto, lo que significa que permanecen segmentos amorfos en la estructura. [6]

La Figura 6 ilustra esquema del efecto de memoria de forma en polímeros en cuatro etapas. Se basa en el funcionamiento de un polímero con sensibilidad térmica.

El paso 1 consiste en la forma que puede memorizar un SMP cuando este se calienta por sobre su temperatura de transición T_{trans} . Para este ejemplo, transición vítrea T_g , y se moldea por compresión o extrusión. En esta etapa se afirma que el SMP tiene dos fases: una fase o red estable y otra de transición reversible. La primera, hace referencia a la fase cristalina y la segunda a la fase amorfa del SMP. La fase amorfa es

la que presenta la elasticidad a temperaturas por sobre T_g , siendo fácil de deformar cuando se le aplica una fuerza. Por tanto, se le puede otorgar al SMP una nueva forma (paso 2). En el paso 3 se memoriza esta nueva forma enfriando el SMP por debajo de T_g . A esta nueva forma se le denomina 'forma fijada'. Finalmente, en el paso 4 se puede recuperar la forma original calentando el SMP por sobre T_g , sin aplicarle ninguna fuerza pudiendo repetir todo el proceso de nuevo. [20]

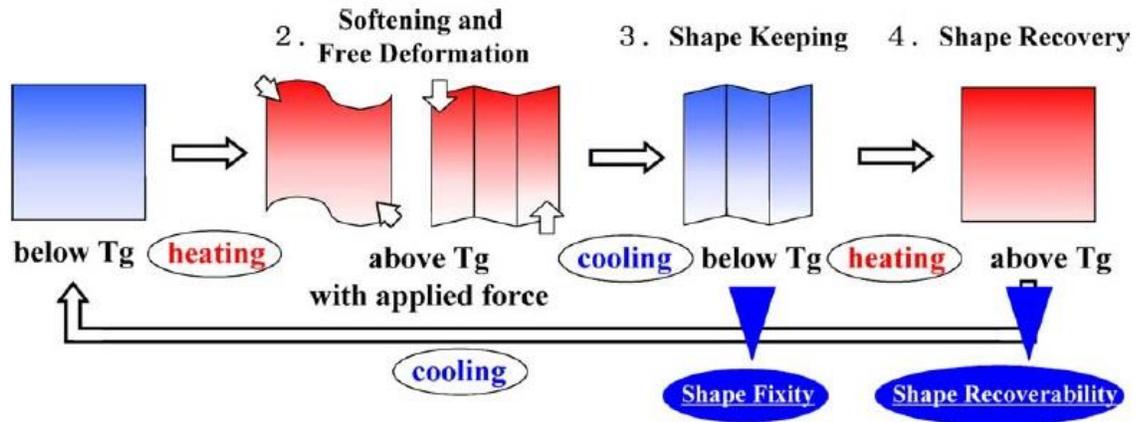


Figura 6: Mecanismo SME para SMP termo sensibles.[20]

4. Protocolo para medición de recuperación de memoria de forma.

Con la idea de estandarizar y generar un protocolo de recuperación de los SMP's que se pueda medir cuantitativamente y no sólo cualitativamente, se presenta el esquema de la Figura 7. Este consiste en un esquema del ciclo termo mecánico típico de un SME donde X. Lan [21] explica el proceso en los siguientes 3 pasos: (1) Forma original o de fábrica; (2) calentar el SMP sobre su temperatura de fusión y deformarlo aplicando una fuerza externa, luego enfriarlo debajo de la temperatura de fusión, removiendo la fuerza externa para obtener la forma temporal, finalmente (3) calentar sobre la temperatura de fusión para alcanzar la recuperación a la forma original. [21] [12]

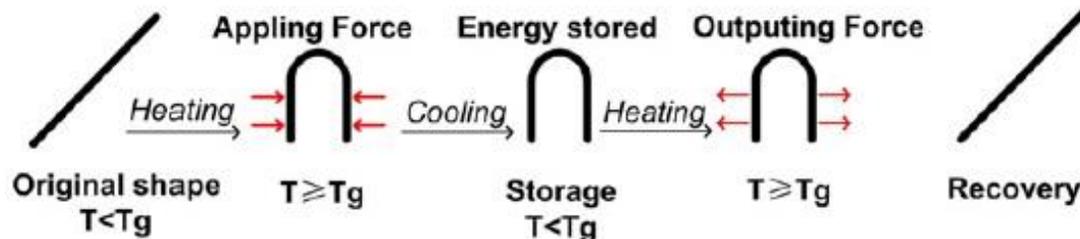


Figura 7: Esquema típico del SME térmico [21]

El método expuesto por Lan para calcular el ángulo de recuperación se muestra en la Figura 8. Se trata de una muestra con cierta deformación angular θ_0 , ángulo inicial, que cuando termina el test de memoria de forma resulta con un ángulo θ_N .

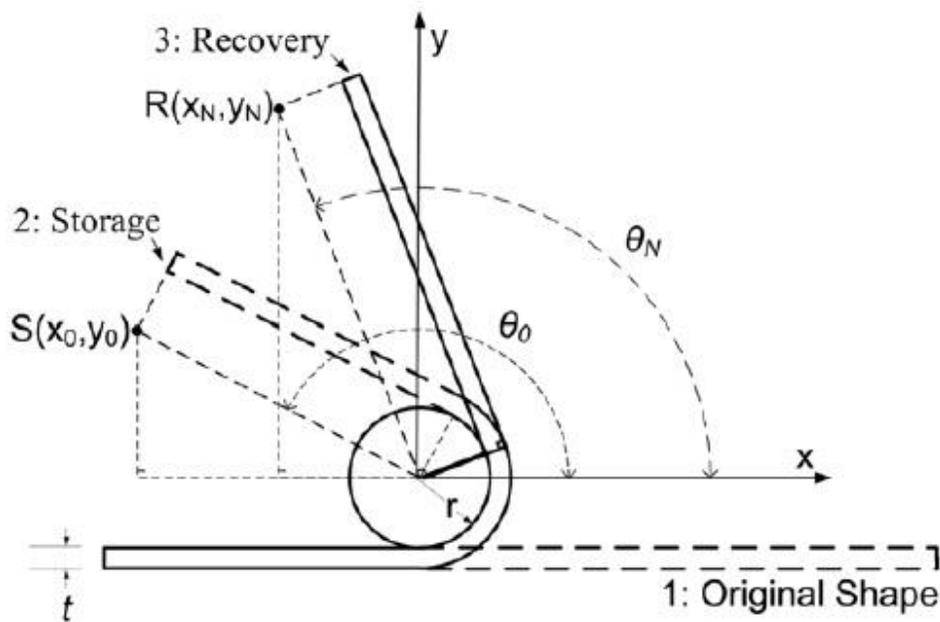


Figura 8: Ilustración esquemática del arreglo para los test de memoria de forma [21]

Para cuantificar la recuperación del compuesto se utiliza la siguiente expresión:

$$r = \frac{\theta_N - \theta_0}{180^\circ - \theta_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

El 100% de recuperación se alcanza cuando $\theta_N = 180^\circ$. [22]

Lan experimentó con una resina de estireno entrecruzada químicamente con tres capas planas de fibra de carbono como relleno. Las dimensiones de las muestras fueron de $50 \times 9 \times 3 \text{ mm}^3$ obteniendo recuperaciones del 90% por sobre la temperatura de fusión (64°C).

5. Clasificación de los SMPs.

Existen muchas clasificaciones para los SMPs. Por ejemplo, de acuerdo a su red estable, se han dividido, según su entrecruzamiento físico o químico e, incluso, según su transición reversible, tipo T_g para SMP con fase amorfa y tipo T_m para SMP con fase cristalina [23].

De cualquier modo, resulta útil clasificar los SMP según el estímulo externo y su procesamiento para alcanzar el SME. El efecto Joule, luz o humedad pueden ser usados

para provocar la recuperación del SMP después de su deformación. Además, el efecto Joule se puede conseguir de forma directa o indirecta, incluyendo, en esta última, estímulos por electricidad, campos magnéticos y luz infrarroja. En la Tabla 1 se resume el contenido. [1]

Tabla 1: Clasificación SMP según estímulo.

Estímulo	Clasificación
Temperatura	Termo Sensible
Electricidad	
Magnético	
Agua	Sensible al Agua
Luz/Radiación	Sensible a la luz
Oxidación/Reducción	Redox Sensible

Por otro lado, a medida que se conoce más sobre el mecanismo de SME, crece la preocupación sobre la funcionalidad de los SMP's. Además del mecanismo fundamental de doble forma de un paso, se pueden obtener SMP's reversibles por el mecanismo de dos pasos e incluso obtener dos o tres formas en un mismo material.

5.1. SME de un camino.

Este es el más simple y común SME's de los SMP's. Corresponde a una forma de programación muy flexible, versátil y aplicable debido a lo fácil de su programación, en comparación a la de dos caminos. La forma original o permanente está predefinida por el proceso de manufactura, mientras que la forma temporal dependerá del uso y, por tanto, del proceso de programación. [1] Ejemplos de este tema son abordados a continuación.

Se ha experimentado con compósitos sin entrecruzar químicamente. Obtener buenos resultados de recuperación en memoria de forma sin entrecruzar químicamente ha sido difícil, debido a que se debe encontrar una matriz que sostenga su red estable y no se pierda al superar la temperatura de fusión. Sin contar que esta temperatura de fusión esté en rangos de trabajo cercano a la temperatura ambiente.

En tal línea, X. Zheng sintetizó compósitos de poli(D,L-Láctido) e Hidroxiapatita (PDLLA/HA) a diferentes proporciones con temperatura de fusión aproximada de 55°C. A la razón de 7:3 y a una temperatura de deformación de 70°C obtuvo el interesante resultado de la Figura 9, recuperando su forma original a los cien segundos por estímulo térmico.

Tal recuperación en su memoria de forma se debe, explica Zheng, a la unión de una matriz polimérica amorfa, PDLLA, con cristales de fosfato de calcio, como relleno, que generan la fase estacionaria o estable y la fase reversible o de transición, aspectos básicos para el funcionamiento de la memoria de forma, visto anteriormente en el 3. Mecanismo Molecular.[19][20]

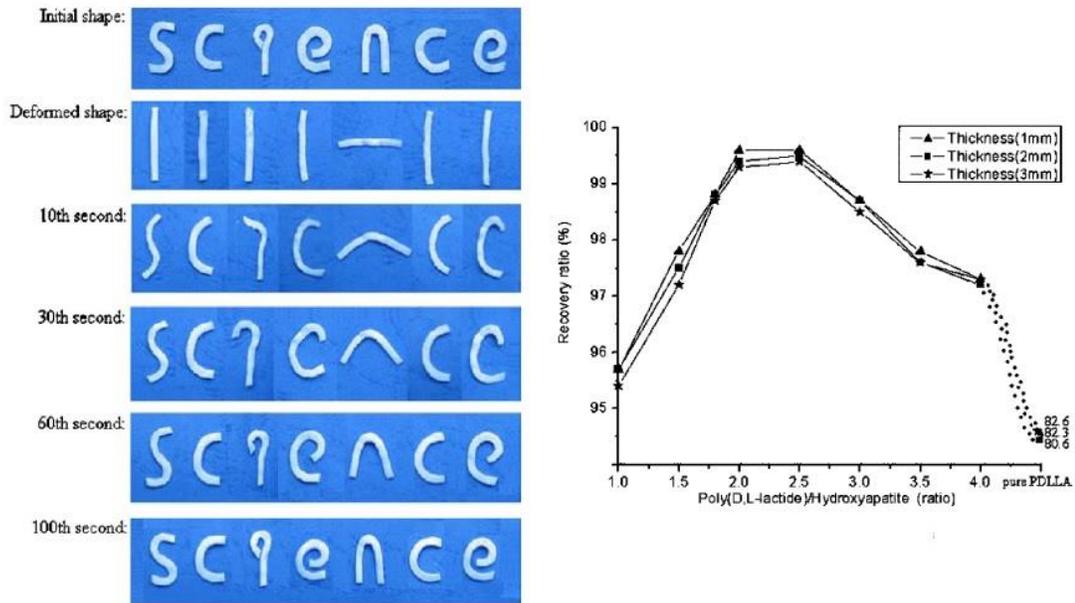


Figura 99: A la izquierda, proceso de recuperación de memoria de forma de la palabra "science" hechas de PDLLA/HA por estímulo térmico. A la derecha, el efecto de la recuperación y espesor de los compósitos de PDLLA/HA sobre su memoria de forma por estímulo térmico. [19]

Además, Zheng estudió el mismo material por el protocolo descrito en el capítulo anterior, que será denominado "por doblado". Utilizó muestras de compósitos de dimensiones $10 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$ y estudió la variación de la proporción matriz/relleno y del espesor de las muestras, resumidos en la parte derecha de la Figura 9.

Obtuvo recuperaciones máximas de un 99.6%, encontrando la razón óptima de relleno y concluyendo que el espesor afecta muy poco a la recuperación final del compósito, pero sí al tiempo de recuperación, siendo las muestras con menor espesor las que demoran menos tiempo en alcanzar la recuperación final. Esto se debe a que termodinámicamente las muestras con mayor espesor tienen mayor energía molecular interna y, por tanto, requieran mayor energía para deshacerse de sus interacciones moleculares. En consecuencia, las muestras con mayor espesor requieren más tiempo en alcanzar la recuperación final.[19]

5.2. SME de dos caminos.

Existe un gran interés por este tipo de mecanismo, pues, permite aplicaciones para materiales inteligentes, en tanto actuadores reversibles. Se detallan este y otros mecanismos en la Figura 10. La ventaja de este tipo de mecanismo es que no requiere una pre-deformación. Cambian su forma con el estímulo correcto y se recuperan cambiando la amplitud o la dirección del estímulo. El SME de dos caminos ha sido estudiado principalmente en elastómeros cristalinos líquidos, ya que sus mitades mesogénicas (que no son líquidos ni sólidos propiamente tal) y sus propiedades elásticas lo posibilitan. [24]

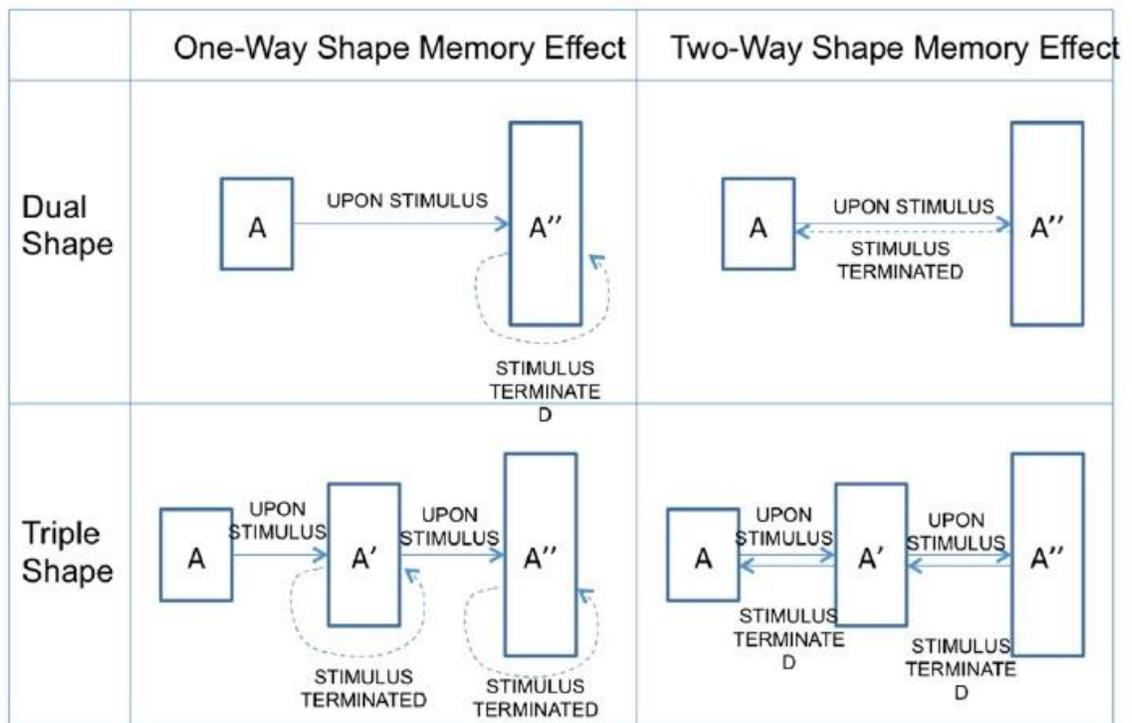


Figura 10: esquema SME según funcionalidad: para SME de un camino, una vez el estímulo se termina, la forma temporal se mantiene. Mientras que, para el SME de dos caminos, la forma temporal puede recuperarse a la forma permanente cuando el estímulo se acaba. [1]

5.3. SME de triple forma.

SMP's con esta capacidad pueden fijar dos formas temporales, o extenderse a una multi-forma, y recuperarse secuencialmente desde la primera forma temporal hasta la segunda forma temporal, eventualmente hacia la forma permanente. Ver Figura 10. Esto con el estímulo adecuado. Existen dos estrategias principales para lograr este mecanismo: tener una transición térmica muy amplia, en particular con la temperatura de transición vítrea; y un diseño de multi fase que contenga al menos dos dominios separados, cada uno asociado con su propia temperatura de transición. Esta estrategia es complicada, pues, requiere un diseño complejo del material polimérico. [1] [8]

Zotzmann [25] sintetizó un co-polímero que aúna dos funcionalidades interesantes de los SMP: que sea reversible, de dos caminos, y de triple forma. Sintetizó un co-polímero en base a poli (ω -pentadecalactona) PPD y poli (ϵ -caprolactona) PCL. Como el



Figura 11: Efecto de triple memoria de forma de dos caminos, reversible, bajo tensión constante durante test termo mecánico. Primero, forma original C, B y A durante enfriamiento y posterior calentamiento B y C. [25]

estímulo es térmico, la programación de las formas temporales se logra, primero a una temperatura mayor a la de ambas temperaturas de transición, donde se deforma. Se enfría a una temperatura intermedia de ambas temperaturas de transición, donde se memoriza la primera forma y se aplica la segunda deformación, para, finalmente, volver a enfriar por debajo de la temperatura de ambas temperaturas de transición, con el fin de memorizar la segunda forma. Al elevar la temperatura nuevamente se puede recuperar la forma original. Sus resultados se pueden apreciar en la Figura 11.

La funcionalidad de dos caminos, reversible, se presenta durante el proceso, esto pues, una muestra sometida a temperatura por sobre su temperatura de transición y bajo tensión, al ser enfriada, sufrirá una elongación debido a la recristalización de su estructura molecular. Esta se convierte en la forma temporal (en el caso de un camino sólo ésta). Si se aumenta la temperatura nuevamente por sobre la temperatura de transición, la muestra se contraerá, recuperando su forma original.

5.4. Reforzamiento de SMP: SMP nano compósitos.

En general los SMPs suelen poseer una baja resistencia mecánica y bajo efecto de recuperación frente a un esfuerzo. Esto último describe una propiedad de los elastómeros en que, frente a una rápida deformación, y repentino y subsecuente retiro de la fuerza externa, el polímero vuelve a su forma original [6]. Estas características de los SMPs restringen sus aplicaciones. En consecuencia: los rellenos en matrices poliméricas mejorarán el rendimiento mecánico y la recuperación de la forma original de los SMPs, ya sea para mezclas físicas, o bien, entrecruzamientos químicos. [24]

Así, se define un compuesto o material compuesto como aquel material formado por dos o más materiales distintos, donde se distinguen dos fases: una fase continua, conocida como matriz y otra fase dispersa, denominada carga o relleno. [26]

Los SMP compósitos se pueden clasificar en tres categorías de acuerdo a la escala de integración de los rellenos y la matriz polimérica: compósitos con integración a macro escala, compósitos con integración a micro escala y nano compósitos con matrices de

SMP y rellenos de nano escala. Entre los compósitos, los nano compósitos son los más atractivos, ya que el tamaño de sus efectos tiene un mejor rendimiento. [1]

Se pueden preparar SMP nano compósitos para crear SMEs, donde es posible agregar transiciones reversibles sensibles a estímulos no térmicos como electricidad, campos magnéticos, luz y humedad para transformar el SMP hacia uno térmicamente sensible. [1]

5.5. SMP nano compósitos electro sensibles.

Es posible obtener cierto nivel de conductividad eléctrica si se usa como relleno para la matriz de SMP suficiente concentración de conductor eléctrico. Si se aplica un voltaje al SMP conductor, el calentamiento por el efecto Joule calentará el SMP gatillando el SME. El método de calentamiento interno del efecto Joule producto del estímulo eléctrico presenta ventajas por sobre los estímulos externos de calentamiento directo, tales como conveniencia, calentamiento uniforme y controlable de forma remota. Este SME desencadenado por electricidad es sumamente útil para las aplicaciones donde el calentamiento directo no sea posible ni conveniente, por ejemplo, en estructuras auto plegables aéro espaciales, implantes de dispositivos biomédicos, actuadores y sensores. [24] Ejemplos son detallados en los párrafos venideros.

5.5.1. Percolación eléctrica.

El concepto de “percolación” es aplicable a muchos y diferentes tipos de sistemas heterogéneos. Está relacionado con una transición que experimenta el material cuando se modifican la estructura y distribución espacial hacia los elementos que constituyen el sistema.

El sistema de la Figura 12 se puede aplicar a un material compuesto, donde el enrejado representa la matriz polimérica y los sitios o los nodos el relleno o la carga. Se puede suponer que estos sitios están conectados mediante un enlace al que se le asocia una resistencia eléctrica ya que son sitios que poseen una conductividad eléctrica considerable (relleno conductor). Este enlace estará presente siempre y cuando existan dos sitios contiguos ocupados por una carga. Aplicando propiedades eléctricas a este sistema de enrejado 2-D (se puede extender a otras dimensiones), los sitios ocupados y contiguos generarán una vía de conducción de electrones desde un extremo a otro siempre y cuando exista un camino posible asociado a sucesivas resistencias. Se dirá que un sistema se encuentra percolado cuando existe un camino posible de un extremo a otro del enrejado para poder generar el transporte de alguna propiedad en cuestión. Esto genera un cambio no lineal en las propiedades del material heterogéneo. En el caso de material compuesto de una matriz aislante cargada con nanopartículas conductoras, las nanopartículas son las encargadas de conducir electrones para que finalmente el material aumente en varios órdenes de magnitud su conductividad eléctrica. [27]

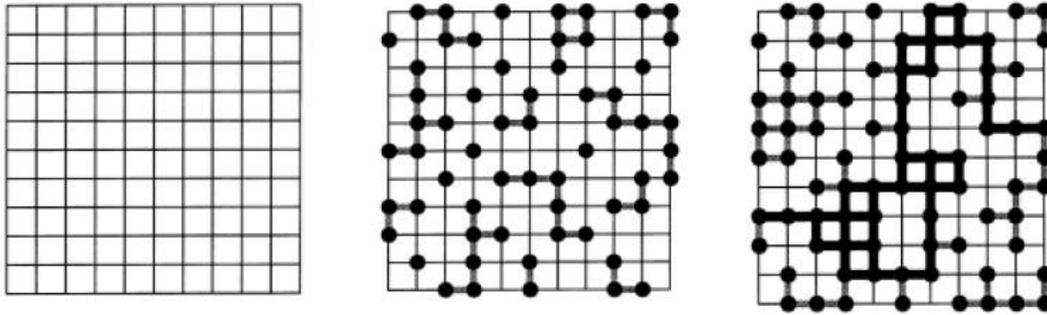


Figura 12: Representación esquemática del concepto de percolación. De izquierda a derecha: enrejado sin sitios cargados, enrejado con al menos un 50% de sitios cargados y enrejado con un 67% de sitios cargados con un camino existente de un extremo a otro, o sea, percolado.

5.5.2. Piezoresistividad eléctrica: SMP electro sensible.

El concepto de piezoresistividad se aplica usualmente a sensores (potencial aplicación de los SMP). Se define el efecto piezoelectrico como un cambio en las propiedades eléctricas del material cuando sufre algún tipo de deformación producto de tensiones o tracciones sobre él. El cambio de las propiedades eléctricas se puede expresar como un cambio en la resistencia eléctrica del material.

De esta manera, la principal característica de un sensor piezoelectrico basado en materiales compuestos es que cambia sus propiedades eléctricas debido a la construcción o destrucción de sus caminos percolados.[28] La principal causa se establece por la variación de las distancias que ocurre entre nanopartículas, provocando pérdida de contacto entre ellas y, al mismo tiempo, aumenta la resistencia por efecto túnel.

También se puede deber a que las cargas conductoras pierdan sus propiedades intrínsecas, consecuentemente el material perdería sus propiedades conductoras. Alternativamente, causas como la geometría de la nanopartícula (tamaño y forma), su orientación dentro de la matriz polimérica [29] y propiedades físicas que afecten a la interacción entre matriz y carga, como la viscosidad, afectarían a la piezoresistividad.

5.5.3. Nano-estructuras de Carbono: grafeno y nanotubo de carbono.

Los átomos de carbono son capaces de enlazar con otros átomos con hibridación sp y sp^2 , por lo que puede generar una numerosa cantidad de moléculas estables. Debido a lo anterior, puede tomar distintas formas moleculares o cristalinas, entre las que se encuentran el grafito, el diamante, nanotubos, grafenos y fulerenos. Ver Figura 13. [30]

Estas nanoestructuras han atraído mucha atención en las últimas décadas, debido, principalmente, a sus propiedades térmicas [31], eléctricas [32][33], ópticas [34] y mecánicas, además de su característica de poseer una alta superficie específica. Por ello, sus aplicaciones abarcan una gran cantidad de ámbitos de la tecnología y la ciencia, entre las que se destacan el uso en sensores, en placas fotovoltaicas, celdas combustibles, compósitos y biomateriales, entre otros.

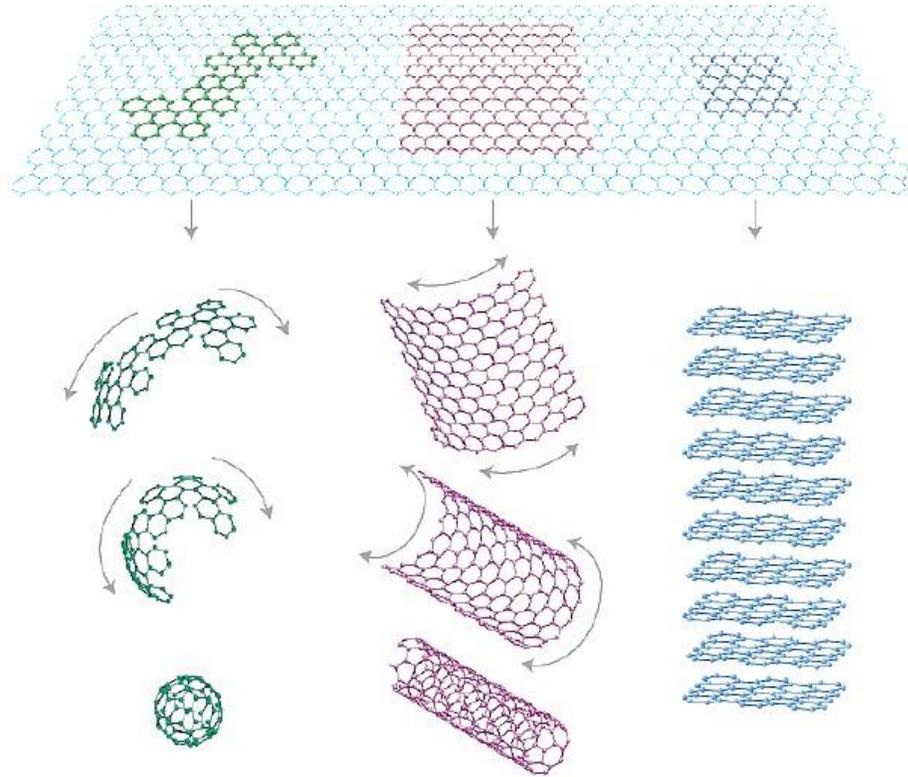


Figura 13: Grafeno (superior) y las posibles estructuras del carbono a las que da origen (abajo): fullereno (izquierda), nanotubos de carbono (centro) y grafito y/o diamante (derecha) [30]

A escala nanométrica los comportamientos físico y químico de los nanomateriales están fuertemente determinados por su estructura y las interacciones interfaciales con el material utilizado como matriz. De esta forma, cada tipo de nanoestructura de carbono tiene su propio comportamiento, lo que lleva a distintas propiedades, generando pros y contras en su uso.

El grafeno es una lámina formada solamente por átomos de carbono con hibridación sp^2 que permite la libertad a un electrón para que pueda desplazarse a lo largo de la estructura. Es uno de los materiales más potentes en cuanto a sus propiedades, donde se ha reportado que posee un módulo de Young equivalente a 1 [TPa], conductividad térmica de 5.1×10^3 [W/m] y conductividad eléctrica entre 7.2×10^3 y 6×10^5 [S/m] [35][36]. El grafeno es el material más delgado conocido actualmente con un espesor de 0.34 [nm], y una alta superficie disponible (aproximadamente 10^4 [m^{-1}]), lo que es muy importante como se mencionará más adelante.

Una de las desventajas del grafeno, es su complicada obtención. Con base a ello hay varias alternativas o métodos para obtener un compuesto semejante al grafeno como lo es el Óxido de Grafeno Térmicamente Reducido (TrGO). El TrGO consiste en paquetes de varias láminas de grafeno que se obtiene, a partir de la oxidación del grafito y posteriormente de una reducción térmica en atmósfera inerte, para poder expandir y separar las láminas y así aproximarse al grafeno propiamente tal. Uno de los procesos más conocidos y utilizado es el proceso Hummers.

El nanotubo de carbono al igual que el grafeno posee una unión de enlace sp² lo que le permite tener un electrón libre en su estructura traduciéndose en una alta conductividad eléctrica, aproximadamente del orden de 10⁴ [S/m] [35][37]. Por su forma semejante a un cilindro con diámetro nanométrico, ofrece una alta área superficial que se interpreta en una razón de aspecto mayor a 1000, lo que le permite tener una alta región interfacial con una matriz polimérica. Pueden ser de pared única o de multi-pared dependiendo del método de síntesis.

En términos comparativos, se puede observar en la Tabla 2 las distintas propiedades de los nanotubos de carbono, del grafeno y otros materiales [35].

Tabla 2: Propiedades experimentales mecánicas, térmicas y eléctricas de distintos materiales.

Material	Módulo de Young	Conductividad Térmica [W/mk]	Conductividad Eléctrica [S/m]
Grafeno	120-140 GPa	$4.84 \times 10^3 - 5.3 \times 10^3$	7200
CNT	60-150 GPa	3500	3000-4000
Acero nanométrico	1769 MPa	5-6	1.35×10^6
Plástico (HDPE)	18-20 MPa	0.46-0.52	Aislante
Caucho	20-30 kPa	0.13-0.142	Aislante
Fibra	3620 MPa	0.04	Aislante

Las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono y el grafeno están por sobre el acero y el polietileno de alta densidad (HDPE), en efecto, la resistencia a la tracción de las partículas de carbono está del orden de 10⁹ [Pa], las del acero nanométrico del orden de 10⁶ [Pa] y las de los plásticos poseen un orden de magnitud de 10³ [Pa]. Del mismo modo, estos materiales derivados del carbono poseen una alta conductividad térmica y eléctrica. Mientras la conductividad térmica de los nanotubos de carbono asciende a los 3 500 [W/m K] y la del grafeno a 5 300 [W/m K], la del cobre por ejemplo es cercana a los 400 [W/m K], es decir, que los CNT y el grafeno poseen una

conductividad térmica diez veces más que algunos de los metales más utilizados a nivel mundial.

El uso de nanotubos de carbono como relleno de compósitos con memoria de forma permite gatillar la recuperación por corriente eléctrica o por sensibilidad a la luz IR, y ya no sólo por calentamiento térmico directo. Por un lado, el relleno a nano-escala de nanotubos de carbono genera un espacio muy pequeño entre las partículas, mejorando ampliamente las propiedades, inclusive, a bajas concentraciones. Por ejemplo, la conductividad eléctrica del compósito epoxi/CNT se puede mejorar varios órdenes de magnitud con menos de 0.5% en peso de CNT. [37]

H. Lee [38] estudió la electro-activación de la memoria de forma del poliuretano (PU) con distintas concentraciones de nanotubos de una sola pared (SWCNT). Utilizó muestras con dimensiones $65 \times 25 \text{ mm}^2$ y $500 \pm 30 \mu\text{m}$. Tenían una temperatura de fusión de 55°C y se les aplicó un voltaje de 30V. Se resume la experiencia en la Figura 14.

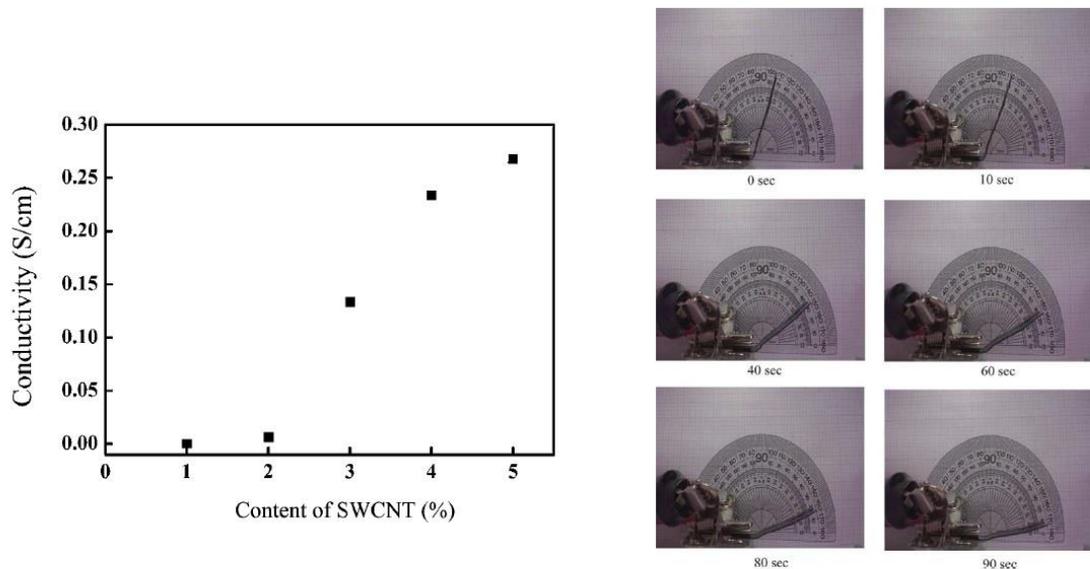


Figura 14: A la izquierda, conductividad de los compósitos PU/SWCNT en función del contenido de SWCNT. A la derecha, el SME por activación eléctrica para el compósito a 4% de SWCNT, a 5°C y 30V [38]

A la izquierda de la Figura 14 se observa el impacto de la concentración de SWCNT sobre la conductividad del compósito. Desde una conductividad de sólo $4.86 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ para el compósito con un 1% de relleno de SWCNT aumentó a un $5.9 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ para el compósito con un 2% de relleno de SWCNT, alcanzando finalmente una conductividad de 0.2677 Scm^{-1} con una adición de 5% de SWCNT. Este resultado sugiere la existencia de una concentración crítica para alcanzar la conductividad eléctrica, el ya mencionado punto de percolación.

La recuperación alcanzada por la muestra descrita en el párrafo anterior fue de un 88% en un tiempo de 90 [s].

Retomando el trabajo de H. Le, se registró el comportamiento de la conducción eléctrica (inverso de la resistencia eléctrica) del compuesto EOC/CB durante la recuperación de memoria de forma. Ver Figura 15.

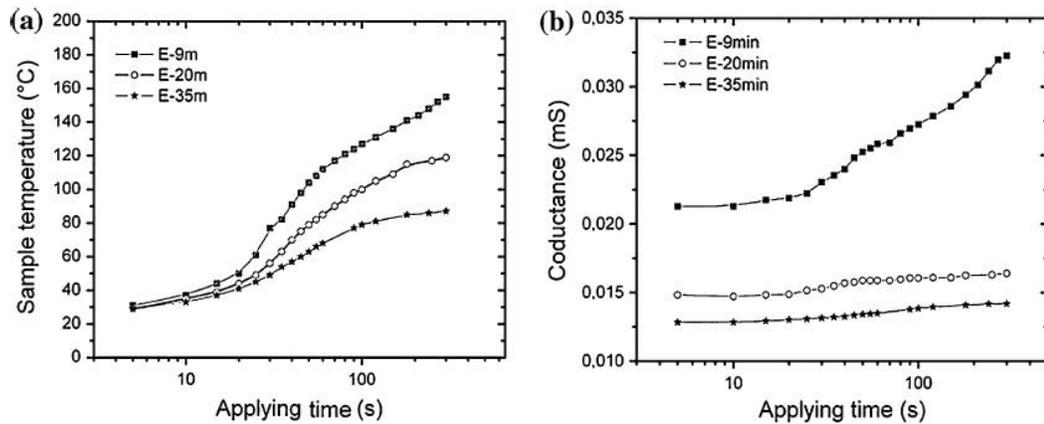


Figura 15: (a) Temperatura de la muestra en función del tiempo de aplicación del voltaje (b) Conductividad de los compósitos, a distintas dispersiones de CB, en función del tiempo de recuperación bajo un voltaje de 10V [39]

Se obtuvo que, a medida que aumenta la recuperación del compuesto, su conductividad aumenta. H. Le explica que este comportamiento se debe al aumento de la temperatura de la muestra. Por tanto, se exhibe un efecto contrario sobre la resistencia de la muestra, que decrece con el aumento de la temperatura (por consiguiente, de la recuperación de memoria de forma). Este efecto recibe el nombre de coeficiente negativo a la temperatura (NTC) de la resistencia.

Por el contrario, polímeros cristalinos suelen presentar un efecto de coeficiente positivo a la temperatura (PTC) de la resistencia, mostrando usualmente un incremento abrupto de la resistencia cerca del punto de fusión de la matriz polimérica.

H. Lee señala que el comportamiento NTC para las bajas dispersiones de CB (E-9min) se debe a que a este rango de temperatura la movilidad de los segmentos poliméricos aumenta, permitiendo la fusión de los dominios cristalinos y favoreciendo la floculación de la red de CB, incrementando la conductividad.

Das et al. entrega una explicación consistente según sus resultados para el polímero amorfo EPDM. Dice que la concentración y propiedades del CB, como su tamaño de partícula, son importantes en la temperatura y características de la conducción eléctrica en cauchos rellenos con CB. Así, altas concentraciones y gran tamaño de partícula de CB propician un efecto PTC, mientras que tamaños de partícula pequeños y bajas concentraciones de CB propician el efecto NTC.[39]

En el presente trabajo, se medirá en línea el cambio de resistencia durante la recuperación de memoria de forma del SMP, con relleno de nanotubos de carbono, propiedades que no se han registrado hasta ahora. Pero, la recuperación de memoria de

forma se realizará bajo el estímulo de la luz. Además, se incluye la implementación de un sistema de medición con el microprocesador Arduino para los efectos mencionados.

En cuanto al grafeno, existen mayores registros de su funcionalidad en memoria de forma para el estímulo lumínico IR, estudiado más adelante.

5.6. SMP nano compósitos sensibles a la Luz.

Ya se ha comentado sobre el inmenso interés que causa la amplia gama de estímulos que pueden gatillar la recuperación de memoria de forma de un compósito. Y es relevante pues, se incrementan las posibilidades e ideas para potenciales aplicaciones en diversos medios, destacando ingeniería, textiles y medicina, como se detalló anteriormente. Así, se enfoca una parte del estudio sobre compósitos cuya recuperación de memoria de forma se puede inducir por la luz.

Se han reportado materiales que pueden ser estimulados por una actuación indirecta, en este caso, calentamiento indirecto por radiación. El uso de la adición de partículas como Nanotubos de Carbono CNT y grafeno potenciarían la transferencia de calor, capturando los protones del infrarrojo para transformar la energía lumínica en calórica, induciendo la respuesta mecánica del compósito. [1][24][5]

La exposición a la luz infrarroja (IR) incrementará la temperatura interna del compósito, fundiendo los cristales del polímero y gatillando, de forma remota, la liberación de la energía almacenada en la deformación. [1]

La capacidad de absorber luz infrarroja está determinada por la constitución molecular (o atómica) del material. Esto se debe a que la luz IR se absorbe en forma de vibración de resonancia de las moléculas o átomos. Un espectro de absorción reflejará el comportamiento de resonancia de los grupos moleculares o atómicos del material. Ejemplos son analizados más adelante. [40][41]

La habilidad de los SMP's térmicamente inducidos para actuar rápidamente frente a la exposición de la transferencia de calor de un fluido o de luz IR depende fuertemente de su conducción térmica y capacidad calorífica. En general, los materiales poliméricos tienen una baja conducción térmica, pero, agregando rellenos conductores, como cerámicos conductores, negro de humo o nanotubos de carbono se puede aumentar la transferencia de calor. [42]

En el trabajo de Koerner, con sólo una concentración de 1% en peso de nanotubos de carbono disperso en el SMP Morthane, se obtuvo una rápida recuperación de memoria de forma en 5 [s], inducido por luz IR. Ver Figura 16.

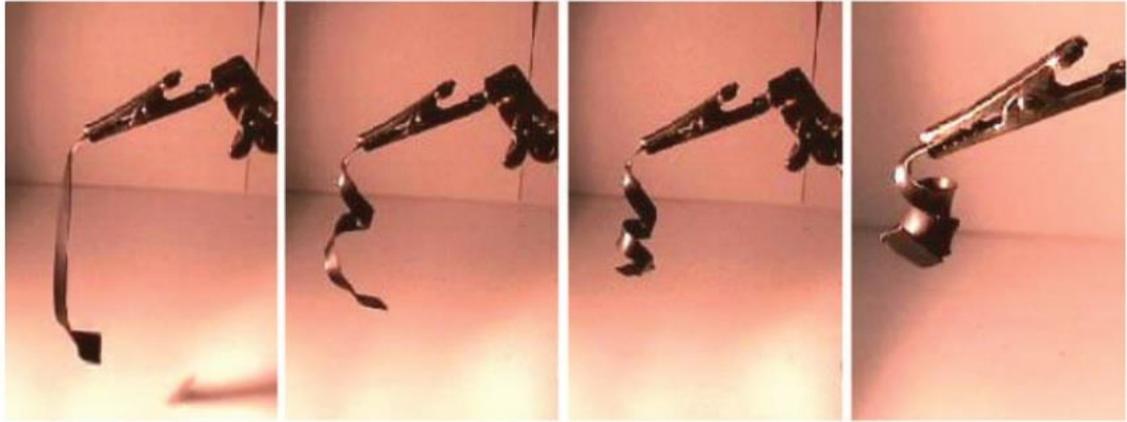


Figura 16: Lado izquierdo: estado inicial deformado, temperatura ambiente. Lado derecho: estado recuperado. Morthane/CNT 1% en peso [40]

J. Leng estudió el efecto de la luz IR sobre la recuperación de compósitos de estireno/negro de humo. Usó muestras de dimensiones $8 \times 1 \times 0.4 \text{ cm}^3$, con un 10% en peso de CB como relleno y una temperatura de transición vítrea de 60°C . Realizó experimentos para evaluar la capacidad de recuperación y la velocidad de recuperación y contrastar, en ambos, el efecto del relleno (ver Figura 17). Todas las experiencias se realizaron en vacío.

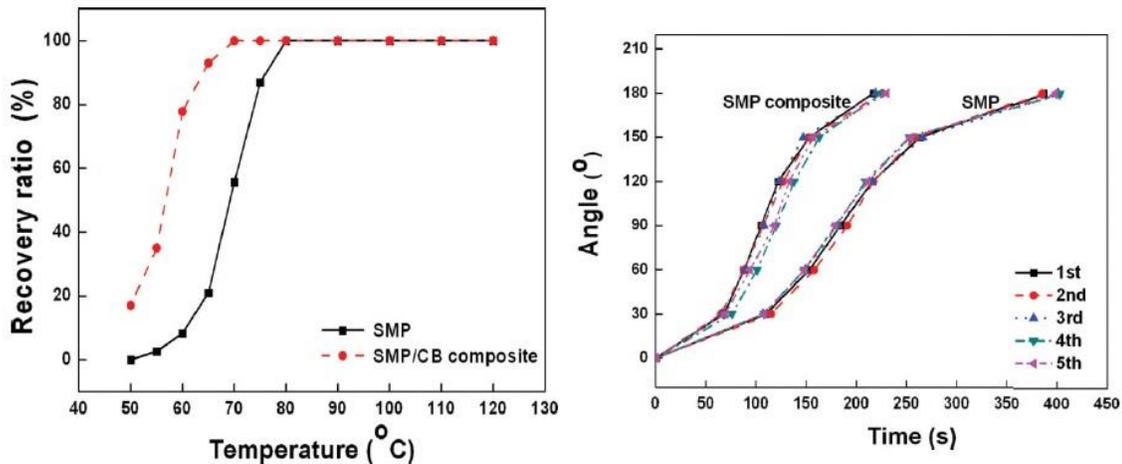


Figura 17: Izquierda: Recuperación vs temperatura en relación al SMP y SMP/CB. Derecha: ángulo de recuperación vs tiempo en relación al SMP y SMP/CB [43]

Concluyó J. Leng de su trabajo que, tanto el Poli Estireno como el compósito de Poli Estireno/CB, son sensibles a la luz IR, alcanzando ambos el 100% de recuperación a los 80°C . De todas formas, muestra que la nano-estructura de carbono CB permite que el compósito pueda ser calentado más fácilmente y, por lo tanto, presentar una mejor capacidad de recuperación.

Además, se observó que la recuperación para el compósito fue más rápida que la del polímero puro. No sólo para la recuperación completa, sino que, también, para la recuperación entre los ángulos 30° y 150° , cuya pendiente es mayor. Un análisis más

minucioso, da cuenta que el ángulo de recuperación tiene un crecimiento casi lineal con respecto al tiempo durante el proceso de recuperación entre 30° y 150°. Pero, el incremento se ve mermado llegando al ángulo de 180°, a partir del ángulo de 150°, bastante similar al rango entre los 0° y 30°.

Es decir, aparentemente la velocidad de recuperación entre los ángulos 30° y 150° es más rápida que la de los rangos 0° - 30° y 150° - 180°.

Acerca del otro relleno de interés, el TrGO, existe muy poca experimentación en cuanto a su memoria de forma, pero el trabajo de J. Liang entrega información relevante. J. Liang estudió nanocompuestos de matriz de poliuretano termoplástico TPU, con temperatura de fusión de 41°C, pero con distintos rellenos derivados del grafeno: grafeno-isocianato, grafeno sulfonado y grafeno reducido.

Realizó estudios de los compósitos como actuadores, obteniendo como resultado que el grafeno sulfonado supera en recuperación al resto de grafenos estudiados, principalmente por la mejor dispersión de sus partículas en la matriz, encontrando que, tanto el grafeno reducido como el isocianato, aunque en mayor grado este último, presenta muchas aglomeraciones de partículas que no permiten absorber de buena forma la luz IR.

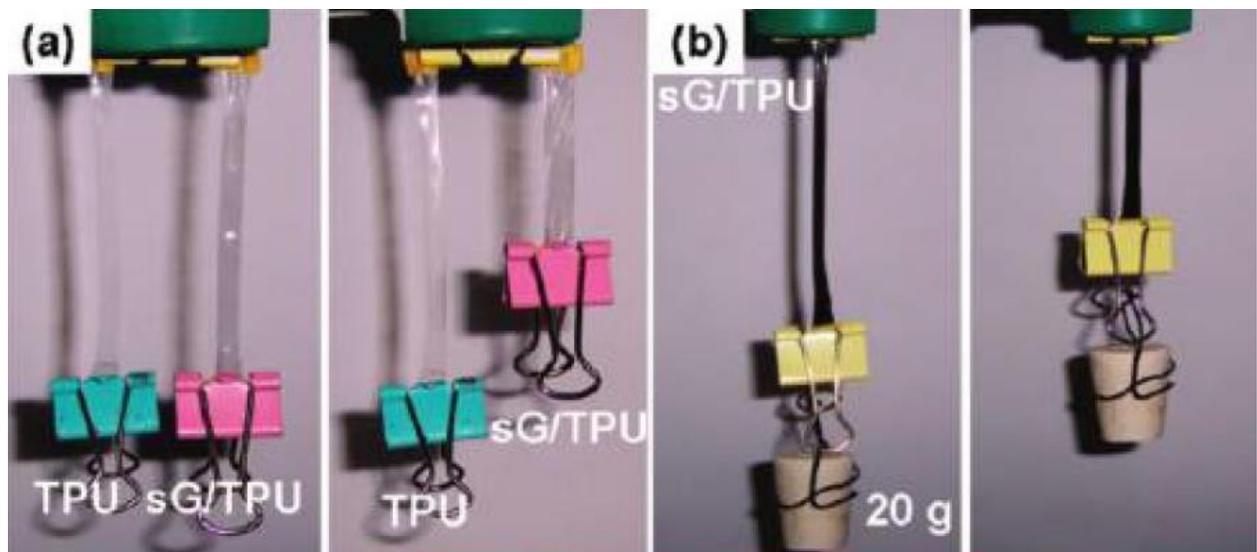


Figura 18: (a) Comparación de la recuperación de forma antes (izquierda) y después (derecha) por estímulo lumínico IR. TPU puro no se recuperó mientras que el compuesto TPU/grafeno sulfonado 0.1% wt sí se contrajo. (b) Compósito TPU/grafeno sulfonado 1% wt se contrajo y levantó un peso de 21.6 [g] y 3.1 [cm] bajo estímulo lumínico IR. [44]

Los mejores resultados obtenidos se aprecian en la Figura 18, con el grafeno sulfonado. Si bien el grafeno sulfonado presenta mejor absorción de la luz IR y una mejor dispersión que el grafeno reducido, los estudios del presente trabajo ahondarán en el desempeño del TrGO como relleno en test de memoria de forma bajo estímulo térmico y lumínico, para comparar y concluir respecto a otros rellenos de propiedades similares, como los CNT.

Las experiencias anteriores han demostrado que, tanto las nano partículas de grafeno como de nanotubos de carbono, son sensibles a la radiación IR. En el presente

trabajo, se pretende estudiar el efecto de recuperación de la memoria de forma de un polímero elastómero termoplástico reforzado con CNT y TrGO, estimulado por luz solar proveniente de un simulador solar detallado más adelante en 8. Metodología. La lámpara del sistema del simulador solar produce una salida brillante que cubre espectros de UV-VIS-IR [45] que permitiría que la temperatura de la muestra aumente, gatillando la recuperación por memoria de forma.

6. Co-polímero etileno–buteno.

Un polímero define como una macromolécula constituida por unidades repetitivas a lo largo de la cadena polimérica llamados monómeros. Si el polímero posee dos o más monómeros distintos, se llama co-polímero. El objeto de estudio del presente trabajo, se trata del co-polímero etileno-buteno, que se utiliza como matriz polimérica de los compósitos estudiados.

El co-polímero etileno–buteno es un elastómero termoplástico que combina propiedades relevantes para los SMP's: propiedades mecánicas propias de elastómeros, altas deformaciones y amplio rango de comportamiento elástico, y son fáciles de procesar, como los termoplásticos ante la aplicación de calor y/o presión.

El co-polímero etileno–buteno pertenece a la familia de las poliolefinas y es conocido comercialmente como Engage™. El polietileno es un polímero termoplástico que al adicionarle un monómero más a su estructura química cambia sus propiedades físicas, mecánicas y térmicas, así como también pasa de ser un termoplástico a un elastómero termoplástico. [46] Según el porcentaje de buteno que tenga en su estructura química, el polietileno cambia su densidad, morfología, propiedades mecánicas, como el módulo de Young y la cristalinidad.

Se ha clasificado al polietileno de acuerdo a la Figura 19, correspondiente al caso co-polímero etileno octeno sintetizado en base al método CGCT (Constrained Geometry Catalyst Technology). La estructura del Engage™ corresponde al tipo I (ver Figura 19), que corresponde a un copolímero de baja densidad y baja cristalinidad debido a la gran cantidad de buteno en su estructura, casi de 50% en peso (ver Figura 20, derecha). En la Figura 19 se aprecia mayormente la zona amorfa y las pocas y pequeñas zonas cristalinas.

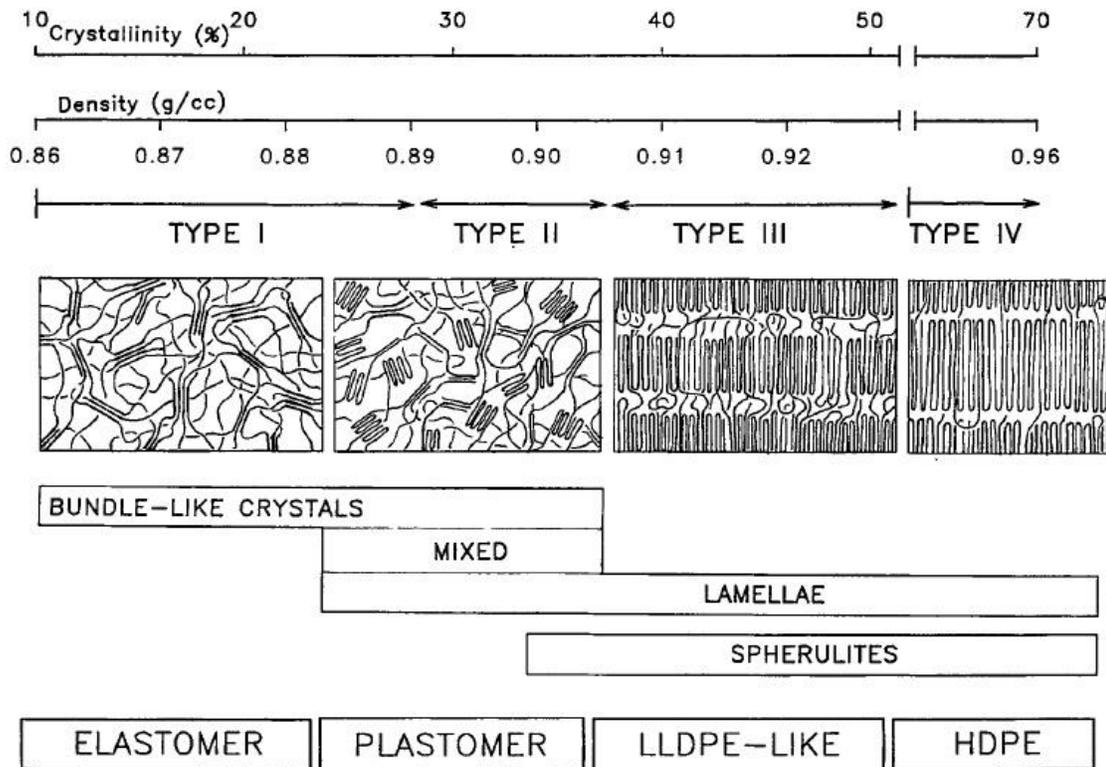


Figura 19: Clasificación polímeros CGCT.[46]

La síntesis se basa en una solución donde la polimerización ocurre a una temperatura mayor al punto de fusión. Se utiliza como catalizador el bis-ciclopentadienil metalloceno, que es activado por MAO (Metilaluminoxano), cuya actividad catalítica se incrementa aumentando la razón Al:M. Típicamente, se requieren al menos 500-1.000 molar equivalentes al aluminio para obtener una actividad aceptable.[47] Se obtienen polímeros con pesos moleculares (M_w) altos, con temperaturas de 160°C para el co-monómero de octeno. Mientras mayor sea la temperatura de trabajo, menor será el M_w del polímero obtenido, como se aprecia en la Figura 20, izquierda.

La naturaleza abierta de los sitios catalíticos permite la incorporación de altos niveles de co-monómeros, produciendo elastómeros por sobre 20% en peso de octeno como co-monómero. Altos niveles de co-monómeros reducen la densidad, obteniendo elastómeros de ultra baja densidad. Figura 20, derecha, da cuenta de esta relación.

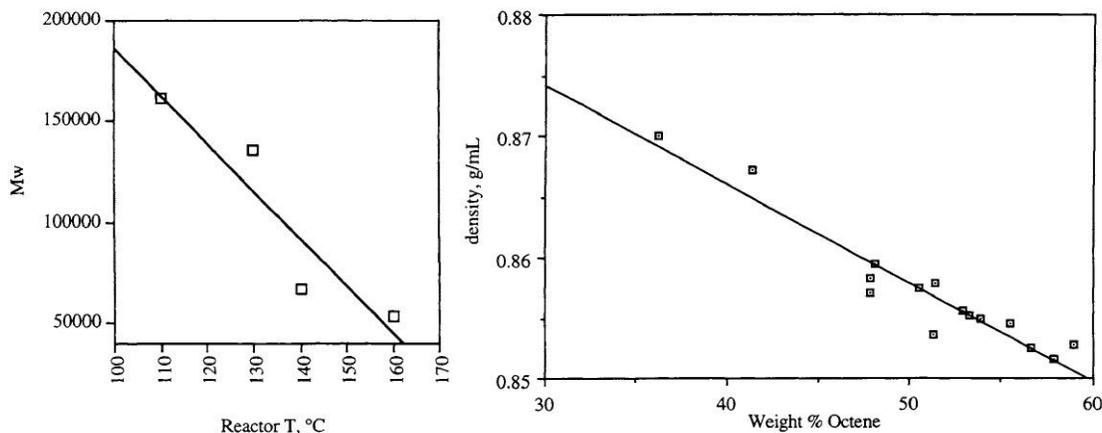


Figura 20: Izquierda, información del Mw para la co-polimerización del etileno octeno. Catalizador MAO, 450 psi etileno, 10 minutos de reacción. Derecha, Densidad del etileno octeno en función del contenido de octeno para co-polímeros elastoméricos. [47]

La adición de buteno genera una disminución en la densidad y cristalinidad sobre la estructura polimérica del polietileno. El buteno provoca un desorden en las cadenas del polímero, aumentando el volumen libre, lo que se traduce en que las cadenas aumenten su grado de desorden, ocupando más espacio. Además, el buteno no forma parte de la zona cristalina del polímero, por tanto, a mayor porcentaje de buteno, el polímero disminuye su cristalinidad y es más elastómero.

El co-polímero etileno – buteno utilizado en el presente estudio recibe el nombre comercial de Engage™ HM 7487, de The Dow Chemical Company. Es uno de los más tenaces y con mayor fuerza de fusión dentro de este tipo de co-polímero comercializados. [48] La tabla 3 resume las propiedades del Engage™.

De las matrices investigadas, se han descrito resultados de aquellas que comparten propiedades similares, como el ser amorfo, elastómero termoplástico y temperatura de fusión cercana a la temperatura ambiente, al Engage™ comercial descrito. También, se han descrito resultados de matrices con tratamiento similar al tratamiento que se hará en el presente informe, es decir, un entrecruzamiento físico de sus cadenas poliméricas.

Las razones del párrafo anterior, hacen del Engage™ un buen candidato de polímero con memoria de forma, según lo visto en 3. Mecanismo Molecular. Así, se estudiará el efecto de recuperación por memoria de forma para compósitos entrecruzados físicamente, que han sido menos estudiados que los compósitos entrecruzados químicamente debido a que estos últimos generan enlaces covalentes, dando mayor estabilidad a su red estable. Pero, como se trata de un elastómero termoplástico, resulta interesante estudiar el comportamiento de una red estable amorfa.

Tabla 3 : Propiedades relevantes del Engage™ HM 7487.[48]

Propiedad	
Densidad	0.86 g/cm ³
Cristalinidad	13%
Transición Vítrea	-57°C
Temperatura de Fundido	37°C
Temperatura pico de Cristalización	17°C

No se han hallado investigaciones cuyo objeto de estudio sea el Engage™, pero sí se han encontrado trabajos que utilizan el co-polímero etileno-1-octeno (EOC), que tiene propiedades muy parecidas al Engage™. A continuación, se detalla el trabajo.

H. Lee trabajó con el EOC entrecruzado químicamente, con temperatura de fusión de 70°C, aditivado con negro de humo (CB) a distintas dispersiones, según tiempo de mezclado bajo estímulo térmico. [39] Sus resultados se resumen en la Figura 21, de los cuales concluye que, en un primer intervalo de tiempo, la dispersión de negro de humo hace la transferencia de calor más efectiva y, por lo tanto, los compósitos presentan una recuperación más rápida que la matriz pura.

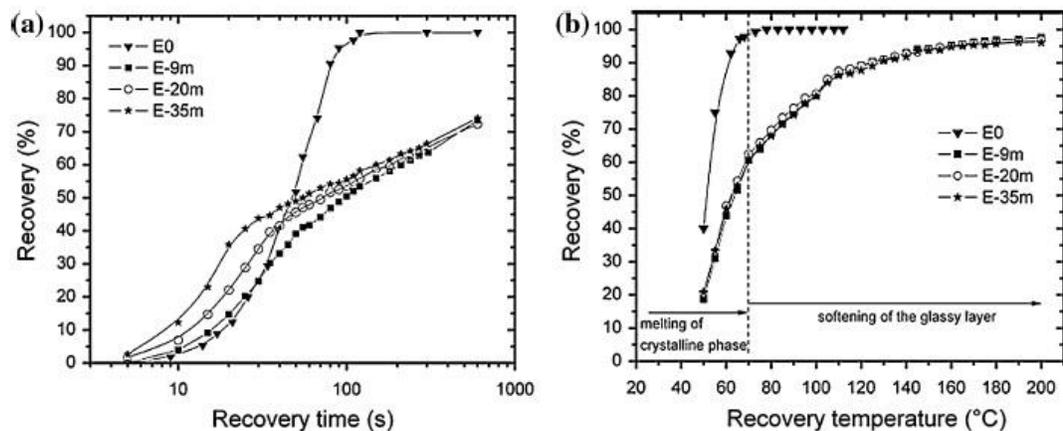


Figura 21: Recuperación para compósitos EOC/CB por estímulo térmico a 90°C en dependencia del tiempo de recuperación [39]

En un segundo intervalo de tiempo, la matriz pura de EOC logra el 100% a eso de los 100 [s]. Concluye que los compósitos no lo logran debido a la rigidez otorgada por la red de negro de humo, deteriorando el proceso de recuperación.

7. Objetivos.

7.1. Objetivo General

Desarrollar un polímero con Memoria de Forma mediante la adición de nano estructuras de carbono registrando su recuperación en el tiempo por estímulo térmico y lumínico IR.

7.2. Objetivos Específicos

- Desarrollar un nano compuesto conductor mediante técnica de mezclado en fundido en distintos rellenos.
- Caracterizar propiedades eléctricas y mecánicas de los nano compósitos conductores.
- Caracterizar memoria de forma de los nano compósitos conductores por estímulo térmico y lumínico.
- Comparar geometrías de las muestras sobre el efecto de memoria de forma.
- Registrar la resistencia en línea durante el proceso de recuperación de memoria de forma.
- Relacionar el desempeño del SMP en cuanto a concentración y tipo de partícula de relleno.

8. Metodología.

8.1. Materiales.

La matriz polimérica utilizada fue Engage™ HM 7487, obtenida de la empresa The Dow Chemical Company. Posee una densidad de 0.86 g/cm^3 , temperatura de fusión de 37°C , temperatura de transición vítrea de -57°C y una cristalinidad del 13%. [48]

Como relleno, nanotubos de multipared elaborados por Bayer MaterialScience, de nombre comercial Baytubes® C150P (CNT). [49]

8.2. Metodología.

8.2.1. Producción de TrGO.

La obtención del TrGO se realiza mediante el método de Hummers [50]. Este consta inicialmente de una oxidación química al grafito, posteriormente se realizan unos tratamientos físicos y finaliza con la reducción térmica del grafito oxidado. Los detalles de esta síntesis se describen a continuación.

- **Oxidación de grafito:** preparar solución de 250 [ml] de ácido sulfúrico (98% v/v), 10 [g] de grafito extra puro (tamaño de partícula menor a 50 micrones) y 5 [g] de nitrato de sodio; agitar durante 30 [min]. Colocar un baño de hielo alrededor del recipiente donde se hace la reacción. Posterior a los 30 [min] de agitación comenzar a adicionar 1.25 [g] de permanganato de potasio cada 12 [min] aproximadamente. Preparar solución de 500 [ml] de agua destilada y verter el contenido de la primera solución sobre ésta. Adicionar posteriormente 450 [ml] de peróxido de hidrógeno 5% v/v. Agitar durante 15 [min] y dejar reposar la solución 18 [h].
- **Filtración, secado y molienda:** filtrar la solución para separar el grafito oxidado de la fase líquida utilizando un filtro de laboratorio, una bomba de vacío y una malla de 5 [μm]. Preparar solución con el lodo y agua destilada; dejar sedimentar durante 48 [h]. Realizar nuevamente una filtración a la solución anterior. El lodo obtenido de la filtración dejarlo durante 15 [h] aproximadamente en un horno a 60°C . Posteriormente el grafito oxidado seco dejarlo en una cámara de vacío a 110°C durante 10 [h] y luego nuevamente al horno a 60°C durante 12 [h]. El material obtenido se debe homogeneizar realizando una molienda y de este modo se recupera el grafito oxidado con un tamaño de partícula más fino.
- **Reducción térmica:** para obtener el TrGO se trata el grafito oxidado en un horno a 600°C en atmósfera de nitrógeno. 0.5 [g] de grafito oxidado se pasa al horno durante 30 [s] hasta observar la expansión del material.

8.2.2. Nanocompósitos Engage/CNT y Engage/TrGO.

En esta etapa experimental se realiza la preparación de los compósitos mediante la técnica de mezclado en fundido. El objetivo de esta etapa es evaluar el efecto de las partículas de carbono sobre el SME, tanto por calor como por actuador solar, y sobre el comportamiento eléctrico y mecánico del Engage™. Así, se contemplaron las siguientes actividades del procedimiento experimental.

8.2.2.1. Preparación de los nanocompósitos.

Para el caso del TrGO, se deja secar en una cámara de vacío a 60°C por 24 horas antes de realizar el mezclado. Los nanocompuestos de Engage/CNT y Engage/TrGO se preparan mediante mezclado en fundido en un mezclador discontinuo Brabender Plasti-Corder (Brabender-Germany) de doble tornillo (capacidad 40 cm³) a 100°C y 110 rpm. Las concentraciones de relleno para ambos compósitos fueron 0, 8 y 14% en peso de CNT y de TrGO.

Primero, aproximadamente un tercio de polímero (13 [g]) es adicionado al mezclador (operado a 20 rpm). Luego se adicionan aproximadamente 2 gramos de CNT o TrGO, según corresponda. Estos pasos se repiten e intercalan durante todo el proceso de ingreso, por aproximadamente 4 minutos. La velocidad de mezclado se aumentó a 110 rpm por 10 minutos más, proporcionando un tiempo total de mezclado de 14 minutos.

Luego se realiza un prensado de las muestras en fundido usando una prensa hidráulica HP (con sistema de calentamiento, modelo D-50, y sistema de enfriamiento por agua) a 5000 kPa y 110°C durante 5 minutos, para obtener placas de los materiales nanocompuestos.

8.2.3. Caracterización.

8.2.3.1. Conductividad eléctrica.

Se utilizó el método de dos puntos estándar para realizar las mediciones de resistividad eléctrica, usando diferentes megómetros (Megger BM11 con voltaje máximo de 1200 V, y AEMC 1060 con un voltaje máximo de 5000 V) (Unidad de Ensayos Eléctricos, Sección Especialidades, División de Inspección de Obras-IDIEM) de acuerdo a la conductividad de las muestras. Para cada valor de conductividad, se preparan por lo menos cuatro muestras. Para estas pruebas, se utilizan probetas de 40x20 mm² y 1 mm de espesor.

8.2.3.2 Propiedades mecánicas (ensayo de tracción).

Las propiedades mecánicas a tracción son medidas en un dinamómetro HP D500 según la norma ASTM D638. Las probetas, con distinta concentración de CNT y TrGO, son del tipo I según norma, con 1 mm de espesor. Se coloca la probeta en el equipo según norma ASTM D638, se configura en el programa D500 las dimensiones de las

probetas, las condiciones ambientales del ensayo (temperatura y humedad relativa), y la velocidad de tracción, que en este caso es de 50 [mm/min]. El programa entrega un archivo de datos .txt donde se encuentran los datos de fuerza y deformación del ensayo. Los ensayos fueron realizados en el Laboratorio de Polímeros de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas (FCFM) de la Universidad de Chile.

8.2.4. Programación de memoria de forma (horno y simulador).

Se sigue el protocolo detallado anteriormente [21]. Por tanto, se dispone de muestras lineales de dimensiones $20 \times 90 \times 1 \text{ mm}^3$ y, con motivos comparativos, muestras de dimensiones de $20 \times 40 \times 1 \text{ mm}^3$, ver Figura 22. Se programa la forma temporal 'U', ver Figura 23, izquierda. Para ello, se somete la muestra lineal a fuerzas externas, haciéndola encajar en el molde metálico. Esta configuración se calienta en un horno a 60°C para sobrepasar la temperatura de fusión del compuesto. Pasados 10 minutos, se enfrían rápidamente las muestras por debajo de su temperatura de transición vítrea, sumergiéndolas en nitrógeno líquido. Esto por 10 minutos. Se deja un día la muestra a temperatura ambiente, asegurando el nuevo reordenamiento de las cadenas poliméricas.

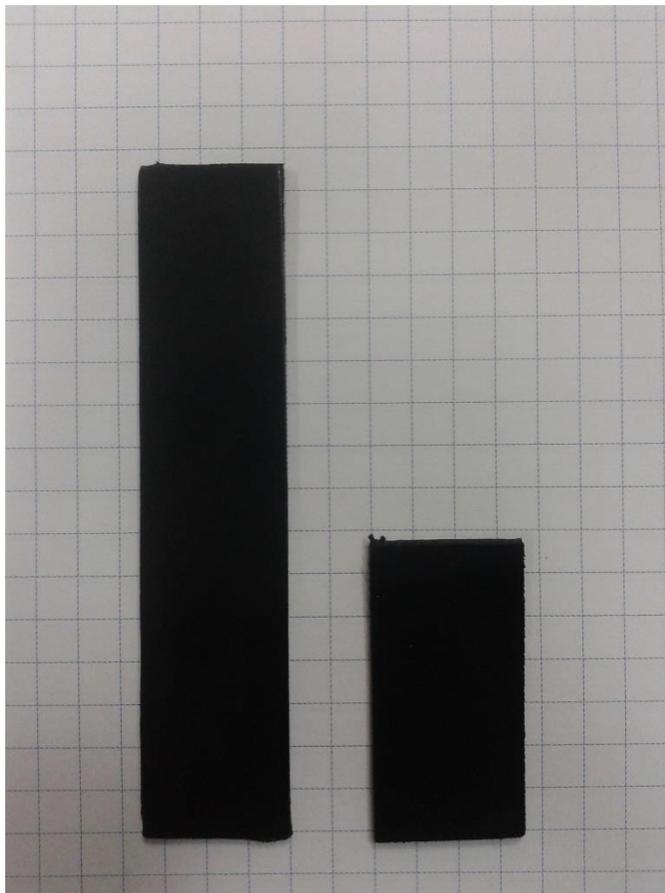


Figura 22: Comparación geometrías, primera, $20 \times 90 \times 1 \text{ mm}^3$, segunda, $20 \times 40 \times 1 \text{ mm}^3$.



Figura 23: Izquierda, disposición de la muestra en molde para preparar la forma temporal. Derecha, disposición de una muestra en el horno y bajo el Simulador Solar encendido.

Posteriormente, se retira la muestra del molde y se introduce nuevamente a un horno pre-calentado a 60°C , para registrar su ángulo de recuperación. Luego, mediante la ecuación (2) se obtiene la recuperación. O bien, se ubica la muestra debajo del lente del Simulador Solar Sciencetech Model SF150 con lámpara de Xenón 50-300 W [45], a 6 [cm] de distancia del lente, a máxima potencia en la disposición que se muestra en la Figura 23, derecha, para registrar su recuperación por exposición a la luz.

8.2.5. Arduino.

Es una plataforma electrónica de prototipos de código abierto y gratuito. Se encarga del diseño y manufactura de placas de computadoras de desarrollo de hardware y software, compuesta por circuitos impresos que integran un microprocesador y un entorno de desarrollo, para programar cada placa.[51] Su lenguaje lo hace útil para una inmensa cantidad de aplicaciones, siendo de interés en esta ocasión su capacidad de medición de resistencia eléctrica en-línea del sensor piezoeléctrico, funcionando como un sistema de adquisición de datos.



Figura 24: Microprocesador Arduino UNO.

En la Figura 24 se aprecia el microprocesador a utilizar, el cual posee entradas análogas y digitales para la lectura de datos: entrada USB para la conexión al computador, conexiones para generar el voltaje deseado, etcétera.

El software se puede descargar gratuitamente desde la dirección web [51], de igual forma que los códigos estándar según la aplicación. Por ejemplo, para usarlo como una adquisición de datos, es necesario crear un código computacional para que así pueda leer los datos digitales, o análogos, dependiendo de la aplicación.

8.2.5.1. Medición en línea ensayo de piezoresistividad.

Para la adquisición de datos en línea, se requiere configurar el montaje experimental que se detalla en las líneas venideras. Primeramente, se configura un circuito en serie entre el Arduino, la muestra a ensayar y una resistencia eléctrica conocida, tal como se ilustra en la Figura 25. En este circuito el Arduino aplica un voltaje de 5 voltios.

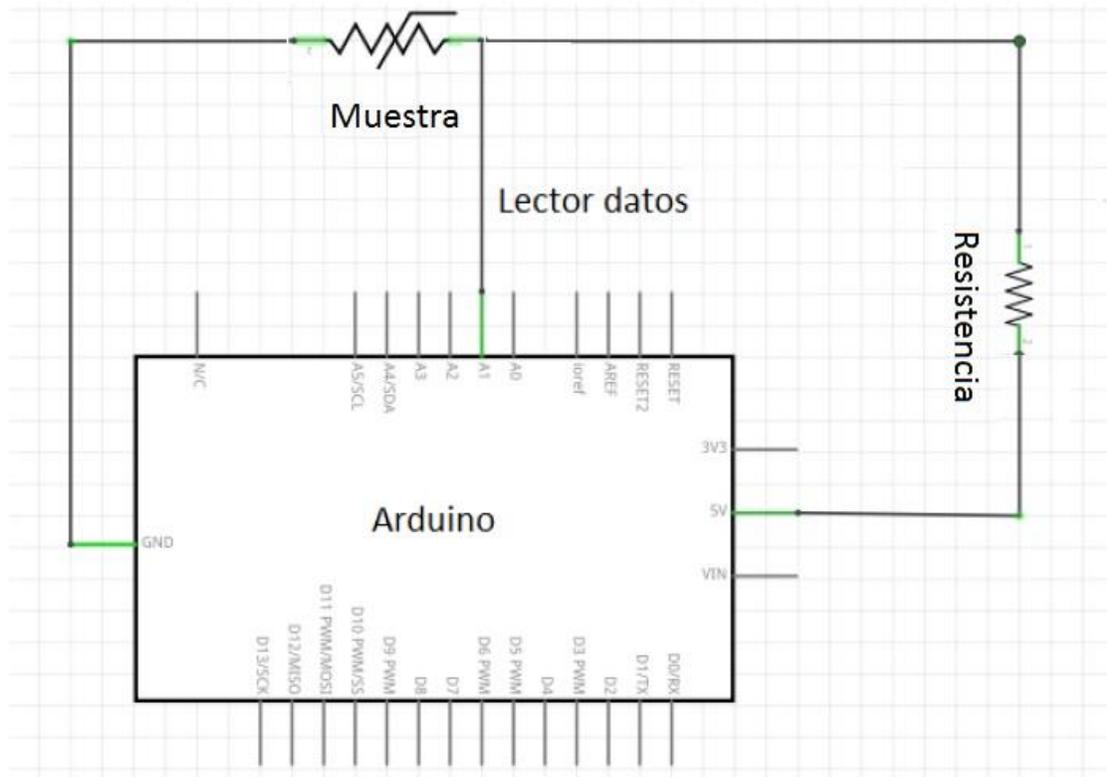


Figura 25: Esquema de circuito de medición Arduino.

La conexión que realiza la adquisición de datos entre el Arduino y el software de Arduino y/o Processing se ubica entre la resistencia y la muestra. Entrega valores entre 0 y 1023 bytes, los cuales son proporcionales al voltaje (o resistencia). Por lo tanto, para poder analizar datos de cómo cambian las propiedades eléctricas del sensor, se realiza una calibración para el sensor entre los bytes y su resistencia equivalente.

La muestra debe estar ubicada en el Simulador Solar de forma aislada, vale decir, en los extremos de ésta debe estar adherida una cinta aislante debido a que las conexiones del equipo son metálicas y esto afecta a las mediciones. Al mismo tiempo, la muestra está conectada al circuito mediante dos pinzas metálicas y cables. En las pinzas están instalados los cables que conectan con el circuito.

Para efectos prácticos se utilizó una placa protoboard que facilita las conexiones con los cables entre los distintos elementos del circuito.

El procedimiento de obtención de datos se detalla a continuación:

1. Realizar la instalación completa del circuito descrito anteriormente: conexión de cables entre los distintos elementos.
2. Proceder a la calibración entre los bytes del Arduino y la resistencia eléctrica de la muestra. Utilizar un multímetro para medir la resistencia entre las pinzas que conectan la muestra y tomar lectura de los bytes que entrega el programa en el software de Arduino (consulte el código del programa en Anexos A.). Para la

calibración, se debe medir la resistencia cuando la muestra no está deformada y otra medición cuando tiene una deformación conocida; por lo tanto, aquí se tienen dos puntos para poder realizar la equivalencia lineal entre los bytes y la resistencia. Posterior a la calibración se debe esperar aproximadamente 10 [min] para estabilizar el sistema.

3. Se recomienda grabar la operación para obtener la recuperación de la muestra con respecto al tiempo. Abrir el código desarrollado para el programa Processing (ver código en Anexos A.). Para comenzar la medición de deformación se debe considerar que la muestra debe estar en su deformación original.
4. Comenzar la medición presionando *play* en el programa y encendiendo el Simulador Solar.
5. Guardar datos deteniendo el programa. El archivo generado es un .txt.
6. Repetir la medición para la misma muestra (u otra) considerando un tiempo de estabilización del sistema de 10 [min].

El procedimiento se repite hasta alcanzar la máxima recuperación posible de la muestra, que será calculada de las imágenes de la grabación. Se recomienda repetir las mediciones unas 4 ó 5 veces por muestra.

9. Resultados y Discusiones.

9.1. Propiedades Eléctricas.

La Figura 26 presenta la curva experimental de percolación eléctrica para los compósitos Engage/CNT y Engage/TrGO para distintas concentraciones en peso de la carga.

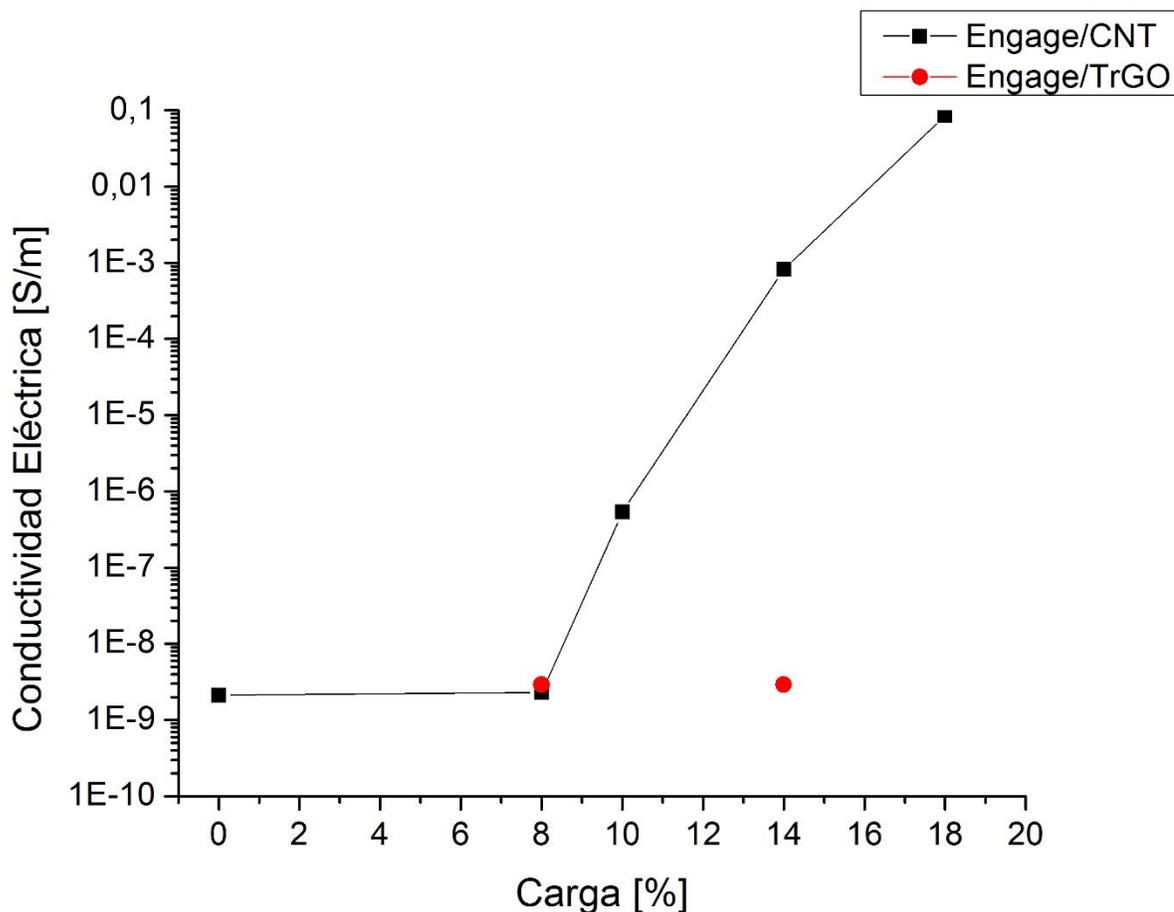


Figura 26: Curvas experimentales de percolación eléctrica.

Analizando la matriz, se tiene que los nanotubos se pueden ubicar en la zona cristalina del Engage™, es decir, en las zonas compactas y rígidas, lugar donde los nanotubos tienen mayor posibilidad de contacto, mejorando el flujo de electrones. Pero la baja cristalinidad del Engage™ provoca que la mayoría de los nanotubos se ubiquen en las zonas amorfas, por consiguiente, no estarán tan cerca entre ellos, generando una menor conductividad del compuesto o necesitando mayor porcentaje de carga para que las partículas estén más cerca una de otra. [52]

El compuesto cargado con TrGO no presentó percolación eléctrica para las concentraciones de carga estudiadas. Esto se puede deber a que esta carga tiene menor conductividad eléctrica que los nanotubos de carbono y posee una menor razón de

aspecto que los nanotubos, por lo que se necesitaría de una carga mucho mayor para encontrar el punto de percolación.

En términos cualitativos, el compuesto Engage/CNT sigue un comportamiento de ley de potencial de acuerdo a la teoría de percolación eléctrica: a partir de cierta cantidad volumétrica de carga, la conductividad crece rápidamente varios órdenes de magnitud, dando cuenta de la formación de caminos percolados entre las partículas.

Un análisis sobre la carga, da cuenta que el tipo de partícula tiene un efecto sobre el umbral de percolación. El punto de percolación obtenido para la muestra de Engage/CNT se encuentra a los 9% de contenido del relleno en la matriz a una conductividad aproximada de 10^{-8} [S/m]. este punto de percolación coincide con lo reportado para estudios de nanocompuestos [53]. Que el compuesto Engage/CNT presentara punto de percolación, a diferencia del compuesto con relleno de TrGO, se puede deber a la distribución de la carga en el material, orientación y morfología de las partículas. [54]

Los nanotubos poseen una forma cilíndrica con una alta razón de aspecto, mientras que el TrGO son paquetes de varias láminas de grafito que dificultan una buena dispersión en la matriz, en comparación a los nanotubos. Por ende, se necesitaría mayor cantidad de TrGO para generar conducción de electrones.

9.2. Propiedades Mecánicas.

Los resultados de los ensayos de tracción realizados sobre los compósitos para ambos rellenos, CNT y TrGO, se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 4: Propiedades Mecánicas compósitos estudiados.

Muestra	Módulo de Young [MPa]	Incremento Módulo de Young [%]	Alargamiento a la Rotura [% de deformación]
Engage	0.035	-	>860
Engage/CNT 8%	0.109	211	842
Engage/CNT 14%	0.191	446	398
Engage/TrGO 8%	0.078	123	>860
Engage/TrGO 14%	0.106	203	855

Para la matriz analizada, al adicionarle CNT o TrGO, aumenta la rigidez del material (módulo de Young) y disminuye el alargamiento a la rotura. Considerando que el TrGO es similar al grafeno, se puede decir que la tendencia respecto al módulo de Young tiene sentido debido a los valores que poseen de forma individual los nanotubos de carbono y el grafeno [35]. Estos refuerzan el material aumentando su resistencia a la tracción [55], gracias a la presencia de una región interfacial entre las partículas de carbono y la matriz polimérica. De este modo, los CNT rigidizaron más que el TrGO a la matriz de Engage™, aumentando su rigidez hasta un 446% mientras que el TrGO aumentó en un 203% su módulo de Young, es decir, hay una mejor interacción con el CNT.

El módulo de Young depende de la interfaz polímero-partícula y del grado de dispersión que tengan las partículas en la matriz. Por esta razón, se pueden entender los resultados obtenidos. Mientras mayor sea el grado de interacción entre la partícula y el polímero, se genera una mejor interfaz, provocando una mayor restricción al movimiento de las cadenas, aumentando el módulo de Young y, al mismo tiempo, una mayor dispersión asegura una mayor transferencia de la fuerza aplicada, evitando puntos de tensión.

Se puede establecer que el CNT presenta una mejor interacción con la matriz polimérica que el TrGO, lo que permite una mayor restricción en el movimiento de las cadenas y una mejor distribución de los esfuerzos, probablemente debido a la alta relación de aspecto de las partículas de CNT respecto a las partículas de TrGO.

Tanto los CNT como el TrGO generan que el polímero disminuya el alargamiento a la rotura. Estas partículas reducen la flexibilidad de las cadenas poliméricas actuando como precursoras de estrés, lo que reduce la elongación del compuesto. El descenso observado en la elongación a la rotura para compuesto Engage/CNT por sobre el compuesto Engage/TrGO se relaciona con la formación de canales preferentes producto de aglomeraciones de CNT en la matriz polimérica, los cuales irrumpen la continuidad de la matriz, generando mayores tensiones sobre ciertas regiones. Los valores con “>” no alcanzaron al punto de rotura en el ensayo.

Los valores de la Tabla 4 se obtuvieron de las curvas de esfuerzo versus deformación. En la Figura 27 se muestra un ejemplo representativo de la matriz con relleno CNT y TrGO, a concentración de 14% cada uno. El resto de las curvas se pueden consultar en Anexos B.

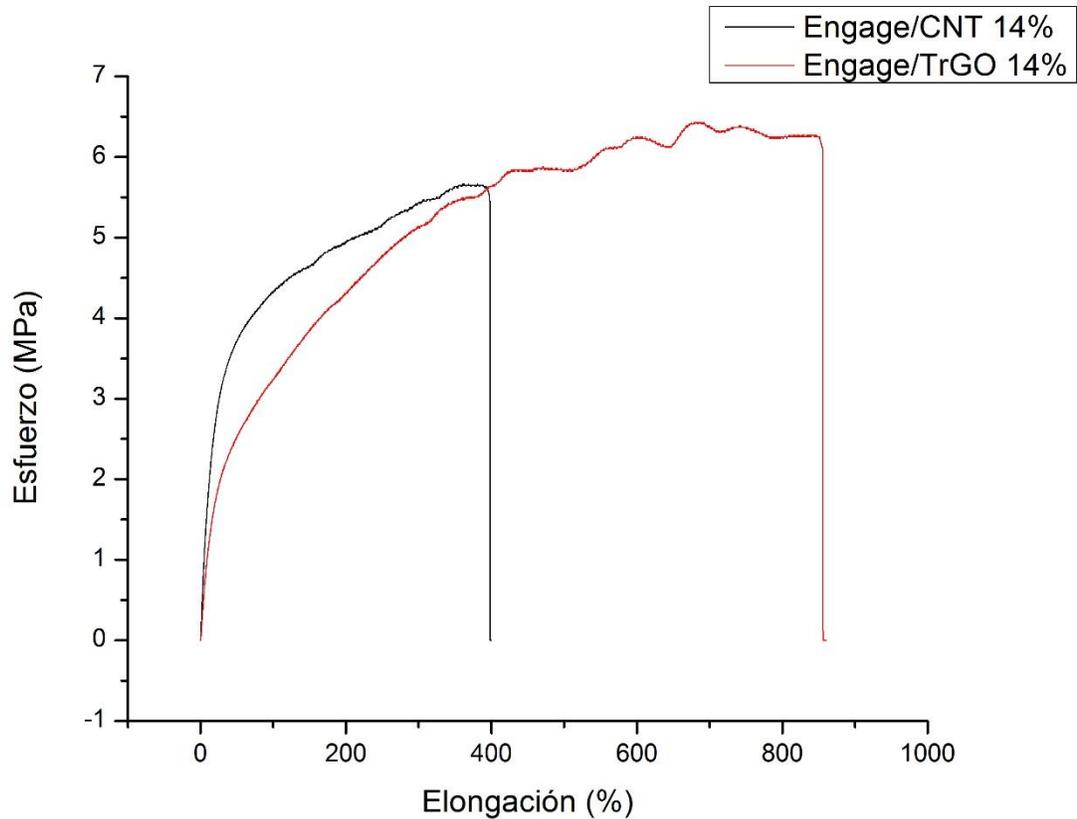


Figura 27: Curvas Esfuerzo vs Elongación para la matriz con relleno CNT y TrGO.

En la Figura 27, el Módulo de Young es la pendiente de la zona lineal correspondiente al comportamiento elástico del material, mientras que el alargamiento de la rotura es la deformación cuando el material se rompe en el ensayo de tracción.

9.3. Recuperación en el tiempo por estímulo térmico, Engage/CNT.

A continuación, la Figura 28 muestra los resultados para los test de memoria de forma del Engage y sus compósitos a distinta concentración de CNT por estímulo térmico a 60°C.

El propósito de esta experiencia es medir cómo afecta la concentración de CNT sobre la recuperación del compósito por estímulo térmico, siendo como referencia la

matriz sin relleno. La recuperación está dada por el tiempo de recuperación y las pendientes registradas para alcanzar el 100% de recuperación.

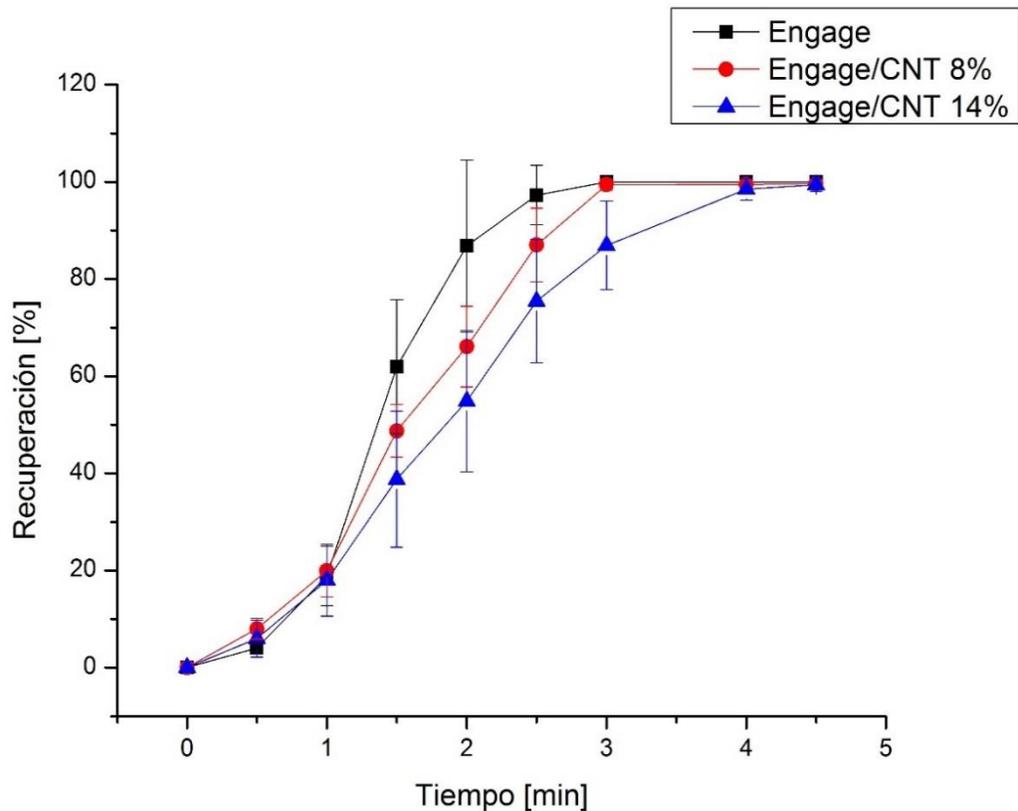


Figura 28: Recuperación de la memoria de forma vs el tiempo de recuperación para Engage™ a distintas concentraciones de CNT por estímulo térmico a 60°C.

El Engage™ tiene un primer periodo, desde el minuto cero hasta el minuto uno, de recuperación mucho más lento en comparación con su segundo periodo de recuperación, a partir del minuto uno hasta el minuto dos, que es mucho más rápido. Finalmente, alcanza la recuperación completa ya al final del tercer periodo, minuto dos al minuto tres, siendo esta nuevamente más lenta.

De acuerdo a los antecedentes, el Engage™ es un polímero con Memoria de Forma amorfo con una red de enlaces no covalentes. Debajo de su temperatura de fusión, $T_m = 37^\circ\text{C}$, el entrecruzado del Engage™ se caracteriza por dos redes tridimensionales distintas: una red física que consiste en entrecruzamiento físico de cadenas poliméricas y la red cristalina. Sobre la temperatura de fusión, la fase cristalina se funde y sólo permanece el entrecruzamiento físico. Así, el Engage™ es capaz de recuperar su forma permanente, gracias al efecto de las fuerzas entrópicas de la deformada red de entrecruzamiento físico. [39]

Durante el primer intervalo de tiempo la recuperación de todas las muestras es más lenta. Esto se debe a que necesitan tiempo para calentarse, es decir, necesitan tiempo para superar el estado de transición de temperatura ambiente a la temperatura

del horno (60°C). De todas formas, tal como señala H. Le y explica en sus resultados, una mayor concentración y dispersión del relleno conductor, en este caso los CNT, provocaría que al minuto uno los compósitos se recuperaran más rápido que la muestra sin relleno. Esto es porque una mayor concentración de CNT hace la transferencia de calor del compósito más efectiva. [39] De la Figura 28, no se aprecia una recuperación de los compósitos tanto más rápida con respecto a la muestra pura, y esto puede deberse a la gran rigidez que le dan los CNT a los compósitos (ver 9.2. Propiedades Mecánicas), deteriorando la recuperación.

En los siguientes periodos de tiempo, cuando ya las muestras entran en estado estacionario, la pendiente de ambos compósitos es bastante similar, pero, desplazadas, siendo significativa sobre este efecto, la rigidez del compósito. Por su parte, la muestra sin relleno ya ha alcanzado la recuperación completa a los tres minutos, al igual que la muestra con menor concentración de CNT, sólo que, con un comportamiento más lineal. La muestra con mayor concentración de CNT alcanza la recuperación completa a los cuatro minutos.

El retraso en la recuperación de los compósitos se debe a la alta rigidez que proporciona la dispersión de CNT en el SMP. A pesar de esto, las recuperaciones obtenidas fueron completas, siendo todavía un buen candidato para aplicaciones compatibles. [39]

9.4. Efecto de la geometría sobre la recuperación en el tiempo por estímulo térmico, Engage/CNT.

Además de las muestras detalladas en la 8. Metodología, de dimensiones $20 \times 90 \times 1 \text{ mm}^3$, se ha variado la geometría y confeccionado nuevas muestras. Se analiza el cambio del largo de la muestra, con nuevas dimensiones de $20 \times 40 \times 1 \text{ mm}^3$. La Figura 29 expone los resultados contrastados para ambas geometrías, en consideración de las concentraciones utilizadas.

Se analiza el efecto de la geometría sobre el tiempo y proceso de recuperación para los tres tipos de muestras.

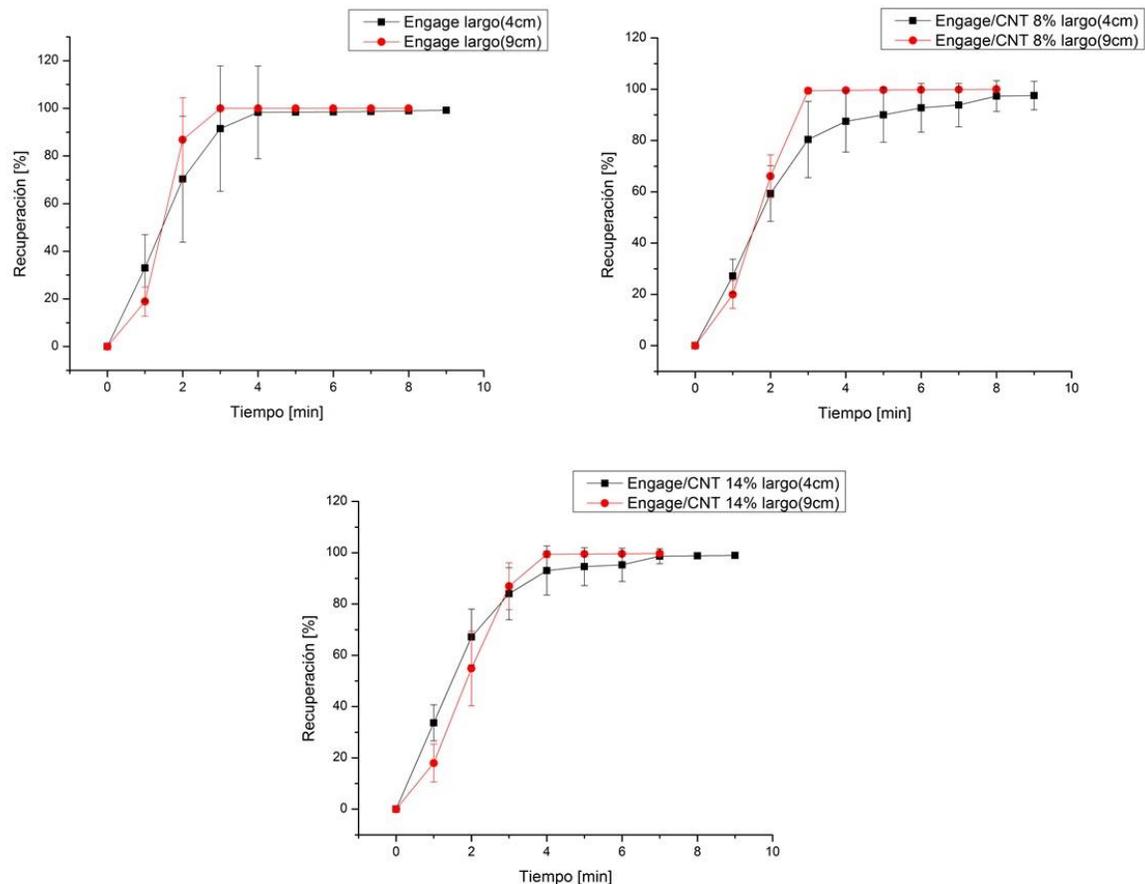


Figura 29: Comparación de geometría en cuanto a recuperación vs tiempo de recuperación para las distintas concentraciones de CNT por estímulo térmico.

Se puede apreciar que el proceso de recuperación es similar en ambas geometrías para las distintas concentraciones de CNT estudiadas. Se puede observar que, en un primer intervalo, la recuperación es más rápida para la geometría de largo 4 [cm], luego, existe una intersección entre las rectas, para dar paso a un último intervalo donde la geometría de largo 9 [cm] alcanza antes (hasta cinco minutos antes) y una mayor recuperación.

El primer intervalo, se puede explicar por el hecho que una muestra más pequeña es más fácil de calentar que una muestra de mayores dimensiones, por lo tanto, durante el proceso de calentamiento del material, la muestra de menor dimensión se calienta más rápido y, por ende, su recuperación se activa antes sobre su fase estacionaria.

La razón de aquello es que el movimiento de las cadenas poliméricas influye directamente sobre el tiempo de recuperación del material. Las cadenas congeladas (en referencia al estado entrópico de la forma temporal o deformada) pueden ser liberadas sólo cuando las fuertes interacciones moleculares que la sostienen desaparecen por efecto de calentar a altas temperaturas, superiores al punto de transición T_{trans} . La fuerza que lleva a cabo la liberación de esta tensión es la del movimiento térmico micro –

Browniano, el que incrementa dramáticamente con altas temperaturas. [56] Basado en conceptos termodinámicos de la energía molecular interna, mientras más grande sea una muestra, mayor será la energía requerida para deshacerse de las interacciones moleculares.

Alrededor del punto de intersección, se observa que las geometrías más grandes, de largo 9 [cm], adquieren una pendiente mayor que las geometrías de menores dimensiones. Este realce de la pendiente justifica que estas geometrías alcancen antes su máxima recuperación. Al tener mayores dimensiones, almacenarán mayor cantidad de energía interna que, terminado el proceso de calentamiento, activará de mejor manera el proceso de recuperación de la muestra.

Por último, la ubicación del punto de intersección puede tener relación con la concentración de relleno. Siendo así, se desprende que cuanto más rígida sea la muestra, mayor será el tiempo de recuperación en que la recuperación de la muestra más grande supere a la recuperación de la muestra más pequeña.

9.5. Recuperación en el tiempo por estímulo lumínico (Simulador Solar), Engage/CNT.

Se ha estudiado el efecto de la radiación lumínica proveniente del Simulador Solar, detallado en la Metodología, sobre la recuperación del Engage y compósitos Engage/CNT, ambos sensibles a esta radiación IR, como se ha revisado en antecedentes. La Figura 30 resume los resultados obtenidos.

En otras palabras, se busca establecer el efecto de la concentración de CNT sobre la recuperación y tiempo de recuperación en muestras estimuladas por luz IR.

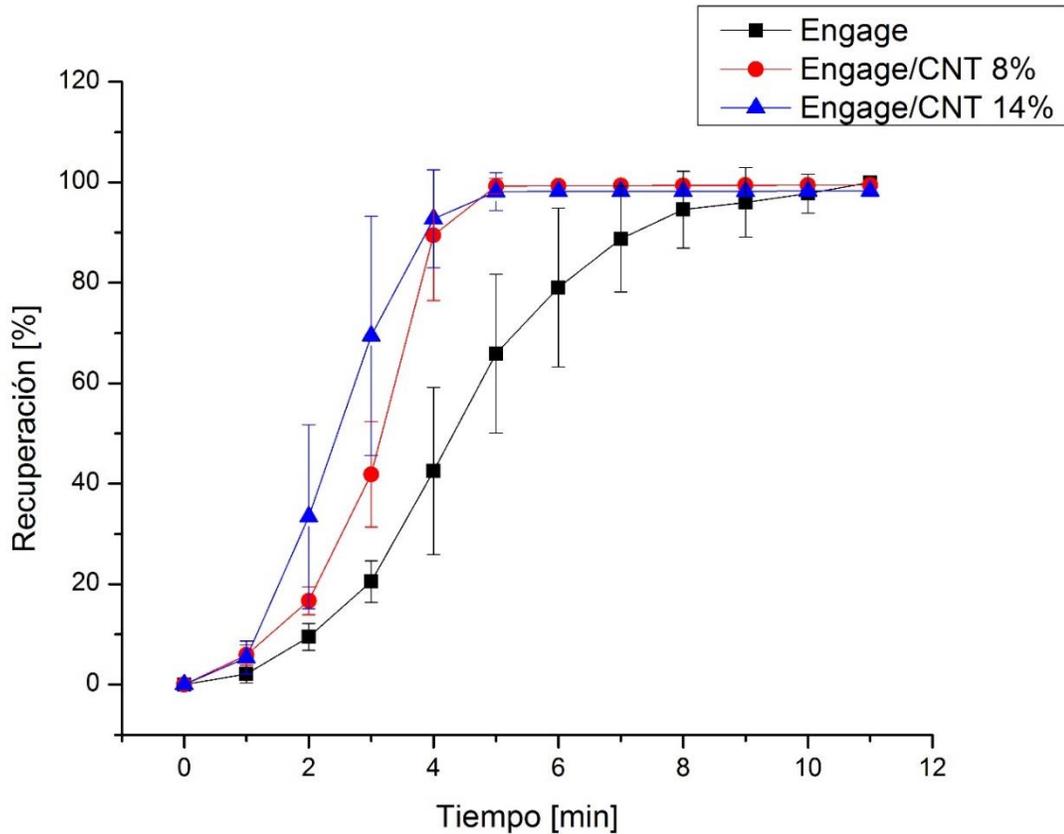


Figura 30: Recuperación de memoria de forma vs tiempo de recuperación para Engage™ a distintas concentraciones de CNT por estímulo lumínico.

Se puede apreciar que, durante los tres intervalos relevantes de recuperación, los compósitos se recuperan más rápido que el Engage, alcanzando la recuperación máxima hasta seis minutos antes. Esto resulta obvio, considerando que el relleno CNT absorbe en un mayor rango la radiación IR que el Engage. Además, cuando ambos son expuestos a la luz IR, la mayoría de la energía emitida es transmitida por el Engage, que es transparente, mientras que la mayoría de la luz IR emitida es absorbida por el compósito, puesto que es negro y opaco. Por lo demás, ambos poseen aproximadamente igual reflexión porque sus superficies son similarmente suaves. [43]

Los compósitos alcanzan su máxima recuperación a los cinco minutos, pero llegan a este punto con diferente proceso y pendientes, siendo el Engage/CNT 14% más rápido. El Engage no alcanza su máxima recuperación, sino hasta los diez minutos. Durante el primer intervalo, del minuto cero al minuto uno, la recuperación es más lenta. Nuevamente, esto es causa del calentamiento producto de la transición de temperatura ambiente a la temperatura debajo del Simulador Solar. En la Figura 31 se puede apreciar el aumento de temperatura en función del tiempo de exposición al Simulador Solar.

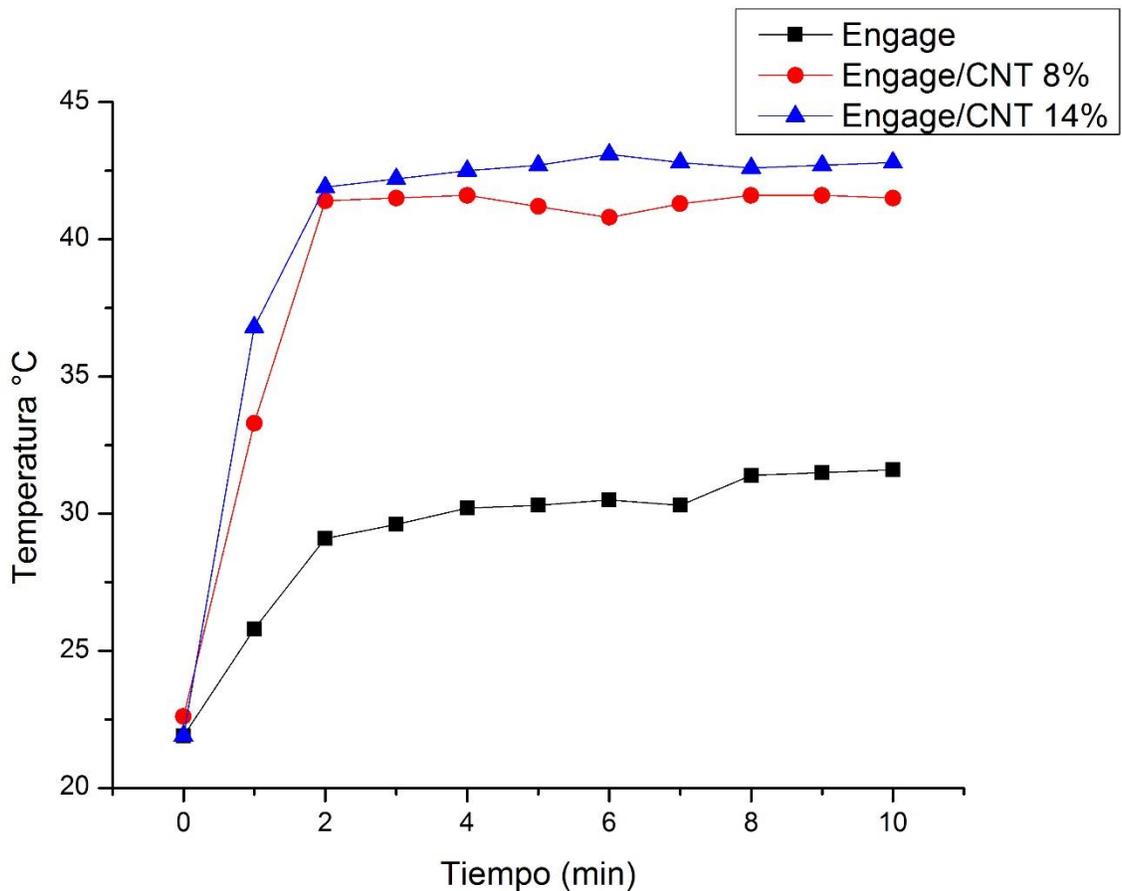


Figura 31: Temperatura en función del tiempo de exposición al Simulador Solar para rellenos con CNT.

Lo anterior se puede explicar, pues, existe una estructura de red formada por cadenas de macromoléculas en el SMP y el movimiento relativo de los segmentos de las macromoléculas es el mecanismo primario del SME en SMP. En el presente SMP, Engage, los segmentos de macromoléculas se enredan de forma azarosa antes de la deformación, lo que significa una alta entropía. Después de la deformación (proceso de calentar, doblar y enfriar, ver 8. Metodología) el enredado de cadenas de moléculas del SMP quedan en un arreglo ordenado, siendo una estructura meta-estable con baja entropía. La energía de tensión se almacena por el efecto restrictivo de la matriz del SMP, congelada en una forma doblada por interacciones moleculares transitorias. Al calentar la muestra, la energía interna almacenada se libera en forma de fuerzas de recuperación y el estado de baja entropía lleva a las cadenas hacia su estado original, facilitando la Memoria de Forma. [57]

Así, gracias a la alta capacidad de absorción luz IR de los CNT, los compósitos demuestran una rapidez de recuperación de memoria de forma superior a la de la matriz pura.

Como se analizó en los resultados de recuperación bajo estímulo térmico, si bien la rigidez afecta a la recuperación del material, en este estudio las tendencias de recuperación en función de la concentración de CNT están gobernadas por la diferencia de absorción de luz IR que existe de los compósitos por sobre la muestra pura.

9.6. Medición de la resistencia eléctrica durante el proceso de recuperación por estímulo lumínico (Simulador Solar), Engage/CNT 14%.

El siguiente gráfico presenta la variación de la resistencia eléctrica durante el proceso de recuperación de memoria de forma para la muestra Engage/CNT 14% bajo el estímulo lumínico IR en el Simulador Solar descrito en 8. Metodología.

Se registró que la resistencia eléctrica disminuye conforme aumenta la recuperación, en otras palabras, la conductividad eléctrica de la muestra aumenta con el incremento de la recuperación. [39] Esto concuerda con los resultados obtenidos por H. Le, demostrando un comportamiento NTC para la resistencia eléctrica.

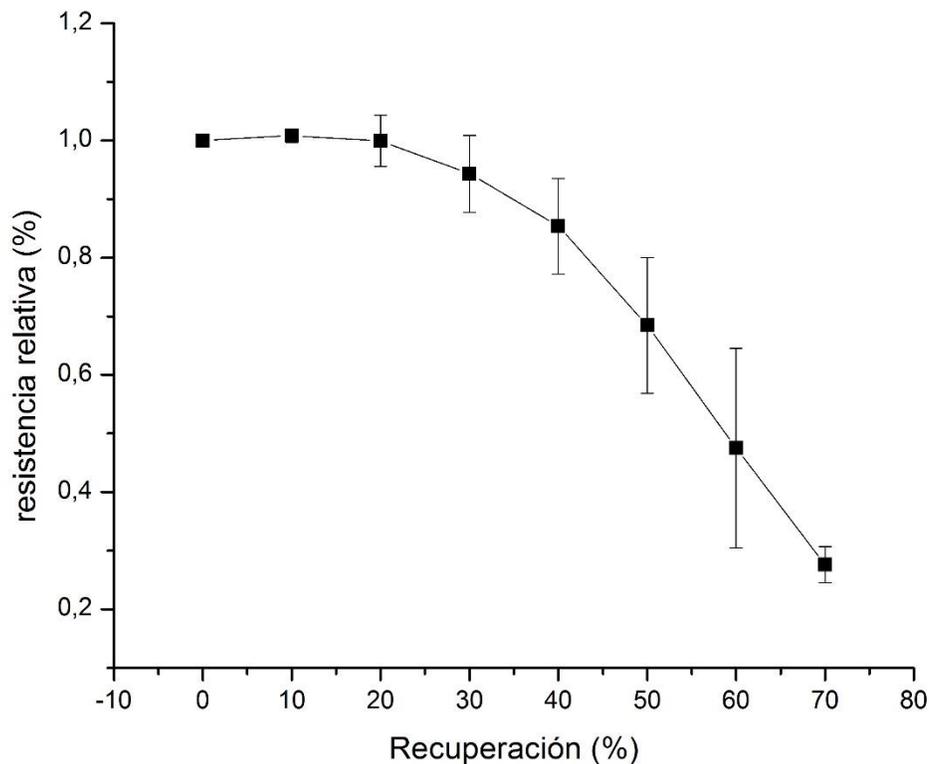


Figura 32: Resistencia Relativa en función de la recuperación para la muestra Engage/CNT 14% bajo estímulo lumínico IR en Simulador Solar.

La tendencia a la baja de la resistencia eléctrica, a lo largo del proceso de recuperación, se da, a partir del 20% de recuperación, para continuar con una caída casi lineal. Se entiende este resultado de la misma forma que la recuperación de Memoria de Forma, pues, en conjunto, se están recuperando los caminos percolados que se habían perdido al doblarse el material, ya que la nueva forma temporal aleja entre sí a las moléculas conductoras. A lo largo de la recuperación, la distancia entre las partículas conductoras disminuye, recuperándose los caminos percolados, y notándose en una disminución en la resistencia eléctrica del material.

9.7. Recuperación en el tiempo por estímulo térmico, Engage/TrGO.

La Figura 33 resume la experiencia de la recuperación de la memoria de forma para compósitos Engage/TrGO a distintas concentraciones por estímulo térmico, en un horno a 60°C.

Al igual que en el estudio de la recuperación para compósitos con relleno de CNT bajo estímulo térmico, aquí se pretende establecer la relación entre la concentración del TrGO y el tiempo y proceso de recuperación.

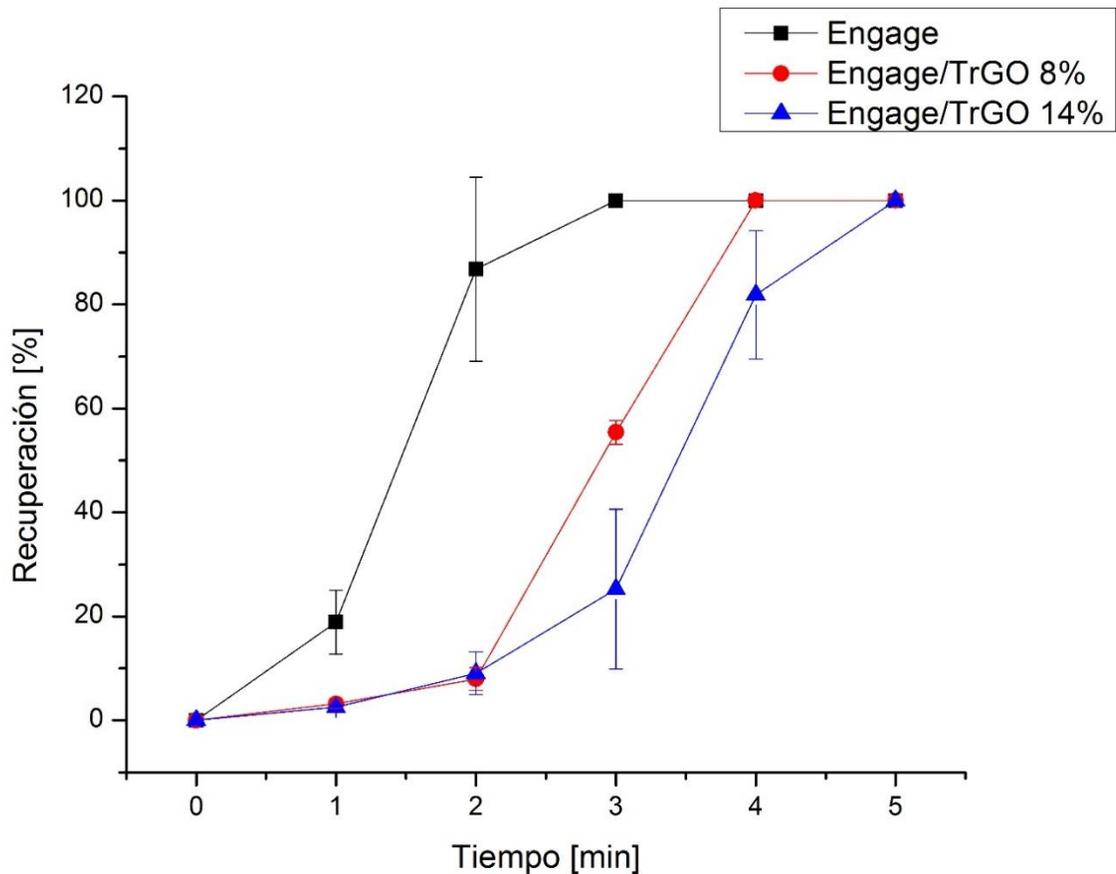


Figura 33: Recuperación de la memoria de forma vs el tiempo de recuperación para Engage™ a distintas concentraciones de TrGO por estímulo térmico a 60°C.

Los resultados siguen la misma tendencia que los compósitos Engage/CNT. Una primera fase de recuperación lenta, esta vez, más profunda que los resultados con relleno de CNT, hasta el minuto dos, para, después, registrar una recuperación con pendiente más pronunciada, hasta alcanzar el máximo de recuperación, donde los compósitos demoraron hasta dos minutos más que el Engage™ en alcanzar la máxima recuperación.

Se entiende, entonces, la pugna entre fuerzas antagónicas que favorecen y deterioran la recuperación de la Memoria de Forma, de manera comparativa con el Engage™ puro. Por un lado, favorece la recuperación el aumento de la transferencia de calor, principalmente, cuando las muestras ya superan la temperatura de transición, que entrega la adición de TrGO. Por otro lado, la nanopartícula también genera un desmedro en la recuperación al aumentar la rigidez del compósito, que, en este caso, tiene mayor peso sobre el detrimento de la recuperación de memoria de forma en comparación a la matriz pura.

9.8. Comparación entre geometrías sobre la recuperación en el tiempo por estímulo térmico, Engage/TrGO.

Se comparan las muestras detalladas en 8. Metodología, de dimensiones $20 \times 90 \times 1 \text{ mm}^3$, con unas nuevas, más cortas, de dimensiones $20 \times 40 \times 1 \text{ mm}^3$. Lo anterior, en el contexto de recuperación en el tiempo bajo el estímulo térmico en un horno a 60°C , a distintas concentraciones de TrGO.

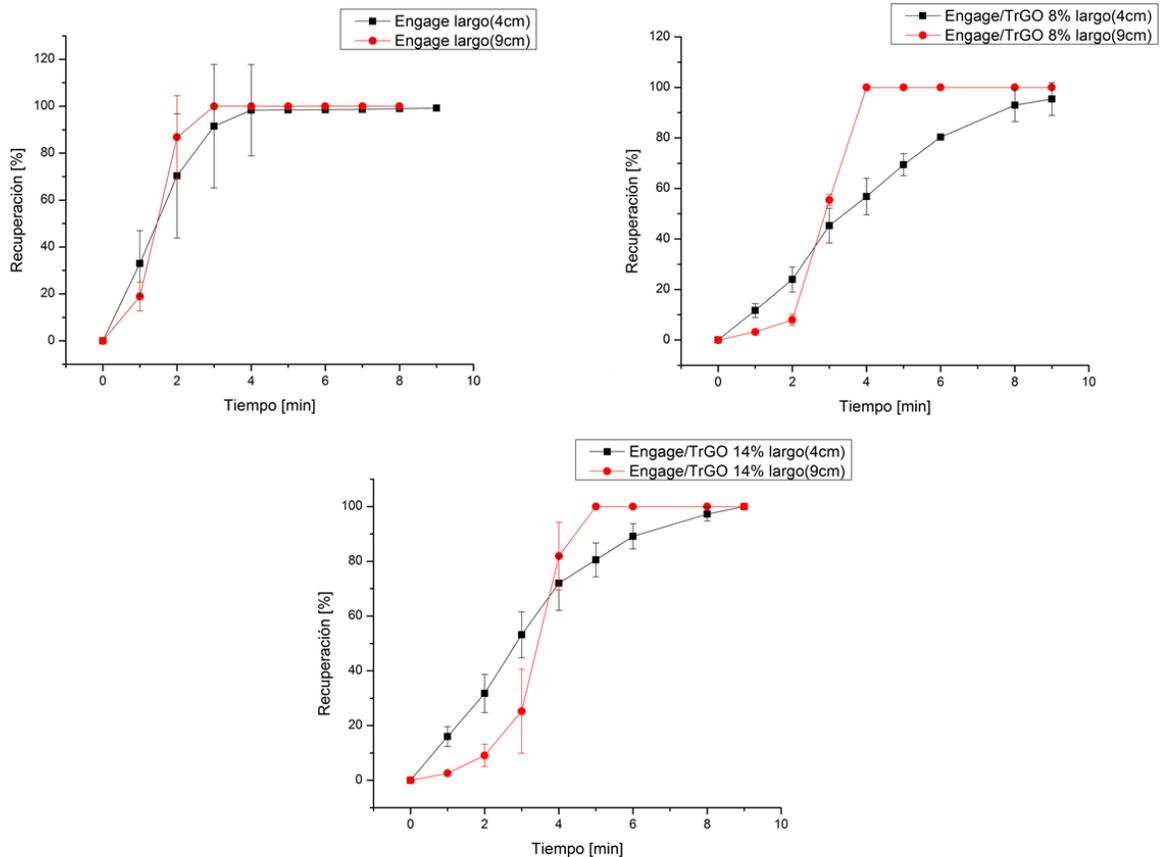


Figura 34: Comparación de geometría en cuanto a recuperación vs tiempo de recuperación para las distintas concentraciones de TrGO por estímulo térmico.

Se presentan tres intervalos relevantes. El primero, donde la geometría de largo menor presenta mejor recuperación, luego, un punto de intersección entre las curvas y, finalmente, cuando la geometría de largo mayor presenta una pendiente que señala una mejor recuperación, alcanzando la recuperación máxima hasta seis minutos antes que la geometría de menor largo.

Las razones se conjugan con el comportamiento anterior. En un primer intervalo, mientras se calientan las muestras, la de menor tamaño se calentará más rápido, gatillando de forma prematura la activación de la Memoria de Forma. Posteriormente, la

mayor energía interna que puede acumular la muestra de mayores dimensiones, sumado a las fuerzas recuperativas de la misma, hará su recuperación más rápida.

El punto de intersección de las curvas de recuperación se desplaza en el tiempo de recuperación consonante al aumento de concentración de relleno. Se explica el fenómeno por la mayor rigidez que otorga una mayor concentración de TrGO sobre el compósito, haciendo más difícil la recuperación durante el estado transitorio (cambio de temperatura ambiente a la temperatura de 60°C al interior del horno).

La elección de una u otra muestra ante una posible aplicación dependerá exclusivamente de los requerimientos de la misma. Por ejemplo, para aplicaciones de bisagras, se podrá priorizar por el tamaño que por el desempeño en su Memoria de Forma. O, por otra parte, se podrá requerir una bisagra que priorice una buena recuperación durante el primer intervalo o, simplemente, la que lleve a cabo antes su tarea.

9.9. Recuperación en el tiempo por estímulo lumínico (Simulador Solar), Engage/TrGO.

Se ha estudiado el efecto de la radiación lumínica proveniente del Simulador Solar, detallado en 8. Metodología, sobre la recuperación del Engage y compósitos Engage/TrGO, ambos sensibles a la radiación IR, como se ha revisado en antecedentes. La Figura 35 resume los resultados obtenidos.

El objetivo de esta experiencia radica en encontrar la tendencia que sigue la recuperación de memoria de forma en función de la concentración de TrGO bajo el estímulo lumínico IR.

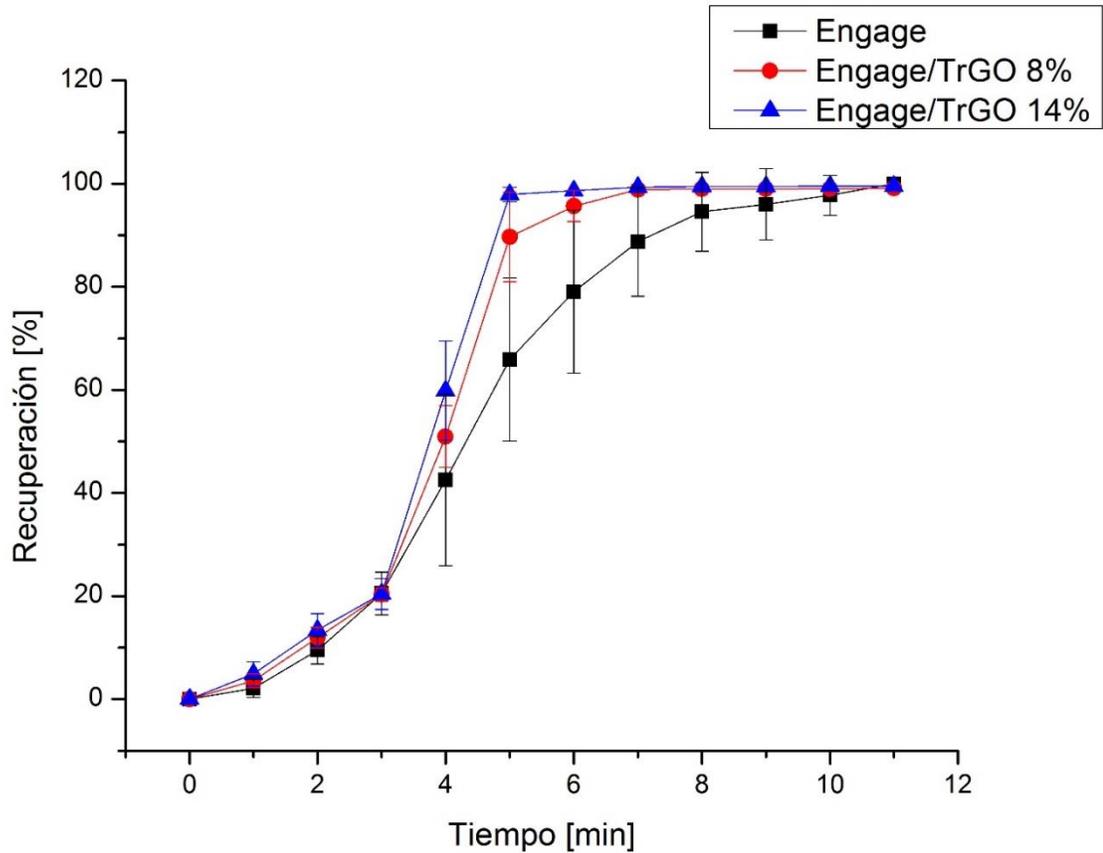


Figura 35: Recuperación de memoria de forma vs tiempo de recuperación para Engage™ a distintas concentraciones de TrGO por estímulo lumínico.

Un primer intervalo, donde las muestras entran en proceso de calentamiento, que dura hasta el minuto tres. Ver Figura 36, temperatura de los compósitos relleno con TrGO en función del tiempo de exposición al Simulador Solar. Luego las pendientes aumentan, siendo mayor cuanto mayor sea la concentración de relleno. Finalmente, el valor de la pendiente disminuye hasta alcanzar la recuperación máxima, donde el compósito Engage/TrGO 14% la consigue a los cinco minutos de exposición. Por su parte, el compósito Engage/TrGO 8% no alcanza su recuperación máxima, sino hasta el minuto siete y la matriz pura hasta el minuto once.

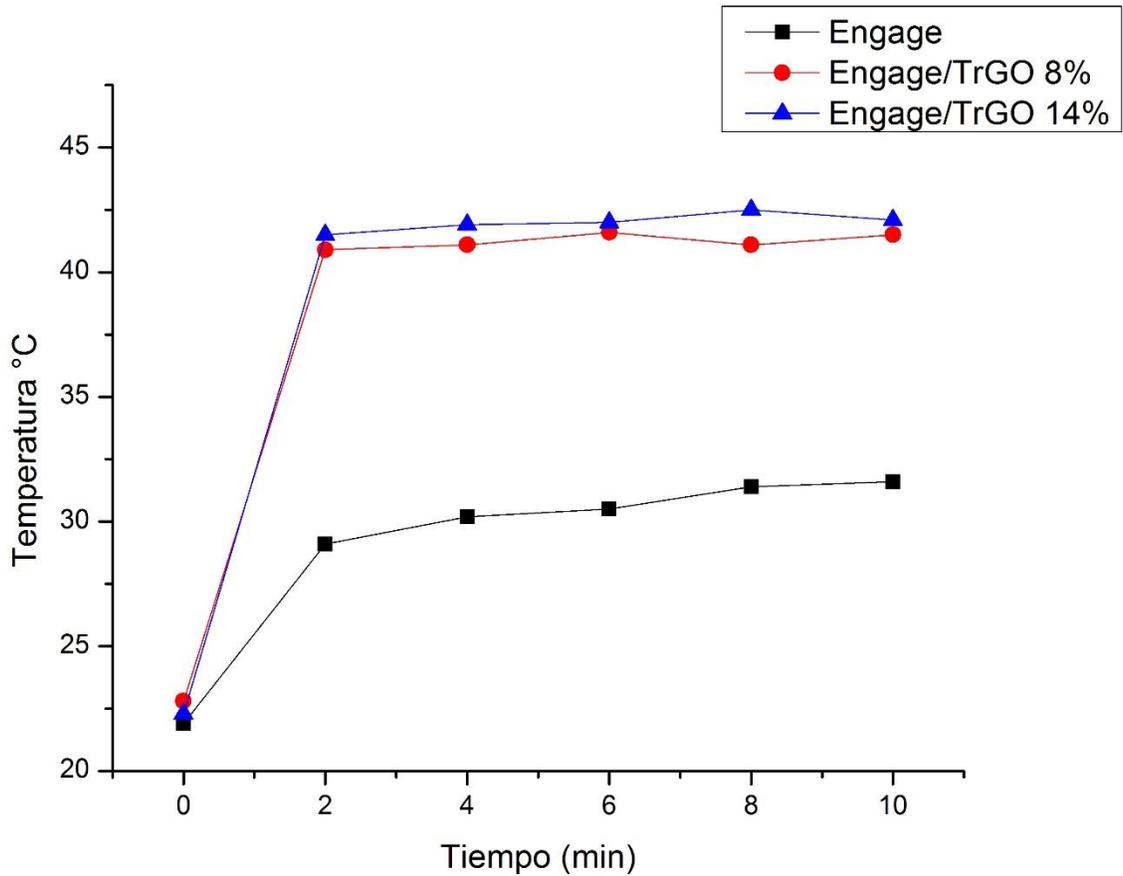


Figura 36: Temperatura en función del tiempo de exposición al Simulador Solar para rellenos con TrGO.

Al igual que en el caso de recuperación por horno, también existen fuerzas contrapuestas que determinan la recuperación de los compósitos. Por un lado, que favorece la recuperación, la mejor transferencia térmica, y que deteriora la recuperación, la rigidez que el grafeno proporciona al compósito. Pero, en este caso de estimulación por luz IR, se agrega un tercer factor, y que favorece la recuperación. Se trata de la absorción de la energía en la longitud de onda del IR que favorece la recuperación por la vibración de las moléculas que se traduce en calor, propiciando la recuperación. Por estos motivos, los compósitos tienen un mejor comportamiento de recuperación que la matriz pura a lo largo del tiempo, indicando que mientras mayor sea el contenido de relleno sensible al IR, mejor será su recuperación.

9.10. Comparación del TrGO y CNT sobre la matriz, durante la recuperación de Memoria de Forma bajo el estímulo térmico a 60°C y el estímulo lumínico en Simulador Solar.

Las Figuras 37 y 38 presentan una comparación entre los rellenos de TrGO y CNT sobre la recuperación de memoria de forma en los dos estímulos estudiados. El objetivo es establecer qué relleno ayuda a una recuperación más rápida y por qué.

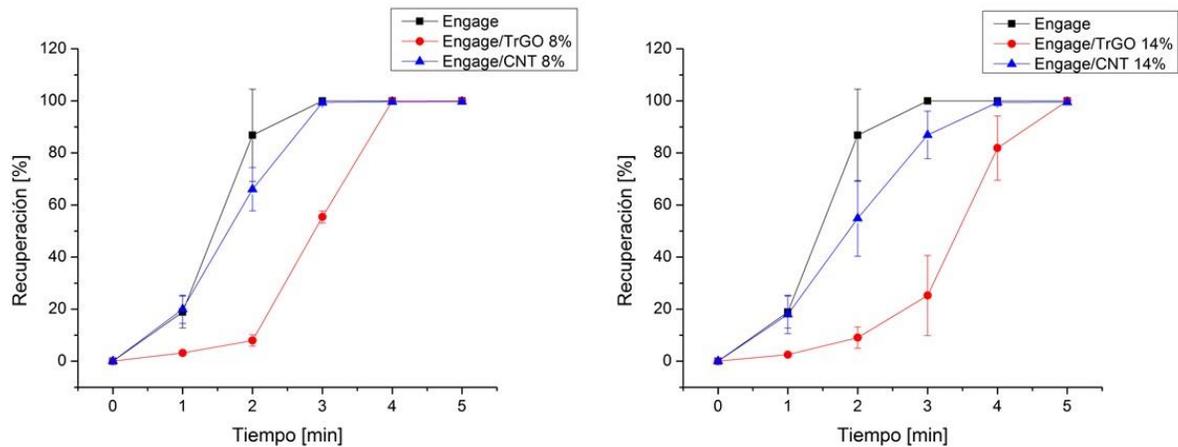


Figura 37: Comparación de la recuperación de la memoria de forma en función del tiempo de recuperación para los dos rellenos, TrGO y CNT, bajo estímulo térmico en horno a 60°C.

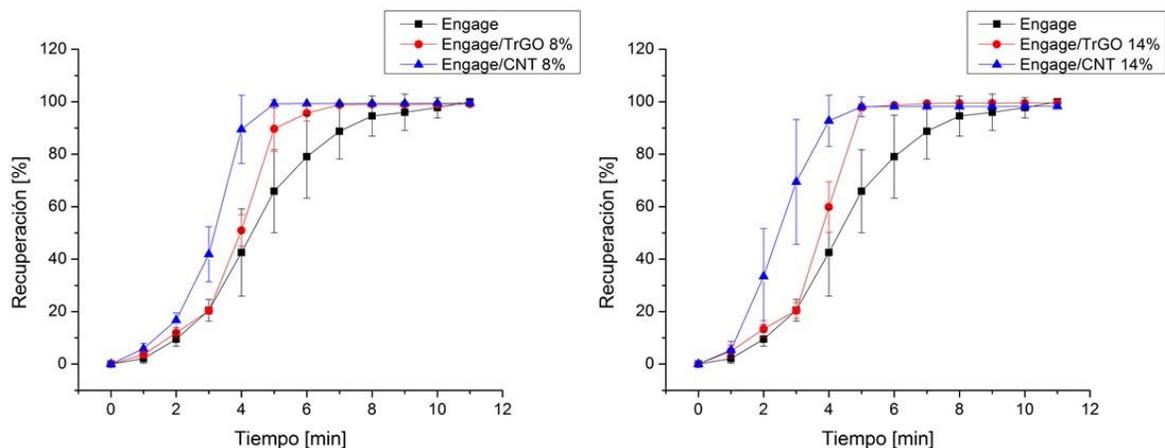


Figura 38: Comparación de la recuperación de la memoria de forma en función del tiempo de recuperación para los dos rellenos, TrGO y CNT, bajo estímulo lumínico en el Simulador Solar.

Se puede observar la tendencia general de que los compósitos rellenos con CNT recuperan su memoria de forma más rápido que los compósitos rellenos con TrGO. Si bien el comportamiento de sus curvas es bastante similar, existe un desplazamiento hacia

la izquierda para la curva de recuperación del relleno con CNT que evidencia que alcanza su recuperación máxima, en promedio, un minuto antes que los compósitos cargados con TrGO.

Este mayor tiempo de recuperación de los compósitos Engage/TrGO se puede explicar por la disposición espacial de las partículas de relleno. En términos comparativos, el TrGO sintetizado posee láminas de grafeno apiladas, que forman paquetes, ofreciendo una menor área de contacto por unidad de volumen que los CNT. Sabiendo que, en la forma temporal la muestra está doblada, las partículas están muy alejadas entre ellas, sumado al menor contacto por unidad de volumen, muchos caminos percolados se han perdido. Esto explica el desplazamiento que tiene la curva de los compósitos rellenos con TrGO con respecto a los compósitos rellenos con CNT, pues, durante el primer intervalo de tiempo, mientras se calientan los compósitos, sus partículas están muy separadas entre sí, dificultando la transferencia de calor. Ya calentados los compósitos, durante el segundo intervalo, la pendiente aumenta drásticamente, muy similar a la de los CNT, pues, se recuperan los caminos de percolación, ayudando a la recuperación por memoria de forma.

En el segundo intervalo, donde la pendiente de recuperación del compósito relleno con TrGO alcanza la de los compósitos rellenos con CNT, a pesar de la desventaja en términos de área de contacto, se puede explicar por la menor rigidez que proporcionan las partículas de TrGO. Resultando así, que la suma de fuerzas que determinan la recuperación del material resulte únicamente en un desplazamiento en la curva, sin verse afectada una diferencia significativa en la pendiente de recuperación.

10. Conclusiones

La conclusión principal de esta tesis fue lograr en el caso de estudio, el desarrollo de compósitos con Memoria de Forma, inducidos térmica y lumínicamente, mediante la técnica de mezclado en fundido en matrices termoplásticas elastoméricas variando el relleno de CNT y TrGO.

Se han caracterizado las propiedades mecánicas, tanto de la matriz como de los compósitos. La adición de CNT aumentó entre un 200 y 400% la rigidez de la matriz, mientras que la adición de TrGO lo hizo entre un 100 y 200%.

Todos los compósitos preparados alcanzaron la recuperación completa. Para el caso de estimulación térmica, la adición de CNT/TrGO aumentó el tiempo de recuperación de memoria de forma con respecto al Engage. La muestra pura alcanza la recuperación máxima a los tres minutos, mientras que la adición de CNT lo retrasó hasta el minuto cuatro y la adición de TrGO hasta el minuto cinco. Esto corrobora trabajos anteriores donde señalan que la rigidez del compósito deteriora la recuperación, a pesar de los beneficios sobre el SME de una mejor transferencia de calor.

Por el contrario, en el caso de estimulación lumínica por IR, la adición de carga disminuyó el tiempo de recuperación hasta seis minutos, con respecto a la matriz pura. Este resultado realza el poder de absorción de luz IR que brinda al compósito los rellenos sensibles a esta luz CNT y TrGO.

Las comparaciones de geometrías, largos 9 [cm] y 4 [cm], resultaron que la geometría más larga alcanzó máxima recuperación hasta seis minutos antes. Se explica lo sucedido por la mayor energía interna que puede almacenar una muestra más grande y las fuerzas de recuperación que aporta esta energía interna a este tipo de geometría. De todas formas, durante el intervalo de calentamiento, transición entre la temperatura ambiental y la temperatura de 60°C en el interior del horno, la geometría de largo menor presentó recuperación más rápida, haciéndola atractiva para aplicaciones que requieran este comportamiento.

Se registró una disminución de la resistencia eléctrica de la muestra con 14% CNT a medida que aumenta su recuperación. Esto es lógico pues conforme la muestra vuelve a su forma original, se recuperan los caminos percolados perdidos en su forma temporal (su geometría provoca que las partículas conductoras se alejen entre sí).

Comparativamente, el rendimiento del CNT en el compósito superó al rendimiento del TrGO, en cuanto a SME. En promedio, se obtuvo que las recuperaciones de las muestras con CNT fueron un minuto más rápidas que con TrGO. Resulta natural, ya que la geometría de las partículas de TrGO ofrecen una menor área de contacto entre ellas, teniendo una dispersión más pobre, por lo que están más separadas entre sí.

Las recuperaciones obtenidas por los compósitos son completas, otorgándoles gran potencial en el amplio rango de aplicaciones de este tipo de materiales, sin contar que responden a noveles estímulos que amplían aún más el rango de aplicaciones.

Bibliografía.

- [1] Hu, J., Zhu, Y., Huang, H., Lu, J. Recent advances in shape-memory polymers: Structure, mechanism, functionality, modeling and applications. *Progress in Polymer Science*. 2012:37;1720-1763p.
- [2] Sun, L., Huang, W. M., Ding, Z., Zhao, Y., Wang, C. C., Purnawali, H., Tang, C. Stimulus-responsive shape memory materials: A review. *Materials and Design*. 2012:33;577-640p.
- [3] Huang, W. M., Ding, Z., Wang, C. C., Wei, J., Zhao, Y., Purnawali, H. Shape memory materials. *Materials Today*. 2010:13;54-61p.
- [4] Julich-Gruner, K. K., Löwenberg, C., Neffe, A. T., Behl, M., Lendlein, A. Recent Trends in the Chemistry of Shape-Memory Polymers. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2013:214;527–536p.
- [5] Behl, M., Lendlein, A. Shape-memory polymers. *Materials Today*. 2007:10;20–28p.
- [6] Lendlein, A., Kelch, S. Shape-Memory Effect. *Angewandte Chemie*. 2002:41;2034–2057p.
- [7] Mather, P. T., Luo, X., Rousseau, I. A. Shape Memory Polymer Research. *Annual Review of Materials Research*. 2009:39;445-471p.
- [8] Hager, M. D., Bode, S., Weber, C., Schubert, U. S. Shape memory polymers: Past, present and future developments. *Progress in Polymer Science*. 2015:49-50;3-33p.
- [9] Liu, C., Qin, H., Mather, P. T. Review of progress in shape-memory polymers. *Journal of Materials Chemistry*. 2007:17;1543-1558p.
- [10] Hornbogen, E. Comparison of Shape Memory Metals and Polymers. *Advanced Engineering Materials*. 2006:8;101-106p.
- [11] Xie, T., Rousseau, I. A. Facile tailoring of thermal transition temperatures of epoxy shape memory polymers. *Polymer*. 2009:50;1852-1856p.
- [12] Leng, J., Lan, X., Liu, Y., Du, S. Shape-memory polymers and their composites: Stimulus methods and applications. *Progress in Materials Science*. 2011:56;1077-1135p.
- [13] Fairs, Marcus. Memories of the Future by Carl de Smet [en línea]. <<https://www.dezeen.com/2012/10/25/noumenon-by-carl-de-smet/>> 2012 [consulta: 24 febrero 2017].
- [14] Hampikian, J. M., Heaton, B. C., Tong, F. C., Zhang, Z., Wong, C. P. Mechanical and radiographic properties of a shape memory polymer composite for intracranial aneurysm coils. *Materials Science and Engineering C*. 2006:26;1373–1379p.

- [15] Wischke, C., Neffe, A. T., Steuer, S., Lendlein, A. Evaluation of a degradable shape-memory polymer network as matrix for controlled drug release. *Journal of Controlled Release*. 2009:138;243–250p.
- [16] Wache, H. M., Tartakowska, D. J., Hentrich, A., Wagner, M. H. Development of a polymer stent with shape memory effect as a drug delivery system. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2003:14;109–112p.
- [17] Arzberger, S. C., Tupper, M. L., Lake, M. S., Barret, R., Mallick, K., Hazelton, C., Francis, W., Keller, P. N., Campbell, D., Feucht, S., Codell, D., Wintergerst, J., Adams, L., Mallioux, J., Denis, R., White, K., Long, M., Munshi, N. A., Gall, K. Elastic Memory Composites (EMC) for deployable industrial and commercial applications. *Proceedings of SPIE*. 2005.5762;35–47p.
- [18] Hu, J., Chen, S. A review of actively moving polymers in textile applications. *Journal of Materials Chemistry*. 2010:20;3346-3355p.
- [19] Zheng, X., Zhou, S., Li, X., Weng, J. Shape memory properties of poly (D,L-lactide)/hydroxyapatite composites. *Biomaterials*. 2006:27;4288–4295p.
- [20] Ohki, T., Ni, Q., Ohsako, N., Iwamoto, M. Mechanical and shape memory behavior of composites with shape memory polymer. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2004:35;1065–1073p.
- [21] Lan, X., Liu, Y., Lv, H., Wang, X., Leng, J. Fiber reinforced shape-memory polymer composite and its application in a deployable hinge. *Smart Materials and Structures*. 2009:18;1-6p.
- [22] Le, H. H., Schob, M., Ilisch, S., Gohs, U., Heinrich, G., Pham, T., Radusch, H. CB filled EOC/EPDM blends as a shape-memory material: Manufacturing, morphology and properties. *Polymer*. 2011:52;5858-5866p.
- [23] Ratna, D., Karger-Kocsis, J. Recent advances in shape memory polymers and composites: A review. *Journal of Materials Science*. 2008:43;254–269p.
- [24] Meng, H., Li, G. A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites. *Polymer*. 2013:54;1-23p.
- [25] Zotzmann, J., Behl, M., Hofmann, D., Lendlein, A. Reversible Triple-Shape Effect of Polymer Networks Containing Polypentadecalactone- and Poly (ε-caprolactone) -Segments. *Advanced Materials*. 2010:22;3424–3429p.
- [26] Kumar, A. P., Depan, D., Tomer, N. S., Singh, R. P. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization — Trends and future perspectives. *Progress in Polymer Science*. 2009:34;479–515p.
- [27] Berkowitz, B., Ewing, R. P. Percolation theory and network modeling applications in soil physics. *Surveys in Geophysics*. 1998:19;23–72p.
- [28] Chen, L., Chen, G., Lu, L. Piezoresistive Behavior Study on Finger-Sensing Silicone

Rubber/Graphite Nanosheet Nanocomposites. *Advances Functional Materials*. 2007:17;898–904p.

- [29] Georgousis, G., Pandis, C., Kalamiotis, A., Georgiopoulus, P., Kyritsis, A., Kontou, E., Pissis, P., Micusik, M., Czanikova, K., Kulicek, J., Omastova, M. Strain sensing in polymer/carbon nanotube composites by electrical resistance measurement. *Composites: Part B*. 2015:68;162–169p.
- [30] Geim, A. K., Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nature materials*. 2007:6;183–191p.
- [31] Hone, J., Whitney, M., Zettl, A. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Synthetic Metals*. 1999:103: 2498–2499p.
- [32] Ebbesen, T.W., Lezec, H.J., Hiura, H., Bennett, J.W., Ghaemi, H.F., Thio, T. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature* 1996:382;54–56p.
- [33] Castro, A. H. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*. 2009:81;109-162p.
- [34] Bachilo, S. M., Strano, M. S., Kittrel, C., Hauge, R. H., Smalley, R. E., Weisman, R. B. Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*. 2002:298;2361p.
- [35] Kuilla, T., Bhadra, S., Yaoa, D., Kimc, N. H., Bose, S., Lee, J. H. Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science*. 2010:35;1350–1375p.
- [36] Hu, K., Kulkarni, D. D., Choi, I., Tsukruk, V. V. Graphene-Polymer nanocomposites for structural and functional applications. *Progress in Polymer Science*. 2014:866.
- [37] Ma, P., Siddiqui, N. A., Marom, G., Kim, J. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites Part A*. 2010:41;1345–1367p.
- [38] Lee, H., Yu, H. H. Study of electroactive shape memory polyurethane – carbon nanotube hybrids. *Sort Matter*. 2001:7;3801–3807p.
- [39] Le, H. H., Kolesov, I., Ali, Z., Uthardt, M. Effect of filler dispersion degree on the Joule heating stimulated recovery behaviour of nanocomposites. *Journal of Materials Science*. 2010:45;5851-5859p.
- [40] Koerner, H., Price, G., Pearce, N. A., Alexander, M., Vaia, R. A. Remotely actuated polymer nanocomposites—stress-recovery of carbon-nanotube-filled thermoplastic elastomers. *Nature Materials*. 2004:3;115–120p.
- [41] Ahir, S., Terentjev, E. 2005. Photomechanical actuation in polymer – nanotube composites. *Nature Materials*. 2005:4;491–495p.
- [42] Jiang, H., Kelch, S., Lendlein, A. Polymers Move in Response to Light. *Advanced*

Materials. 2006:18;1471–1475p.

- [43] Leng, J., Wu, X., Liu, Y. Infrared Light-Active Shape Memory Polymer Filled with Nanocarbon Particles. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009:114;2455-2460p.
- [44] Liang, J., Xu, Y., Huang, Y., Zhang, L., Wang, Y., Ma, Y., Li, F., Guo, T., Chen, Y. Infrared-Triggered Actuators from Graphene-Based Nanocomposites. *J. Phys. Chem. C*. 2009:113;9921–9927p.
- [45] SUPPLY, Series Power. *Sciencetech Arc Lamp System : User's Manual*. 2014;1–26.
- [46] Bensason, S., Minick, J., Moet, A., Chum, S., Hiltner, A., Baer, E. Classification of homogeneous ethylene-octene copolymers based on comonomer content. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physic*. 1996:34;1301-1315p.
- [47] Stevens, J. Constrained geometry and other single site metallocene polyolefin catalysts: a revolution in olefin polymerization. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1996:101;11–20p.
- [48] ENTEC, The Dow Chemical Company. ENGAGE TM HM 7487. 2016.
- [49] BAYER. Bayer Material Science. Multi-wall Carbon Nanotubes. Preliminary Data Sheet for Product Development. 2006
- [50] Garzón, C., Palza, H. Electrical behavior of polypropylene composites melt mixed with carbon-based particles: effect of the kind of particle and annealing process. *Composites Science and Technology*. 2014:117;123p.
- [51] Arduino [en línea]. <<https://www.arduino.cc/>> [consulta: 1 marzo 2017].
- [52] Xiong, Z., Zhang, B., Wang, L., Yu, J., Guo, Z. Modeling the electrical percolation of mixed carbon fillers in polymer blends. *Carbon* (2014). 233 – 240p.
- [53] Roy, N., Sengupta, R., Bhowmick, A. Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites. *Progress in Polymer Science* 37 (2012). Review, 781 – 819p.
- [54] Kong, J. Jang, N., Kim, S., Kim, J. Simple and rapid micropatterning of conductive carbon composites and its application to elastic strain sensors. *Carbon* (2014). 199 – 207p.
- [55] Ni, Q., Zhang, C., Fu, Y., Dai, G., Kimura, T. Shape memory effect and mechanical properties of carbon nanotube/shape memory polymer nanocomposites. *Composites Structures*. 2007:81:176–184p.
- [56] Liu, Y., Gall, K., Dunn, M. L., Greenberg, A. R., Diani, J. Thermomechanics of shape memory polymers: Uniaxial experiments and constitutive modeling. *International Journal of Plasticity*. 2006:22;279-313p.

- [57] Gall, K., Dunn, M. L., Liu, Y., Stefanic, G., Balzar, D. Internal stress storage in shape memory polymer nanocomposites. *Applied Physics Letters*. 2004:85;290-292p.

Anexos.

Anexo A. Códigos programas Arduino y Processing.

- Código de lectura de datos Arduino

```
void setup () {  
  Serial.begin(9600);  
}  
void loop () {  
  int sensorValue = analogRead(A1);  
  Serial.println(sensorValue);  
  delay(100);  
}
```

- Código para salvar datos Processing

```
import processing.serial.*;  
Serial mySerial;  
PrintWriter output;  
void setup() {  
  println(Serial.list());  
  mySerial = new Serial( this, Serial.list()[0], 9600 );  
  output = createWriter( "data.txt" );  
}  
void draw() {  
  if (mySerial.available() > 0 ) {  
    String value = mySerial.readString();  
    if ( value != null ) {  
      output.print( value );  
      output.flush();  
    }  
  }  
}}
```

Anexo B. Curva de ensayo de tracción de los compósitos.

La Figura 39 presenta las curvas de tracción para el resto de compósitos estudiados, compara la curva de deformación vs elongación del Engage puro y los compósitos Engage/CNT 8% y Engage/TrGO 8%.

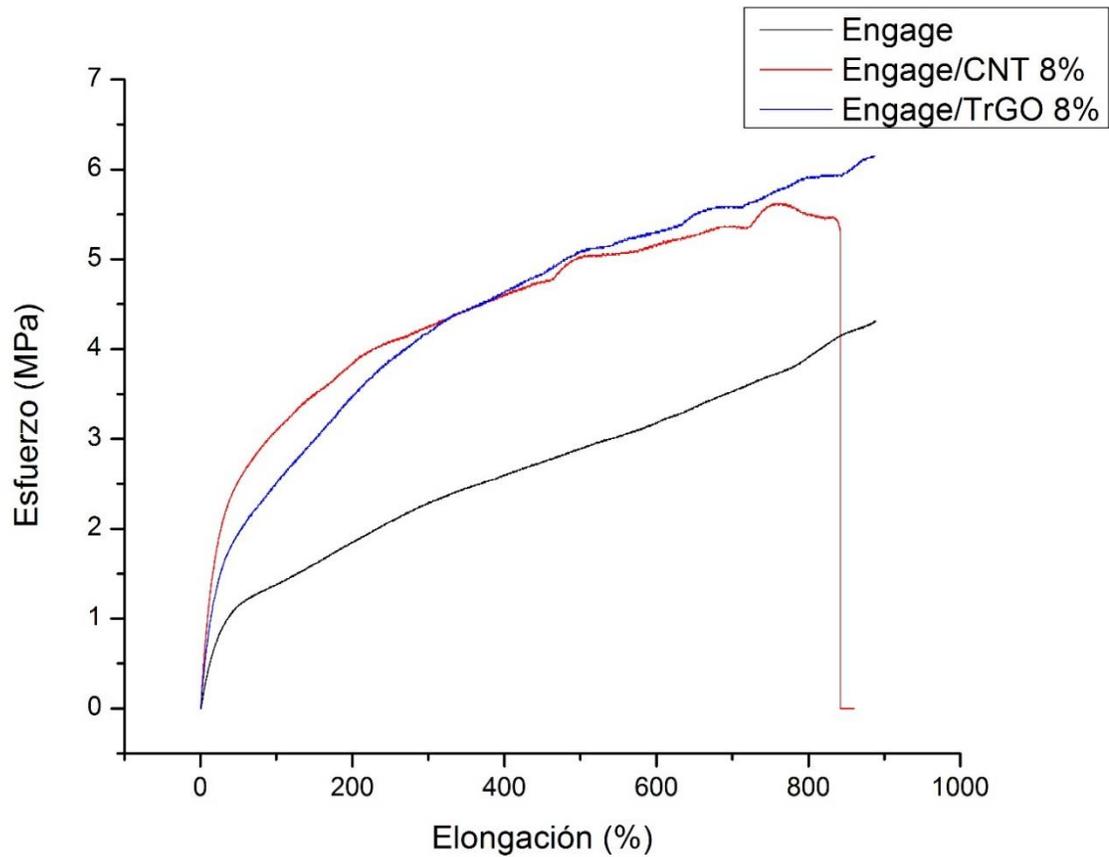


Figura 39: Curvas Esfuerzo vs Elongación para la matriz pura y con relleno CNT y TrGO.