



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Estudio de propiedades mecánicas y dieléctricas de un  
tejido de fieltro/MWCNT recubierto con PEDOT con  
diferentes contra-iones para su uso en sensórica

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

AUTOR/A: Sanchis Felguera, Iván

Tutor/a: Carsí Rosique, Marta

Cotutor/a: Sanchis Sánchez, María Jesús

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUOLA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIERÍA  
INDUSTRIAL VALENCIA

Curso Académico:

Estudio de propiedades mecánicas y dieléctricas de un tejido de fieltro/MWCNT recubierto con PEDOT con diferentes contra-iones para su uso en sensórica.

---

## **AGRADECIMIENTOS**

Este Trabajo de Final de Grado no habría sido posible sin el apoyo incondicional de mis dos tutoras, la Dra. Marta Carsí y la Dra. María J. Sanchis, muchas gracias por la enorme dedicación que me habéis brindado en todo momento y en todo lo que he necesitado, sin vosotras nada de esto hubiera sido posible. Agradecer también a toda la gente que ha confiado en mi durante estos cuatro años de Universidad, que sin duda ha sido una etapa que ha cambiado mi vida totalmente. A mis amigos tanto de mi infancia como los de la Universidad, gracias por escucharme en todos los momentos difíciles que he tenido. A mi familia, a mis padres y a las personas que desafortunadamente ya no pueden estar conmigo, sin todos vosotros no habría sido posible.

Estudio de propiedades mecánicas y dieléctricas de un tejido de fieltro/MWCNT recubierto con PEDOT con diferentes contra-iones para su uso en sensórica.

---

## **RESUMEN**

Actualmente, las demandas de campos como la robótica blanda, los textiles inteligentes, las pieles electrónicas o los dispositivos de monitorización de la salud, todos ellos integrados en el conocido como Internet of Things (IoT), plantean una serie de desafíos a las tecnologías de sensorización, que precisan del desarrollo y aplicación de soluciones innovadoras.

Algunos de los requerimientos comunes que los sensores integrados en estas tecnologías deben satisfacer son la flexibilidad, la detección de magnitudes físicas de interés, el almacenamiento/captura de energía y la conducción eléctrica. Idealmente, todas esas funciones deberían ser llevadas a cabo por un único material que constituya un sistema compacto capaz de soportar cierto grado de deformación, funcionalmente integrado y energéticamente autónomo.

En este trabajo se ha procedido al estudio de caracterización de las propiedades mecánicas y dieléctricas así como térmicas en función de la temperatura y frecuencia de muestras de fieltros flexibles de poliéster en los que se han integrado nanotubos de carbono, recubiertos posteriormente con el polímero conductor Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) PEDOT, con diferentes contra-iones. El uso de diferentes contra-iones tiene como objetivo discernir cuál de ellos es el más idóneo para su uso en las aplicaciones indicadas anteriormente.

El estudio ha requerido de un análisis independiente de cada uno de los constituyentes, con la finalidad de discernir la contribución de cada uno de ellos en las propiedades finales, así como las interacciones resultantes de su combinación. Las diferentes técnicas utilizadas para encontrar el contraión con mejores propiedades finales han sido las siguientes: análisis dinamomecánico (DMA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS). Cada una de estas técnicas proporciona información de las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas respectivamente, que ayudan a elegir el contraión más adecuado para las aplicaciones que se buscan.

Los resultados obtenidos permitirán avanzar en el diseño de la configuración de las condiciones más adecuadas del proceso de generación de sensores a la carta para una determinada aplicación.

**Palabras Clave:** fieltros, PEDOT, propiedades mecánicas, propiedades dieléctricas, sensórica inteligente, contra-iones

Estudio de propiedades mecánicas y dieléctricas de un tejido de fieltro/MWCNT recubierto con PEDOT con diferentes contra-iones para su uso en sensórica.

---

## RESUM

Actualment, les demandes de camps com la robòtica blana, els tèxtils intel·ligents, les pells electròniques o els dispositius de monitoratge de la salut, tots ells integrats en el conegut com a Internet of Things (IoT), plantegen una sèrie de desafiaments a les tecnologies de sensorització, que precisen del desenvolupament i aplicació de solucions innovadores.

Alguns dels requeriments comuns que els sensors integrats en aquestes tecnologies han de satisfer són la flexibilitat, la detecció de magnituds físiques d'interés, l'emmagatzematge/captura d'energia i la conducció elèctrica. Idealment, totes aqueixes funcions haurien de ser dutes a terme per un únic material que constituísca un sistema compacte capaç de suportar un cert grau de deformació, funcionalment integrat i energèticament autònom.

En aquest treball s'ha procedit a l'estudi de caracterització de les propietats mecàniques i dielèctriques així com tèrmiques en funció de la temperatura i freqüència de mostres de feltres flexibles de polièster en els quals s'han integrat nanotubs de carboni, recoberts posteriorment amb el polímer conductor Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) PEDOT, amb diferents contra-ions. L'ús de diferents contra-ions té com a objectiu discernir quin d'ells és el més idoni per al seu ús en les aplicacions indicades anteriorment.

L'estudi ha requerit d'una anàlisi independent de cadascun dels constituents, amb la finalitat de discernir la contribució de cadascun d'ells en les propietats finals, així com les interaccions resultants de la seua combinació. Les diferents tècniques utilitzades per a trobar el contraió amb millors propietats finals han sigut les següents: anàlisi dinamomecànic (DMA), calorimetria diferencial d'escombratge (DSC) i espectroscòpia de relaxació dielèctrica (DRS). Cadascuna d'aquestes tècniques proporciona informació de les propietats mecàniques, tèrmiques i elèctriques respectivament, que ajuden a triar el contraió més adequat per a les aplicacions que es busquen.

Els resultats obtinguts permetran avançar en el disseny de la configuració de les condicions més adequades del procés de generació de sensors a la carta per a una determinada aplicació.

**Palabras Clave:** feltres, PEDOT, propietats mecàniques, propietats dielèctriques, sensòrica intel·ligent, contra-ions



Estudio de propiedades mecánicas y dieléctricas de un tejido de fieltro/MWCNT recubierto con PEDOT con diferentes contra-iones para su uso en sensórica.

---

## **ABSTRACT**

Currently, the demands of fields such as soft robotics, smart textiles, electronic skins, or health monitoring devices, all of them integrated into the so-called Internet of Things (IoT), pose a series of challenges to sensing technologies, which require the development and application of innovative solutions.

Some of the common requirements that sensors integrated into these technologies must satisfy are flexibility, detection of physical quantities of interest, energy storage/capture and electrical conduction. Ideally, all these functions should be carried out by a single material that constitutes a compact system capable of withstanding a certain degree of deformation, functionally integrated and energetically autonomous.

In this work, we have proceeded to study the characterization of the mechanical and dielectric properties, as well as thermal properties as a function of temperature and frequency of samples of flexible polyester, felt in which carbon nanotubes have been integrated, subsequently coated with the conductive polymer Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) PEDOT, with different counter-ions. The use of different counter-ions is intended to discern which of them is the most suitable for use in the applications indicated above.

The study has required an independent analysis of each of the constituents, to discern the contribution of each of them in the final properties, as well as the interactions resulting from their combination. The different techniques used to find the counterion with the best final properties have been the following: dinamomechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC) and dielectric relaxation spectroscopy (DRS). Each of these techniques provides information about mechanical, thermal, and electrical properties, respectively, that help to choose the most suitable counterion for the applications sought.

The results obtained will allow advancing in the design of the configuration of the most suitable conditions for the process of generation of sensors on demand for a given application.

**Keywords:** felts, PEDOT, mechanical properties, dielectric properties, intelligent sensorics, counter-ions

Estudio de propiedades mecánicas y dieléctricas de un tejido de fieltro/MWCNT recubierto con PEDOT con diferentes contra-iones para su uso en sensórica.

---

## GLOSARIO

### Abreviaturas

BTFMSI	bis de 1-etil-3-metilimidazolio (trifluorometilsulfonil)imida
CNT	Nanotubos de carbono
DMA	Análisis dinamomecánico
DRS	Espectroscopia de relajación dieléctrica
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
FET	Transistores de efecto campo
IVA	Impuesto de Valor Añadido
IoT	Internet of Things
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple
OLED	Diodos emisores luz
PANI	Polianilina
PEDOT	Poli (3,4-etilendioxitiofeno)-poli (estireno sulfonato)
PPy	Polipirrol
SWNCT	Nanotubos de carbono de pared sencilla
TFG	Trabajo de final de grado

### Símbolos

$c_p$	Capacidad calorífica
$\vec{D}$	Desplazamiento dieléctrico
$d$	Diámetro
$E$	Campo eléctrico
$E^*$	Módulo mecánico complejo
$E'$	Módulo mecánico real
$E''$	Módulo mecánico imaginario
$\tan \delta$	Tangente de delta
$f$	Frecuencia
$I$	Intensidad
$M^*$	Módulo dieléctrico complejo

$M'$	Módulo dieléctrico real
$M''$	Módulo dieléctrico imaginario
$q$	Carga eléctrica
$T_c$	Temperatura de cristalización
$T_g$	Temperatura de transición vítrea
$T_m$	Temperatura de fusión
$T_p$	Temperatura programada
$U$	Voltaje
$Z^*$	Impedancia compleja
$\Delta\epsilon$	Intensidad de relajación
$\epsilon^*$	Permitividad compleja
$\epsilon'$	Permitividad real
$\epsilon''$	Permitividad imaginaria
$\epsilon_0$	Permitividad en el vacío
$\mu$	Momento dipolar
$\sigma^*$	Conductividad compleja
$\sigma'$	Conductividad real
$\sigma''$	Conductividad imaginaria
$\gamma$	Deformación inducida
$\gamma_0$	Deformación inducida en el vacío
$\varphi$	Ángulo de fase
$\omega$	Frecuencia angular
$x_c$	Fracción cristalina

# **ÍNDICE DE CONTENIDO**

## **PARTE I: Memoria**

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN TEÓRICA.....</b>	<b>2</b>
1.1. ANTECEDENTES Y CONTEXTO TEÓRICO .....	2
1.2. OBJETIVOS .....	3
1.3. SUSTRATOS PARA LA CONFORMACIÓN DE TEJIDOS CONDUCTORES .....	4
1.4. NANOTUBOS DE CARBONO .....	5
1.5. POLÍMERO PEDOT COMPUESTO POR POLIÉSTER .....	8
1.6. MATERIALES TERMOELÉCTRICOS .....	9
1.6.1. Principales efectos de los materiales termoeléctricos: Seebeck, Peltier y Thomson ...	10
1.6.2. Polímeros termoeléctricos de capa fina .....	12
1.6.3. Aplicaciones de los materiales termoeléctricos .....	13
1.7. OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE (ODS) .....	18
<b>CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>20</b>
2.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) .....	20
2.1.1. Introducción teórica de la técnica DSC .....	20
2.1.2. Funcionamiento de la técnica DSC .....	21
2.2. ANÁLISIS DINAMOMECAÍNICO (DMA) .....	24
2.2.1. Introducción teórica de la técnica DMA .....	24
2.2.2. Funcionamiento de la técnica DMA .....	25
2.3. ESPECTROSCOPIA DE RELAJACIÓN DIELECTRICA (DRS) .....	27
2.3.1. Funcionamiento de la técnica DRS .....	27
2.3.2. Fenómeno de polarización dieléctrica .....	30
<b>CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>34</b>
3.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES .....	34
3.2. EQUIPOS EXPERIMENTALES .....	36
3.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	36
3.2.2. Análisis dinamomecánico (DMA) .....	37
3.2.3. Espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS) .....	41
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>44</b>
4.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) .....	44
4.2. ANÁLISIS DINAMOMECAÍNICO (DMA) .....	49
4.3. ESPECTROSCOPIA DE RELAJACIÓN DIELECTRICA (DRS) .....	54

4.1.1	Análisis de los resultados de conductividad en función de la frecuencia .....	54
4.1.2	Análisis de los resultados de conductividad en función de la temperatura .....	59
4.1.3	Análisis de los ciclos de temperatura .....	60
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES .....</b>		<b>66</b>
<b>CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA .....</b>		<b>69</b>

**PARTE II: Presupuesto**

1.	INTRODUCCIÓN Y CONSIDERACIONES DEL PRESUPUESTO.....	74
2.	COSTES DE LA ACTIVIDAD INVESTIGADORA.....	74
3.	COSTES DEL MATERIAL INVENTARIABLE .....	75
4.	COSTES DEL MATERIAL FUNGIBLE .....	77
5.	RESUMEN DEL PRESUPUESTO .....	78

## ÍNDICE DE FIGURAS

### PARTE I: Memoria

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN TEÓRICA.....</b>	<b>2</b>
Figura 1.1: <i>Imagen esquemática de la microestructura de la fibra de poliéster. (A. Rodrigues et al. 2018)</i> .....	5
Figura 1.2: <i>Esquema de nanotubos de pared simple (SWNT), y de pared múltiple (MWNT) (Marlene Lariza, et al. 2012).</i> .....	6
Figura 1.3: <i>Imágenes especulares de la molécula bromocloroyodometano y su enantiómero reflejado en el espejo.</i> .....	7
Figura 1.4: <i>Representación gráfica de la energía del gap en función del diámetro inverso del CNT (R. Saito, et al. 1998).</i> .....	8
Figura 1.5: (c) <i>Micrografía SEM de un tejido elástico de spandex después de un proceso de recubrimiento por inmersión con poli(3,4-etilendioxitiofeno) dopado con sulfonato de poliestireno (PEDOT:PSS); (d) Imagen óptica del tejido elástico antes y después del recubrimiento por inmersión con PEDOT:PSS (V. Kaushik, et al. 2015).</i> .....	9
Figura 1.6: <i>Diferencia de potencial generada a partir de <math>\Delta T</math> (Figura de elaboración propia).</i> .....	10
Figura 1.7: <i>Ejemplo del efecto de Seebeck en un termopar (Nolas, et al. 2001).</i> .....	11
Figura 1.8: <i>Ejemplo del efecto Peltier en un termopar (Nolas, et al. 2001).</i> .....	11
Figura 1.9: <i>Diferentes tipos de fabricación y tratamiento de textiles/telas (M. Stoppa, et al. 2014).</i> ..	14
Figura 1.10: <i>Esquema del sensor electroquímico para el análisis del pH (M. Stoppa, et al. 2014).</i> .....	15
Figura 1.11: <i>Diseño de la chaqueta ILLUM (M. Stoppa, et al. 2014).</i> .....	17
<b>CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>20</b>
Figura 2.1: <i>Ejemplo de la curva calorimétrica DSC con las distintas transiciones en los materiales poliméricos. (U. N. Córdoba 1997)</i> .....	21
Figura 2.2: <i>Esquema básico de una celda DSC (R. B. Gimeno 2003).</i> .....	21
Figura 2.3: <i>Método de identificación de la temperatura de transición vítrea (Figura de elaboración propia).</i> .....	22
Figura 2.4: <i>Método de identificación de la temperatura de cristalización (Figura de elaboración propia).</i> .....	23
Figura 2.5: <i>Método de identificación de la temperatura de fusión (Figura de elaboración propia).</i> ....	24
Figura 2.6: <i>Ejemplo del análisis dinamomecánico de la policaprolactona (R. B. Gimeno 2003).</i> .....	25
Figura 2.7: <i>Formas de trabajo en el análisis dinamomecánico (R. B. Gimeno 2003).</i> .....	26
Figura 2.8: <i>Esquema básico de un equipo para DMA (R. B. Gimeno 2003).</i> .....	26
Figura 2.9: <i>Esquema eléctrico del funcionamiento del DRS y evolución del voltaje y corriente a lo largo del tiempo (N. Technologies 2020).</i> .....	28



Figura 2.10: Efecto de un campo eléctrico sobre un material dieléctrico (N. G. McCrum, et al. 1967).	30
Figura 2.11: Respuesta de las diferentes polarizaciones en función de la frecuencia (Universitat Politècnica de Catalunya).....	31
<b>CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>34</b>
Figura 3.1: Imagen de las diferentes muestras objeto de estudio: (1) Fieltro, (2) Fieltro MWCNT, (3) Fieltro+MWCNT+PEDOT:ClO <sub>4</sub> , (4) Fieltro+MWCNT+PEDOT:PF <sub>6</sub> , (5) Fieltro+MWCNT+PEDOT:BTfMSI (Figura de elaboración propia).....	35
Figura 3.2: Estructura molecular del PEDOT objeto de estudio del TFG.....	35
Figura 3.3: Estructura molecular del contraión perclorato (ClO <sub>4</sub> ), del hexafluorofosfato (PF <sub>6</sub> ), y del bis de 1-etil-3-metilimidazolio (trifluorometilsulfonil)imida (BTfMSI). ....	36
Figura 3.4: Imagen del equipo DSC Q-20 de TA Instruments (Figura de elaboración propia).....	36
Figura 3.5: Imagen de las dos células del equipo donde en la imagen de la izquierda está la célula de muestra (sin cargar) y la célula de referencia, y en la imagen de la derecha está la célula de muestra (cargada) y la célula de referencia (Figura de elaboración propia). ....	37
Figura 3.6: Imagen del equipo DMA Q-800 de TA Instruments (Figura de elaboración propia).....	38
Figura 3.7: Esquema del interior del equipo DMA Q-800 de TA Instruments (Figura de elaboración propia).....	38
Figura 3.8: Proceso de atornillado de la muestra al equipo utilizando el destornillador dinamométrico de torque ajustable (Figura de elaboración propia).....	40
Figura 3.9: Programación de las etapas del ciclo de temperaturas y espesímetro. ....	40
Figura 3.10: Imagen del espectrómetro dieléctrico conectado al Dewar de N <sub>2</sub> líquido (Figura de elaboración propia). ....	41
Figura 3.11: Muestra de Fieltro entre los dos electrodos paralelos (Figura de elaboración propia).....	41
Figura 3.12: Celda dieléctrica fuera de la cámara y dentro de la cámara conectada al equipo (Figura de elaboración propia). ....	42
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>44</b>
Figura 4.1: Termograma de la muestra de fieltro. ....	44
Figura 4.2: Termograma de la muestra de fieltro+MWCNT.....	45
Figura 4.3: Termograma de la muestra de fieltro+MWCNT+PEDOT:PF <sub>6</sub> .....	45
Figura 4.4: Termograma de la muestra de fieltro+MWCNT+PEDOT:ClO <sub>4</sub> .....	46
Figura 4.5: Termograma de la muestra de fieltro+MWCNT+PEDOT:BTfMSI.....	46
Figura 4.6: Dependencia con la temperatura del módulo de almacenamiento (E'), del módulo de pérdidas (E'') y de tan δ para la muestra de fieltro. ....	50
Figura 4.7: Dependencia con la temperatura del módulo de almacenamiento (E'), del módulo de pérdidas (E'') y de tan δ para la muestra de fieltro+MWCNT.....	50
Figura 4.8: Dependencia con la temperatura del módulo de almacenamiento (E'), del módulo de pérdidas (E'') y de tan δ para la muestra de fieltro+MWCNT+PEDOT:PF <sub>6</sub> .....	51

Figura 4.9: Dependencia con la temperatura del módulo de almacenamiento ( $E'$ ), del módulo de pérdidas ( $E''$ ) y de $\tan \delta$ para la muestra de fieltro+MWCNT+PEDOT:ClO <sub>4</sub> .....	51
Figura 4.10: Dependencia con la temperatura del módulo de almacenamiento ( $E'$ ), del módulo de pérdidas ( $E''$ ) y de $\tan \delta$ para la muestra de fieltro+MWCNT+PEDOT:BTfMSI.....	52
Figura 4.11: Dependencia con la temperatura del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) para las cinco muestras. ....	52
Figura 4.12: Dependencia con la temperatura del módulo de pérdidas ( $E''$ ) para las cinco muestras. ....	53
Figura 4.13: Dependencia con la temperatura de $\tan \delta$ para las cinco muestras. ....	53
Figura 4.14: Módulo de almacenamiento ( $E'$ ) para las cinco muestras a las temperaturas de 50° y 85°C. ....	54
Figura 4.15: Dependencia con la frecuencia de la conductividad dieléctrica para la muestra de FIELTRO a las temperaturas entre 50°C y 150°C. ....	55
Figura 4.16: Dependencia con la temperatura de la conductividad a la frecuencia de 1 Hz para la muestra de fieltro. ....	55
Figura 4.17: Dependencia con la frecuencia de la conductividad a 25°C, 50°C y a 75°C.....	58
Figura 4.18: Dependencia con la temperatura de la conductividad. ....	59
Figura 4.19: Zoom de la Figura 4.18 para los tres films con nanotubos y PEDOT. ....	59
Figura 4.20: Dependencia con la temperatura y tiempo bajo un campo de 1V de los valores de la conductividad para la muestra FIELTRO (1 Hz). ....	61
Figura 4.21: Dependencia con la temperatura de la conductividad para la muestra FIELTRO+MWCNT en el ciclo de 25°, 50°, 75° y 25°C programado. (1 Hz).....	62
Figura 4.22: Dependencia con la temperatura de la conductividad para la muestra FIELTRO+MWCNT en varios ciclos consecutivos. (1 Hz). ....	62
Figura 4.23: Dependencia con el tiempo de la conductividad a 1Hz para la muestra FIELTRO+MWCNT bajo un voltaje aplicado de 1V. ....	63
Figura 4.24: Dependencia con la temperatura y del tiempo bajo un campo de 1V de los valores de la conductividad a 1Hz. Los últimos puntos son los medidos después de transcurridas aproximadamente 72h para la muestra FIELTRO+MWCNT+PEDOT:BTfMSI (1Hz). ....	63
Figura 4. 25: Dependencia con la temperatura y del tiempo bajo un campo de 1V de los valores de la conductividad a 1Hz. Los últimos puntos son los medidos después de transcurridas aproximadamente 72h para la muestra FIELTRO+MWCNT+PEDOT:PF6 (1Hz). ....	64

## ÍNDICE DE TABLAS

### PARTE I: Memoria

Tabla 1.1: <i>Características de las formas alotrópicas del carbono (R. Saito, et al. 1998).</i> .....	5
Tabla 1.2: <i>Comparación de las diferentes fuentes de energía y su capacidad (M. Stoppa, et al. 2014).</i> .....	16
Tabla 4.1: <i>Parámetros característicos obtenidas a partir de los ensayos DSC de las muestras fieltro, fieltro+MWCNT, fieltro+MWCNT+PEDOT:PF<sub>6</sub>, fieltro+ MWCNT+PEDOT:ClO<sub>4</sub> y fieltro+MWCNT+PEDOT: BTFMSI.</i> .....	47
Tabla 4.2: <i>Porcentajes de fase cristalina para las muestras de fieltro, fieltro+MWCNT, fieltro+MWCNT+PEDOT:PF<sub>6</sub>, fieltro+ MWCNT+PEDOT:ClO<sub>4</sub> y fieltro+MWCNT+PEDOT: BTFMSI.</i> .....	48
Tabla 4.2: <i>Valores de conductividad dc a 25°C, 50°C y 75 medidos a 1Hz.</i> .....	56

### PARTE II: Presupuesto

Tabla Presupuesto 1: <i>Cálculo del presupuesto de la actividad de investigación referente al personal.</i>	75
Tabla Presupuesto 2: <i>Cálculo del presupuesto del material inventariable.</i> .....	76
Tabla Presupuesto 3: <i>Cálculo del presupuesto del material fungible.</i> .....	77
Tabla Presupuesto 4: <i>Cálculo del presupuesto total del TFG.</i> .....	78



## **PARTE I: MEMORIA**

# **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN TEÓRICA**

## **1.1. ANTECEDENTES Y CONTEXTO TEÓRICO**

La gran industrialización del planeta en las últimas décadas y el crecimiento mundial de la población ha ido asociado a un aumento desmesurado del consumo y dependencia de la electricidad y de los combustibles fósiles, con los consiguientes problemas ambientales asociados, como son principalmente la contaminación ambiental y el calentamiento global. Por lo tanto, las investigaciones que exploran diariamente nuevas formas de uso de la energía sostenibles y respetuosas con el medio ambiente, han ido en aumento siempre con el objetivo de superar la denominada crisis energética. En este último sentido, se han buscado fuentes más renovables y sostenibles, como son las tecnologías termoeléctricas.

Un material termoeléctrico, es un tipo de material energético que puede convertir directamente energía térmica en energía eléctrica, y viceversa. Esto es debido a tres fenómenos relacionados entre sí por las relaciones de Thomson, descubiertas por William Thomson (lord Kelvin): el efecto Seebeck, el efecto Peltier y el efecto Thomson (Nolas, et al. 2001).

Cada vez más, este tipo de materiales se reconocen como materiales capaces de contribuir significativamente a mejorar el medio ambiente y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero sin requerir del uso de piezas móviles, fluidos en movimiento, o la generación de ruido y contaminación (Y. Sheng, et al. 2001). Es por todo esto que, la demanda de materiales termoeléctricos ha experimentado un crecimiento exponencial durante la última década, debido tanto a su contribución a la mejora sostenible del medio ambiente, como a sus múltiples aplicaciones en diferentes campos tecnológicos, principalmente en el área electrónica.

Es en esta última área, donde los dispositivos termoeléctricos pueden constituir una solución ventajosa en el desarrollo de dispositivos electroactivos energéticamente autónomos, para su uso como sensores (D. Zhang, et al. 2019), (P. J. Taroni, et al. 2018).

Actualmente, aplicaciones como la robótica blanda, los textiles inteligentes, las pieles electrónicas o los dispositivos de monitorización de la salud, precisan disponer de una generación de sensores flexibles, de reducido tamaño, capaces de conducir la electricidad y de detectar magnitudes físicas de una manera fiable y precisa (K. Wan, et al. 2019) (J. A. Lee, et al. 2016). La autonomía de estos dispositivos, es decir, el hecho de no requerir de un dispositivo de almacenamiento de energía adicional (habitualmente rígidos), constituye una ventaja adicional. Utilizando el efecto termoeléctrico, los sensores descritos, cuentan con la particularidad de ser energéticamente autónomos al recabar la energía de las diferencias de temperatura existentes o viceversa, y transformarla (D. Zhang, et al. 2019).

El resultado buscado es un sensor integrado por un único material que constituye un sistema compacto capaz de soportar cierto grado de deformación, funcionalmente integrado y energéticamente autónomo.

Una vía para la preparación de estos sensores es la conformación de tejidos conductores de naturaleza polimérica recubiertos con polímeros termoeléctricos depositados en capa fina, que como detallamos en apartados posteriores, constituye una ventaja en el rendimiento termoeléctrico del material.

## 1.2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este TFG es el estudio, análisis y determinación del contraión más idóneo para las muestras de fieltro formadas por nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) y el polímero Poli 3,4-etilendioxitiofeno (PEDOT), para su uso en el campo de la sensórica inteligente. Para ello, se han empleado distintas técnicas de caracterización como son: espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis dinamomecánico (DMA).

Para poder llevar a cabo el objetivo principal de este TFG se han planteado distintos objetivos específicos.

El primer objetivo específico consiste en la realización de un estudio previo de los distintos materiales constituyentes como son el fieltro, los nanotubos de carbono y el polímero PEDOT para comprender su estructura molecular. Las propiedades del material dependen de la estructura, por tanto, esta es condicionante de las distintas aplicaciones que se le pueden dar, en principio, encaminadas a la industria de la sensórica inteligente en textiles electrónicos.

El segundo objetivo específico está relacionado con la adquisición de una formación en técnicas experimentales que durante mis estudios de grado no había recibido, y que eran necesarias para el estudio propuesto (DRS, DMA y DSC). Esta formación abarca tanto el trabajo experimental del laboratorio donde se han realizado todos los ensayos, como el análisis de los parámetros derivados de cada una de ellas, que son los que van a permitir la consecución del objetivo principal planteado en este TFG.

Otro de los objetivos específicos, es el cálculo de la temperatura de transición vítrea a partir de la técnica de DSC. Así, la técnica DSC permite elucidar los procesos térmicos (transición vítrea, fusión, cristalización, etc.) que se producen en las muestras en un amplio rango de temperatura, permitiendo determinar cómo estos están afectados por la composición química de las muestras. Con lo cual, a partir de esta técnica se pueden calcular diversos parámetros relevantes de donde destaca principalmente la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) la cual aporta mucha información acerca de la estructura molecular del compuesto, así como de las distintas propiedades que se le puede dar al material analizado en cuestión.

Con la técnica de DMA se quiere cumplir otro de los objetivos específicos que es analizar la temperatura de transición vítrea en función de los módulos de almacenamiento de energía, módulo de pérdidas de energía y tangente de delta que es el factor que relaciona ambos. Con esto, se conseguirá analizar el efecto de la composición en la temperatura de transición vítrea, así como en las propiedades mecánicas de las distintas muestras analizadas en el laboratorio.

La técnica de la DRS va a permitir abordar otro de los objetivos específicos que es evaluar la conductividad de todas las muestras analizadas en el laboratorio en función de la frecuencia y la temperatura. A partir de la polarización experimentada por el material al aplicar un campo eléctrico se evalúan constantes dieléctricas como: impedancia, conductividad, módulo eléctrico, permitividad, etc. En este estudio es el parámetro de la conductividad el que más interesa por la aplicación a la que

están destinadas las muestras. No se analizarán los procesos dipolares debido a que los nanotubos de carbono tienen tan alto valor de conductividad que resulta muy difícil poder observar otro parámetro distinto que no sea este, ya que los procesos dipolares están enmascarados por los conductivos. Se van a emplear consecutivos ciclos de temperatura para determinar el posible efecto que estos puedan tener sobre la conductividad de la muestra.

Por último, se plantea otro objetivo específico que consiste en analizar la influencia de los distintos componentes sobre el fieltro, es decir, se busca conseguir entender como el implante de los nanotubos MWCNT afecta a las distintas propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas. Así como la adición del polímero PEDOT:contraión aumenta o disminuye los distintos parámetros evaluables con las técnicas utilizadas. Con ello, se busca conseguir unas mejores propiedades en todos los parámetros críticos, así como analizar los posibles efectos adversos que puedan producirse en alguna de las muestras para intentar evitarlo.

Por último, otro objetivo específico no menos importante es estudiar la contribución que los materiales flexibles integrados por polímeros conductores pueden tener en el desarrollo de nuevos usos sostenibles de la energía, tanto en lo que se respecta a la producción, como a su almacenamiento y uso eficiente. Este trabajo, de todas las aplicaciones posibles, se centrará en los desarrollos de sensorica energéticamente autónoma, en particular para la generación de sensores para textiles inteligentes.

### **1.3. SUSTRATOS PARA LA CONFORMACIÓN DE TEJIDOS CONDUCTORES**

Los tejidos conductores basados en fibras han generado gran atención durante la última década debido a su potencial uso en múltiples aplicaciones. Estos tejidos deben de conjugar una serie de características como son: una elevada superficie, una buena flexibilidad y una deformación recuperable, en adición a las propiedades de conductividad eléctrica. Estas últimas, suelen estar influidas por la necesidad de que el material conserve su capacidad de deformación, ya que no todos los rellenos conductores potencialmente utilizables permiten mantener las propiedades mecánicas del tejido y la capacidad de deformación de las fibras que lo constituyen.

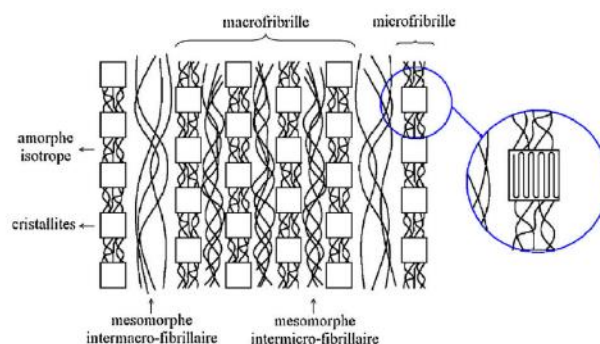
Entre algunos de los tejidos susceptibles de integrar rellenos conductores podemos citar licras de poliuretano, poliésteres, nailon, etc. todos ellos con valores de módulo de Young del orden de 2-10 MPa. Uno de los tejidos más utilizados para la integración de rellenos conductores son los que presentan una conformación de tipo fieltro.

El fieltro es un material no tejido en forma de lámina que agrupa varias capas conglomeradas mediante vapor y presión, de forma que se adhieren entre sí. Existen distintos materiales con los que se pueden constituir fieltros como son la lana, el rayón o el poliéster. En todos ellos, sus propiedades vienen determinadas por las propiedades de las fibras que los constituyen.

Entre todos ellos, el fieltro de poliéster es uno de los cuentan con un uso más extendido en múltiples aplicaciones debido a sus propiedades, como son estabilidad química, biocompatibilidad, flexibilidad, bajo precio y alto nivel de producción. Las fibras de poliéster se obtienen mediante el hilado del polímero por encima de su temperatura de transición vítrea. Este proceso produce una capa externa en las fibras cuya orientación es significativamente mayor que la existente en la capa interna o core. Los cristales formados durante el procesado de la fibra actúan como entrecruzamientos mecánicos



manteniendo próximas las cadenas amorfas, lo que se traduce en una mejora de las propiedades mecánicas de las fibras. Adicionalmente, la velocidad de enfriamiento aplicada al polímero fundido tiene una importancia fundamental en el grado de cristalinidad del polímero. Si se aplican velocidades de enfriamiento altas el material no tiene tiempo para reorganizarse obteniéndose fibras con estructuras mayoritariamente amorfas. Es por ello y por la mejora de las propiedades mecánicas de las fibras que la presencia de cierto grado de cristalinidad otorga, que en los procesos industriales las fibras de poliéster (PET) son sometidas a un tratamiento térmico. Este tratamiento térmico produce una microestructura que mejora la estabilidad dimensional y el comportamiento mecánico de las fibras, dado que induce un incremento significativo de la densidad y de la perfección de los cristales. Durante el tratamiento térmico, los cristales imperfectos e inestables, de pequeño tamaño, recrystalizan a estancias de la fase amorfa. Como consecuencia las fibras de poliéster están compuestas por microfibrillas alineadas en el eje de la fibra compuestas por bloques cristalinos enlazados a la fase amorfa y enlazadas a su vez con otras microfibrillas por medio de fase amorfa (veáse Figura 1.1).



**Figura 1.1:** Imagen esquemática de la microestructura de la fibra de poliéster. (A. Rodrigues et al. 2018)

Entre los rellenos conductores que confieren conductividades significativas podemos incluir nanohilos metálicos conductores, nanohilos de silicio y nanotubos de carbono, entre otros. Unos de los más idóneos debido a la preservación de las propiedades mecánicas del tejido sustrato son los nanotubos de carbono (CNT).

#### 1.4. NANOTUBOS DE CARBONO

El carbono atendiendo a su disposición estructural presenta diferentes formas alotrópicas. El concepto de forma alotrópica hace referencia a estructuras formadas por el mismo tipo de átomos de carbono, que según la forma en la que se enlazan dichos átomos (hibridación) dan lugar a un material con unas determinadas características u otras. De esta forma, el carbono presenta distintas formas alotrópicas como se observa en la Tabla 1.1:

**Tabla 1.1:** Características de las formas alotrópicas del carbono (R. Saito, et al. 1998).

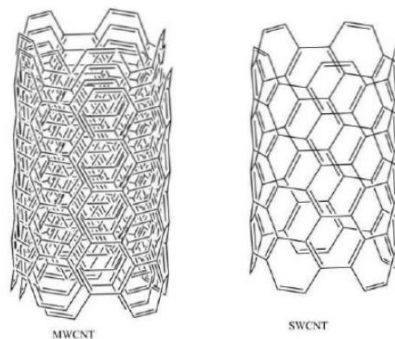
Dimensiones	0-D	1-D	2-D	3-D	3-D
Isómero	Fulereo C <sub>60</sub>	Nanotubo	Grafeno	Grafito	Diamante
Hibridación	sp <sup>2</sup>	sp <sup>2</sup> (sp)	sp <sup>2</sup>		sp <sup>3</sup>
Distancia de enlace Å	1,40 (C=C)	1,44 (C=C)	1,42 (C=C)	1,42 (C=C)	1,54 (C-C)
	1,46 (C-C)		1,44 (C=C)	3,35 (C=C)	

				entre capas	
<b>Propiedades eléctricas</b>	Semiconductor $E_g = 1,9 \text{ eV}$	Metal o semiconductor	Semimetal	Semiconductor	Aislante $E_g = 5,47 \text{ eV}$

Los CNT se obtienen mediante la técnica de plegamiento entorno a un eje de revolución, de una estructura de grafeno (Charlier, et al. 2007). Según sea este grado de enrollamiento de la lámina de grafeno sobre sí misma, y la manera como este conformada la lámina original, los nanotubos de carbono muestran distinto diámetro y distinta geometría interna (Marlene Lariza, et al. 2012).

- Nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNCT): están constituidos por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal cilíndrica, de forma que su estructura es la misma que se obtendría si este se enrollara sobre sí mismo una lámina de grafeno. De manera que, los extremos de estos nanotubos pueden estar cerrados por una media esfera de fureleno o pueden estar abiertos con disposición a seguir uniéndose para formar un nanotubo de mayor longitud.
- Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT): se considera que tienen una estructura similar a varios nanotubos de carbono de pared sencilla concéntricos con diferentes diámetros, y los átomos de carbono de las láminas de grafeno, están unidos con otros tres átomos formando una estructura híbrida de  $sp^2$ .

Para comprender mejor esta disposición de capas en los nanotubos de carbono, se muestra a continuación la Figura 1.2:



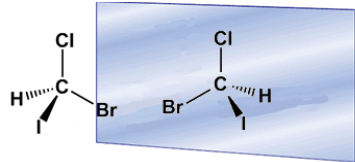
**Figura 1.2:** Esquema de nanotubos de pared simple (SWNT), y de pared múltiple (MWNT) (Marlene Lariza, et al. 2012).

En concreto los nanotubos que se van a utilizar en los diferentes ensayos del TFG son los nanotubos de carbono de pared múltiple MWCNT. Estos nanotubos una vez adheridos al fieltro de poliéster sustrato lo dotan de la conductividad requerida para la electrodeposición del resto de constituyentes.

Los CNT también tienen unas excelentes propiedades que los convierten en un atractivo para muchas aplicaciones en el campo de la eléctrica y electrónica actual.

Las excepcionales propiedades de los nanotubos de carbono CNT estas se basan todas en un mismo concepto, que es la quiralidad de los nanotubos de carbono. De tal manera que, en química teórica y física de la materia condensada, se entiende por el concepto de quiralidad como la propiedad por la

cual un compuesto no es superponible con su imagen especular, de manera que, en un mismo material pueda existir en dos fases diferentes, denominadas enantiómeros o isómeros especulares. La principal característica de los enantiómeros es que presentan ambas fases la misma composición química, así como las mismas propiedades mecánicas, elásticas o químicas en estado aislado. Sin embargo, su asimetría espacial se traduce en un comportamiento no equivalente con respecto a la interacción con campos magnéticos (véase Figura 1.3) (L. De Moura, et al. 2009)



**Figura 1.3:** *Imágenes especulares de la molécula bromocloroyodometano y su enantiómero reflejado en el espejo.*

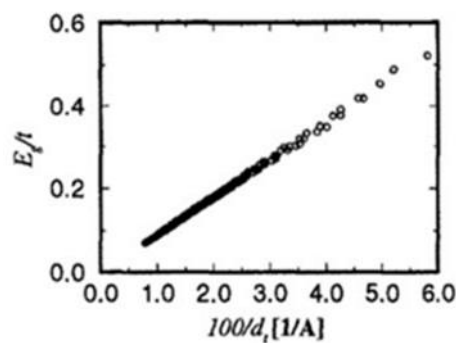
Una particularidad de las moléculas quirales cuando se les incide un rayo de luz polarizada linealmente, es que son capaces de generar una rotación del plano de polarización de esta, en sentidos opuestos para cada uno de los enantiómeros. Además, las estructuras quirales, presentan una absorción diferenciada frente a campos incidentes con polarización circular a izquierda y derecha. De esta manera, estas dos ideas proporcionan un procedimiento que permite distinguir a ambos isómeros especulares en dos que son: dextrógiros-R y levógiros-S, según si la molécula presenta interacción a derechas o izquierdas respectivamente (L. Barron 2009)

Como ya se ha comentado anteriormente, la quiralidad es la principal característica en la que se basan todas las aplicaciones de los nanotubos de carbono. Pero, además de esto, los nanotubos de carbono también tienen unas excelentes propiedades que los convierten en un atractivo para muchas aplicaciones en el campo de la eléctrica y electrónica actual. Algunas de estas propiedades son las siguientes:

1. **Propiedades eléctricas:** los nanotubos de carbono son capaces de transportar bien la corriente eléctrica, ya que pueden actuar tanto con características metálicas, como con características semiconductoras y superconductoras. De tal manera que, para que un nanotubo se considere metálico, debe cumplirse que la diferencia de los índices de hamada ( $n-m$ ) sea múltiplo de 3, ya que, en caso contrario, se considerará semiconductor. Los índices de hamada ( $n-m$ ) son los parámetros que indican la forma en la que se enrolla una lámina de grafito).
2. **Propiedades mecánicas:** son uno de los materiales más duros conocidos, y presentan una altísima resistencia mecánica, así como también una altísima flexibilidad. De manera que, ambas características provocan que los nanotubos puedan funcionar con resortes extremadamente firmes ante pequeños esfuerzos, y frente a cargas mayores, puedan deformarse drásticamente y volver, finalmente, a su posición original.
3. **Propiedades elásticas:** aun con su geometría propia de materiales duros, los nanotubos también presentan una gran flexibilidad a las deformaciones perpendiculares al eje, aunque esta propiedad depende en gran medida del diámetro del nanotubo, de manera que, cuanto menor es el diámetro de este, mayor es la estabilidad a las deformaciones.
4. **Propiedades térmicas:** los nanotubos presentan una alta conductividad térmica en la dirección del eje de este, llegando a valores de incluso 6000 W/mK a temperatura ambiente, que es un

valor mucho mayor que por ejemplo la de otra de las formas alotrópicas del carbono como es el diamante que tan solo llega a valores de 3320 W/mK. Además de esto, también son muy estables térmicamente.

El efecto del diámetro de los CNT es un parámetro relevante. Se ha encontrado que existe una relación lineal entre el gap del nanotubo y su diámetro (L. Martínez 2018). Cabe mencionar que la banda prohibida o gap es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción, y está presente en aislantes y semiconductores. En la Figura 1.4 se muestra la dependencia lineal de la energía del gap con el diámetro inverso del CNT. A mayor tamaño de diámetro del nanotubo, este tendrá menor energía de gap, y por tanto su comportamiento será más cercano a un semiconductor. Consecuentemente diámetros menores implican una energía mayor y por tanto un comportamiento más cercano a un material conductor que a un semiconductor.



**Figura 1.4:** Representación gráfica de la energía del gap en función del diámetro inverso del CNT (R. Saito, et al. 1998).

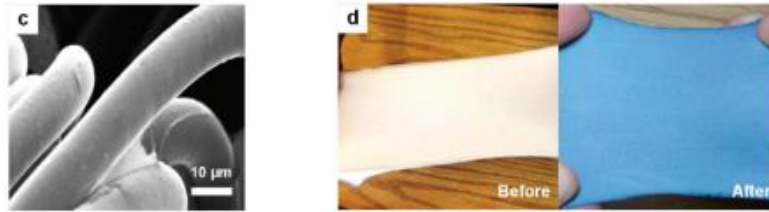
La inclusión de MWCNT en el sustrato textil permite la electrodeposición de polímeros conductores, con diferentes propiedades en función de las aplicaciones a las que se vayan a destinar.

### 1.5. POLÍMERO PEDOT COMPUESTO POR POLIÉSTER

En la actualidad existen dos ramas bien diferenciadas de textiles, por un lado, los textiles tradicionales, que se componen de fibras y filamentos naturales o sintéticos y, por otro lado, los textiles tecnológicos, que incorporan dispositivos electrónicos propiciando así que se genere una nueva corriente de la industria textil conocida como textiles electrónicos o textiles inteligentes. De este modo, esta nueva corriente de textiles electrónicos ha atraído la atención de muchos investigadores, gracias sobre todo a su capacidad de detectar y responder a los estímulos ambientales (L. M. Castaño, et al. 2014). Muchas de las investigaciones realizadas en este ámbito han explorado la integración de diferentes dispositivos flexibles como células solares, transistores de efecto campo (FET), diodos de emisores luz (OLED), dispositivos fotovoltaicos en textiles y sensores (H. Sol, et al.2013).

Entre los polímeros conductores termoeléctricos más utilizados para la fabricación de textiles inteligentes, se encuentra los polímeros como el poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), el polipirrol (PPy) y la polianilina (PANI). Una de las propiedades clave en la elección del polímero es la conductividad, la cual debe de tener un nivel adecuado, y debe ser ajustable en un amplio rango de valores. De manera que, si el valor de conductividad es demasiado bajo o alto, el rendimiento del sensor se verá limitado por una baja relación señal/ruido (N. Gao, et al. 2021)

De entre los tres polímeros comentados anteriormente (PEDOT, PPy y PANI), el polímero elegido a la hora de realizar los diferentes ensayos objeto de estudio del TFG ha sido el PEDOT, debido principalmente a su gran estabilidad eléctrica, térmica y química, así como a los valores de conductividad elevados que presenta. En la Figura 1.5 se muestra un ejemplo de un tejido textil tras sumergirlo en la solución conductora (V. Kaushik, et al. 2015).



**Figura 1.5:** (c) Micrografía SEM de un tejido elástico de spandex después de un proceso de recubrimiento por inmersión con poli(3,4-etilendioxitiofeno) dopado con sulfonato de poliestireno (PEDOT:PSS); (d) Imagen óptica del tejido elástico antes y después del recubrimiento por inmersión con PEDOT:PSS (V. Kaushik, et al. 2015).

Una vez comentado el polímero elegido para la realización de los diferentes ensayos del TFG, así como comentadas sus propiedades y múltiples características, se estudian los diferentes componentes electrónicos actuales más importantes que pueden incorporarse en los textiles electrónicos o inteligentes. A la hora de integrar dispositivos electrónicos en los textiles a nivel de fibra, es vital que los materiales, así como las estructuras tanto de las fibras como de los dispositivos electrónicos sean compatibles y no generen rechazo al juntarse. Por ello, actualmente los tres componentes electrónicos actuales más importante utilizados para fabricar componentes electrónicos compatibles con los textiles son los siguientes: transistores, diodos emisores luz (LED) y sensores. En este TFG en concreto se va a hablar de los sensores ya que es la principal aplicación que se le puede dar a las diferentes muestras analizadas en el laboratorio formadas por sustratos de fieltro con MWCNT integrados sobre los que se ha depositado el PEDOT con diferentes contraiones.

El PEDOT constituye un polímero termoeléctrico, a continuación, detallaremos las características de estos materiales.

## 1.6. MATERIALES TERMOELÉCTRICOS

El efecto termoeléctrico permite la transformación directa de calor en energía eléctrica y, al contrario, es decir, la transformación de energía eléctrica en energía térmica. La explicación de este fenómeno viene dada por tres efectos: efecto de Seebeck, Peltier y Thomson. Además, también existen otros efectos posteriores a los tres anteriores como son los estudios de Telkes y Ioffe que contribuyeron de manera más secundaria al efecto de los materiales termoeléctricos (Grupo de Investigación de Ingeniería Térmica s.f).

A continuación, se explican las ideas principales, así como las ecuaciones, en las que se basan estos tres efectos.

### 1.6.1. Principales efectos de los materiales termoeléctricos: Seebeck, Peltier y Thomson

#### Efecto de Seebeck. Coeficiente de Seebeck

El efecto de Seebeck fue descubierto por el físico alemán Thomas Johann Seebeck que postuló que en un circuito formado por dos metales distintos, dos semiconductores o un metal y un semiconductor todos ellos homogéneos con dos uniones a diferente temperatura ( $T+\Delta T$ ) se crea una diferencia de potencial entre los dos extremos (Nolas, et al. 2001).

Si se considera un material termoeléctrico con geometría como el de la Figura 1.6 con extremos A y B, y se calienta uno de los extremos, como dicta el principio del efecto Seebeck los electrones o portadores de carga de la región más caliente, tendrán mayor energía cinética que los de la región más fría. De manera que, los iones cargados positivamente se quedarán en la zona de mayor temperatura y los electrones viajarán a la región más fría acumulándose en el otro extremo del material termoeléctrico. Tras esto, se crea una diferencia de potencial entre los dos extremos del material, ya que, cada uno de los extremos está cargado con iones de diferente carga. Para cuantificar este efecto de Seebeck, existe un coeficiente denominado coeficiente de Seebeck que es el cociente entre la diferencia de potencial eléctrico ( $\Delta V$ ) entre la unión de dos materiales (a y b) y la diferencia de temperaturas ( $\Delta T$ ).

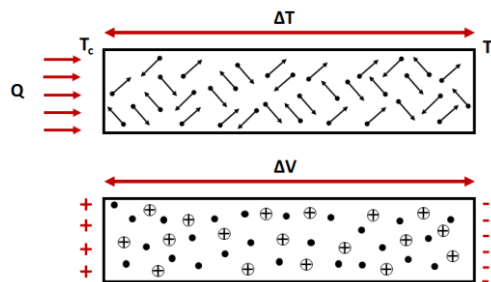


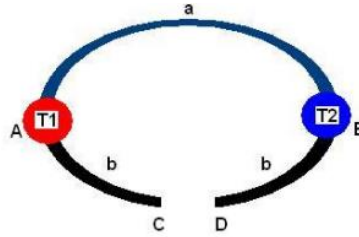
Figura 1.6: Diferencia de potencial generada a partir de  $\Delta T$  (Figura de elaboración propia).

Por convenio, el signo del coeficiente de Seebeck se considera positivo cuando la corriente circula en el sentido de las agujas del reloj y negativo cuando lo hace al contrario, y la ecuación que explica esto es la siguiente:

$$\alpha_{ab} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1.1)$$

donde  $\Delta V$  se refiere a la diferencia de potencial creada a raíz del desplazamiento de los iones en el material termoeléctrico, y  $\Delta T$  se relaciona con la diferencia de temperaturas creada entre los dos extremos del material.

Como se puede observar en la Figura 1.7 cuando se tiene el circuito nombrado anteriormente el cual está formado por dos materiales distintos como son a y b, si los puntos A y B se mantienen a diferente temperatura, ya sea de manera natural o aplicando cierto calor a alguno de los extremos ( $T_1 \neq T_2$ ), se genera una diferencia de potencial o corriente eléctrica entre los puntos C y D que viene marcada por el coeficiente de Seebeck de la Ecuación 1.1 (Nolas, et al. 2001).



**Figura 1.7:** Ejemplo del efecto de Seebeck en un termopar (Nolas, et al. 2001).

Además, comúnmente el coeficiente de Seebeck también se denomina poder termoeléctrico y se mide en V/K o  $\mu\text{V}/\text{K}$ , de tal manera que los coeficientes de Seebeck de cada uno de los materiales a y b por separado se relacionan con la Ecuación 1.1 anterior de la siguiente forma:

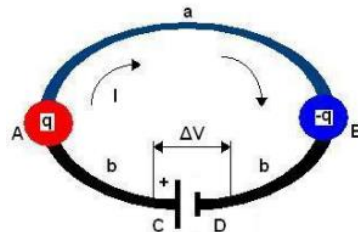
$$\alpha_{ab} = \alpha_a - \alpha_b \quad (1.2)$$

donde  $\alpha_a(T)$  y  $\alpha_b(T)$  son respectivamente las potencias termoeléctricas absolutas de a y b y son características de cada material.

#### Efecto de Peltier. Coeficiente de Peltier

El efecto Peltier fue descubierto por el físico francés Jean-Charles Peltier el cual postuló que en la unión con dos materiales distintos aparece una diferencia de temperaturas cuando los atraviesa una corriente eléctrica. De manera que, lo que descubrió este físico francés fue que las uniones de dos materiales distintos se enfriaban o se calentaban en función de la dirección en la que se aplica la corriente eléctrica. Es por ello por lo que el efecto Peltier es la base para la aplicación de materiales termoeléctricos en circuitos de refrigeración (Nolas, et al. 2001).

De esta manera, en la Figura 1.8 se observa que la energía eléctrica está siendo transformada en energía térmica en el punto A que es el punto de unión entre los dos materiales a y b. Por otro lado, en el punto B se observa como la energía térmica se vuelve a transformar en energía eléctrica provocando así que en el punto A se produzca un calentamiento y en el punto B se produzca un subenfriamiento. Si el sentido de la corriente se invirtiera el calentamiento se produciría en el punto B y el enfriamiento en el punto A.



**Figura 1.8:** Ejemplo del efecto Peltier en un termopar (Nolas, et al. 2001).

La ecuación que explica el efecto de Peltier relaciona el calor absorbido o cedido por el material con la intensidad de corriente que recorre el circuito, y se mide en V.

$$\Pi_{ab} = \frac{q}{I} \quad (1.3)$$

de donde  $q$  es el calor absorbido o cedido en el sistema e  $I$  es la intensidad de la corriente que recorre el circuito.

#### Efecto de Thomson. Coeficiente de Thomson

El último de los tres efectos termoeléctricos, el efecto de Thomson, que se basa en demostrar que los dos efectos anteriores (Seebeck y Peltier) están relacionados. De manera que, el efecto de Thomson recoge que se pueden producir los dos efectos vistos anteriormente en un único material, y no se necesitan dos materiales distintos para que esto se produzca (Nolas, et al. 2001).

De este modo, el efecto de Thomson relaciona el efecto de Seebeck y el efecto de Peltier con la cantidad de calor reversible generado, como resultado de la circulación de una corriente eléctrica. De tal manera que, la corriente eléctrica circula a través de todo el circuito donde tan solo hay un material y en el cual hay regiones del mismo material que generan un gradiente de temperaturas con zonas más frías y zonas más calientes. De este modo, la ecuación que justifica el efecto de Thomson es el llamado efecto de Thomson que viene dado por la siguiente ecuación:

$$q = \tau \cdot I \cdot \Delta T \quad (1.4)$$

donde  $q$  es el calor que se genera,  $I$  es la intensidad de corriente que circula por el material termoeléctrico,  $\Delta T$  es la diferencia de temperaturas dentro del mismo material termoeléctrico y  $\tau$  es el coeficiente de Thomson.

Las ecuaciones que relacionan los efectos de Seebeck y Peltier son las siguientes:

$$\Pi_{ab} = \alpha_{ab} \cdot T \quad (1.5)$$

$$\tau_a - \tau_b = T \cdot \left( \frac{d\alpha_{ab}}{dT} \right) \quad (1.6)$$

Los módulos termoeléctricos se basan en la teoría de que cuando ciertos materiales se calientan, se genera una diferencia de potencial significativa. Y en modo inverso, cuando se aplica un voltaje a estos materiales con propiedades termoeléctricas, un extremo se calienta mientras que el otro extremo se enfría.

#### **1.6.2. Polímeros termoeléctricos de capa fina**

Una de las mejores aleaciones o combinaciones de materiales para formar materiales termoeléctricos son las aleaciones de telururo de bismuto, así como las de bismuto-antimonio ya que las direcciones cristalográficas de estas forman cristales simples o materiales policristalinos alineados que dan un mejor rendimiento. Suele ser muy usual añadir ciertas cantidades adecuadas de impurezas donadoras oceptoras para obtener un coeficiente de Seebeck o conductividad eléctrica óptimos. Además, estas concentraciones de impurezas y proporciones de los principales constituyentes de la aleación deben de controlarse dentro de los límites adecuados. De esta manera, existen varias técnicas para producir materiales termoeléctricos como son: segregación y superenfriamiento constitucional, crecimiento a partir de un deshielo con materiales como el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , pulvimetalurgia con  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  y polímeros termoeléctricos de capa fina (Nolas, et al. 2001).

En concreto uno de los métodos más eficientes para formar materiales termoeléctricos es la técnica de polímeros de capa fina que tan solo se utiliza en aplicaciones especializadas y muy detalladas como



es la industria de los textiles inteligentes. Esta técnica trata de solucionar los problemas de transferencia de calor asociados a estos dispositivos. Si el flujo de calor es perpendicular a la superficie, una determinada diferencia de temperatura implica un flujo de calor muy grande. En cambio, si el flujo de calor es paralelo a la superficie, este va acompañado de pérdidas de calor a través del material. Sin embargo, la economía en el uso de materiales podría resultar de la utilización de termoelementos muy pequeños.

Como ya se ha comentado anteriormente, los materiales termoeléctricos se fabrican a partir de aleaciones o compuestos de los cuales es un problema importante controlar las concentraciones relativas de estos para formar un buen material termoeléctrico. Cuando se fabrican películas de capa fina, esto se consigue más fácilmente utilizando una técnica de evaporación flash en lugar de la evaporación conjunta de los componentes de diferentes fuentes. Uno de los aspectos más importantes a controlar en los materiales termoeléctricos es el rendimiento de este que se expresa utilizando la llamada figura de mérito (ZT). Para calcular la figura de mérito, hay que conocer tanto la conductividad térmica, como la conductividad eléctrica y el coeficiente Seebeck del material conformado. En comparación con los materiales a granel con la misma composición, las capas finas muestran conductividades térmicas más bajas, mientras que la conductividad eléctrica y el coeficiente Seebeck se ven mucho menos afectados, lo que da lugar a valores ZT más altos (Nolas, et al. 2001).

En materiales termoeléctricos lo que se busca obtener es un valor elevado de ZT. Para ello es importante tener valores de coeficiente de Seebeck y diferencias de temperatura elevadas, así como valores de conductividad térmica y resistividad eléctrica bajos. Por ello, los materiales termoeléctricos formados a partir de la técnica de capa fina son los óptimos siendo el objeto de este análisis en este TFG.

### **1.6.3. Aplicaciones de los materiales termoeléctricos**

Una gran parte de los recursos energéticos totales del planeta se consumen en forma de energía térmica, y, tras su utilización muchos de estos recursos se desechan expulsándolos a la atmósfera, ríos u océanos que sirven como sistemas de refrigeración para enfriar esta energía que contiene el calor acumulado. Los expertos han detectado un problema en estas tecnologías que pretenden usar la energía de forma eficiente, así como conseguir recuperar el calor que se desaprovecha. Como solución de este problema, aparece el sector de los materiales y la generación termoeléctricos (Nolas, et al. 2001).

Las aplicaciones de los materiales termoeléctricos se basan en el principio de los módulos termoeléctricos que a su vez se basan en la teoría de que cuando ciertos materiales se calientan, se genera una diferencia de potencial en el circuito. Y, de manera inversa, cuando se aplica un voltaje a estos materiales termoeléctricos se genera una corriente térmica que mantiene más caliente uno de los extremos de los materiales. De esta forma, existen multitud de aplicaciones por lo que se refiere a los materiales termoeléctricos.

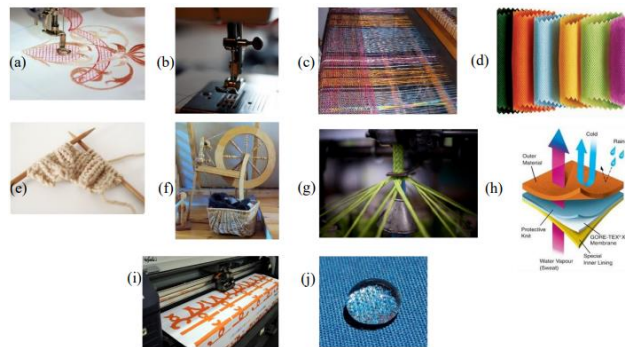
Una de las principales aplicaciones de estos materiales termoeléctricos es la de medición de las temperaturas mediante los termopares. Para esta aplicaciones se aplica los conceptos teóricos del efecto Seebeck que a partir de dos materiales diferentes consigue construir un termopar donde

conocida una temperatura T1 y considerando conocidos los dos tipos de materiales del termopar (A y B) se puede obtener la temperatura T2.

Y, por otro lado, otra de las aplicaciones más importantes referentes a los materiales termoeléctricos es la fabricación de sensores. Gracias a la inclusión de la tecnología termoeléctrica en los sensores se consigue que sean suficientemente autónomos generando energía eléctrica que los abastezca sin necesidad de fuentes de alimentación, sino usando diferencias de temperatura en los materiales.

Los sensores se consideran dispositivos electrónicos que se encargan de detectar y convertir una señal física como puede ser la temperatura, la luz, etc, en una señal eléctrica de corriente o voltaje que puede ser manipulada. Además, los sensores son capaces de percibir las señales con mucha precisión hecho que es muy importante para transformar la señal en una corriente eléctrica medible posteriormente. Otra característica de los sensores es que son un componente de tamaño relativamente pequeño que se puede incorporar a cualquier tejido o textil electrónico sin tener el problema del espacio que ocupara en este. También destaca su flexibilidad y su bajo consumo de energía que les permite trabajar con una fuente de energía de bajo rendimiento (V. Kaushik, et al. 2015).

Como ya se ha comentado en otras ocasiones el principal uso de los sensores que se va a estudiar es la inclusión de estos en los tejidos textiles, por ello, otro aspecto importante en la industria de los textiles inteligentes, es encontrar la manera de incorporar los dispositivos electrónicos al tejido seleccionado en cada caso. En una primera fase, se realiza un estudio sobre los materiales inteligentes que se quieren incorporar al tejido, y tras esto, en una segunda fase, se estudia cómo se puede incorporar esos materiales inteligentes al textil, es decir, se busca la manera en la que los dispositivos inteligentes pueden ser procesados en el interior del textil. Existen diferentes métodos que consiguen incorporar los dispositivos electrónicos al textil, de entre los que destacan los siguientes: (a) bordado, (b) costura, (c) tejido, (d) no tejido, (e) tejido de punto, (f) hilado, (g) empanado, (h) recubrimiento/laminado, (i) impresión y (j) tratamiento químico (M. Stoppa, et al. 2014).



**Figura 1.9:** Diferentes tipos de fabricación y tratamiento de textiles/telas (M. Stoppa, et al. 2014).

Tras incorporar los dispositivos electrónicos a los textiles, se consiguen distintos tipos de textiles electrónicos, de entre los que cabe destacar los textiles integrados con sensores:

- Sensores de estiramiento
- Sensores de presión
- Sensores electroquímicos

- Sistema textil de captación de energía y alimentación portátil

Todos estos tipos de textiles electrónicos tienen una gran importancia en su sector correspondiente, por ello, a modo de ejemplo, se procede a explicar algunas de estas técnicas más utilizadas, o en este caso, más interesantes en cuanto al objeto de estudio del TFG.

### Sensores de estiramiento

Los sensores de estiramiento se basan en el contacto entre la piel y las zonas del cuerpo con el cual se puede conseguir detectar y controlar los parámetros corporales. Lo que permite detectar estos parámetros corporales es una estructura específica de los sensores, que se integra en las fibras del textil, y que tienen propiedades piezorresistivas. De esta manera, dado que los sensores pueden estar en contacto en diferentes partes del cuerpo, se pueden determinar varios parámetros como son: la frecuencia cardíaca, el movimiento, la respiración, la presión sanguínea, etc (M. Stoppa, et al. 2014).

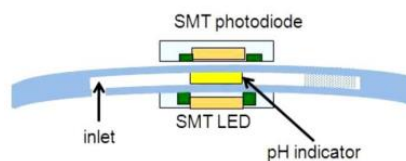
### Sensores de presión

Junto con los sensores de estiramiento, los sensores de presión se utilizan normalmente como interruptores e interfaces con dispositivos electrónicos para controlar las constantes vitales del usuario. En cambio, el principio de funcionamiento es muy diferente ya que mientras que los sensores de estiramiento se basan en aprovechar el contacto físico con la piel mediante una estructura específica del sensor, los sensores de presión utilizan cambios de frecuencia de resonancia piezoeléctrica con la presión aplicada para medir la presión en un cuerpo humano y así detectar la actividad muscular en la zona del cuerpo dada. De esta manera, se consiguen más detalles para realizar un seguimiento del movimiento del cuerpo o para detectar el estado físico de los músculos (M. Stoppa, et al. 2014).

### Sensores electroquímicos

Un ejemplo de aplicación de los textiles inteligentes son los sensores electroquímicos que son el resultado de sensores químicos capaces de aumentar las mediciones físicas convencionales con más información, como por ejemplo: frecuencia cardíaca, EEG, ECG, etc. De este modo, los sensores electroquímicos se han convertido en una alternativa para la monitorización no invasiva (M. Stoppa, et al. 2014).

Basándose en estos sensores, los investigadores del Centro Nacional de Investigación de Sensores de la Universidad de Dublín (Irlanda) han trabajado en la idea de varios sensores químicos vestibles, que monitorizan a la persona y también su entorno. De tal manera que, son capaces de analizar y medir el sudor de una persona en tiempo real en el cuerpo. Además, gracias a un microchip que incorpora el sensor, también pueden analizar el pH de este sudor como se puede observar en la Figura 1.10:



**Figura 1.10:** Esquema del sensor electroquímico para el análisis del pH (M. Stoppa, et al. 2014).

### Sistema textil de captación de energía y alimentación portátil

Otro de los ejemplos mencionados anteriormente es el sistema textil de captación de energía y alimentación portátil. En la actualidad, las tecnologías de alimentación que proporcionan la energía eléctrica para activar los componentes electrónicos integrados en los textiles siguen siendo un problema, ya que, aunque es cierto que se han producido avances considerables dentro de este ámbito, las baterías de litio recargables (fuentes de energía de los dispositivos electrónicos) no han seguido ese ritmo de avance, debido a la poca estabilidad mecánica que tienen.

**Tabla 1.2:** Comparación de las diferentes fuentes de energía y su capacidad (M. Stoppa, et al. 2014).

Fuentes de energía	Cantidad de energía disponible	Apuntes
Baterías primarias (Li)	400 Wh/kg, 200 Wh/L	-
Baterías secundarias (Li-Ion)	75 Wh/kg, 200 Wh/L	Vida útil: 2000 ciclos
Celdas solares de Si	20 W/m <sup>2</sup>	Fuente de luz necesaria
Recuperación del calor corporal	0.01 W/m <sup>2</sup>	-
Aprovechamiento energía de respiración	0.4 W	Incómodo para el usuario
Aprovechamiento de la energía al caminar	0.25 W	Necesidad caminar continuo
Microcombustión	10–50 W/cm <sup>3</sup>	Combustible necesario

Como se puede observar la cantidad de energía disponible en las diferentes fuentes es muy distinta observándose así que la cantidad de energía disponible es mucho mayor en las baterías externas que las del cuerpo humano. Es por esto motivo, que los materiales termoeléctricos tratan de solucionar este problema gracias a que consiguen generar la energía suficiente para funcionar mediante diferencias de temperatura que generan esa diferencia de potencial en el material como se ha comentado en el efecto de Seebeck y otros.

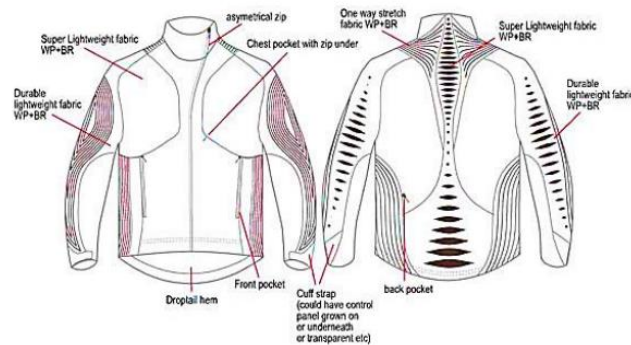
Basándose en estos principios, se han desarrollado varias ideas, así como patentes que se basan en el efecto piezoeléctrico para generar pequeñas cargas eléctricas acumulables que sean capaces de abastecer equipos eléctricos (M. Stoppa, et al. 2014). Una de estas primeras ideas surgió en 1996, donde unos investigadores japoneses desarrollaron un traje sensorial flexible de cuerpo entero para un pequeño robot. Para ello, utilizaron una lámina de tela conductora de la electricidad y cuerdas conductoras después de que se le aplicase una presión (V. Kaushik, et al. 2015).

A partir de esta primera idea, empezaron a surgir otras nuevas como la del autor Takamatsu que junto a otros especialistas desarrolló un sensor de presión de gran superficie utilizando para ello un polímero conductor de recubierto de colorante (PEDOT:PSS) y una película dieléctrica de perfluoropolímero. Con esto se consiguió diseñar un sensor formado por fibras con un área de 16 x 16 cm<sup>2</sup>, y con una sensibilidad que oscilaba entre 0,98 y 9,8 N/ cm<sup>2</sup>, suficientemente sensible como para detectar el tacto humano y, por tanto, adecuado para adherirlo a muchos textiles tecnológicos (V. Kaushik, et al. 2015). Otra de estas ideas fue llevada a cabo por varios científicos que se centraron en la idea de un nanogenerador flexible (FNG) fabricado con nanohilos de BaTiO<sub>3</sub> y fibra piezoeléctrica compuesta de cloruro de polivinilo (PVC) que, tras optimizar los parámetros del proceso, colocaron el FNG en un

brazo humano doblado, produciendo salidas de voltaje y corriente de hasta 1,9 V y 24 nA, respectivamente (M. Zhang, et al. 2015).

En el Reino Unido, la Universidad de Bolton está desarrollando una novedosa tecnología que integra un sustrato polimérico piezoeléctrico y un sistema de recubrimiento fotovoltaico para crear una estructura de películas o fibra capaz de cosechar energía de la naturaleza, aprovechando fenómenos naturales como el sol, la lluvia, el viento, las olas y las mareas. También en el Reino Unido, esta vez en un proyecto financiado por el Consejo de Investigación de Ingeniería y Ciencias Físicas (EPSRC), los investigadores de la Escuela de Electrónica y Ciencias de Computación (ECS) de la universidad de Southampton están investigando la idea de desarrollar una película de recolección de energía en textiles, utilizando para ello, un proceso de impresión rápida y tintas activas impresas. Por otro lado, los investigadores de Georgia Tech están experimentando con la idea de fabricar una fibra flexible recubierta de nanohilos de óxido de zinc que puede convertir la energía mecánica en electricidad. De tal manera que, las fibras deberían de ser capaces de cosechar cualquier tipo de vibración o movimiento para obtener corriente eléctrica, y los nanohilos de óxido de zinc bañados en oro, de unos 3,5 micrómetros de altura cada uno, se cultivan en una fibra de polímero flexible y estos nanohilos rozan los nanohilos no tratados, que se flexionan y generan corriente (M. Stoppa, et al. 2014).

Otra de las investigaciones realizadas en este ámbito, es la chaqueta ILLUM que se basa en tecnologías que incluyen tinta electroluminiscente impresa y tecnología fotovoltaica impresa. Las partes más importantes de esta chaqueta se colocan por fuera de esta, tanto en la parte delantera como en los hombros y en la parte superior de la espalda. En la Figura 1.11 se puede observar con más detalle el diseño de la chaqueta de ILLUM:



**Figura 1.11:** Diseño de la chaqueta ILLUM (M. Stoppa, et al. 2014).

Por último, también cabe destacar otro descubrimiento por el experto Zhang que junto a su equipo trabajó en el desarrollo de una fibra energética flexible compuesta por hilo de Ti modificado con nanotubos de titanio y MWCNT que pueden almacenar energía y captar energía solar para diversas aplicaciones. Los materiales utilizados para ello fueron: P3HT:1-(3-metoxycarbonil) propil-1-fenil [6,6]C<sub>61</sub> (PCBM) y PEDOT:PSS con MWCNTs como materiales fotoactivos, y un electrolito de gel de PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> para el almacenamiento del condensador. De tal manera que, el funcionamiento de este se iniciaba cuando el P3HT:PCBM genera excitones y portadores separados, de manera que los portadores se transportan a través de los MWCNT y el PEDOT:PSS y luego se almacenan en la zona de almacenamiento de energía (V. Kaushik, et al. 2015).

### 1.7. OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE (ODS)

Los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), u Objetivos Globales fue una medida adoptada por las Naciones Unidas en 2015 para intentar poner fin a la pobreza, proteger el planeta y garantizar que para el 2030 todas las personas disfruten de paz y prosperidad.

En este Trabajo de Fin de Grado también se ha tenido en cuenta los objetivos de desarrollo sostenible intentando en todo momento buscar acciones o en este caso encontrar aplicaciones que ayuden a encontrar un mundo más sostenible y renovable.

A continuación, se muestran algunos de los ODS de los que el presente trabajo ha tenido en conciencia para su realización:

- ODS 3: “Salud y Bienestar”. Las múltiples aplicaciones que tienen las muestras con las que se trabaja incluyen distintos ámbitos. Como se verá en apartados posteriores, la industria textil inteligente basada en los sensores deja lugar a múltiples aplicaciones dentro de esta como es la monitorización de las constantes vitales de las personas gracias a los sensores.
- ODS 7: “Energía Asequible y No Contaminante”. La forma en la que los sensores se alimentan, que es a partir de diferencia de temperaturas, así como la capacidad de almacenamiento de la energía producida, da lugar a que el presente proyecto cumpla esta ODS. Este proyecto además se centra en la aplicación de la industria textil inteligente que actualmente es una vía de sostenibilidad en diferentes aspectos. Tanto a la hora de producir la energía que alimenta a los sensores, como evitar la construcción de baterías, fabricadas con metales pesados, que funcionen como fuente de alimentación de estas.
- ODS 8: “Trabajo Decente y Crecimiento Económico”. La gran cantidad de aplicaciones de las que se puede hablar y que permite el presente trabajo, aumenta sin duda, el crecimiento económico, ya que por un lado genera nuevos empleos en la industria de la producción de sensores, y además, permite seguir creciendo hacia un planeta sostenible.
- ODS 9: “Industria, Innovación e Infraestructura”. El proyecto se compromete a proponer ideas innovadoras que faciliten la industrialización inclusiva y sostenible mejorando las fuerzas económicas. Provocando así que se introduzcan y promuevan nuevas tecnologías, se facilite el comercio internacional y se permita el uso eficiente de los recursos.



## **CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

Las técnicas de análisis térmico son esenciales en el estudio y caracterización de materiales plásticos. Estas técnicas aportan información determinante para la identificación de la naturaleza del plástico, así como de las características clave del material para un determinado proceso de transformación y de aplicación. Estas técnicas experimentales de análisis térmico abarcan todos los métodos de medida basados en el cambio con la temperatura, de una propiedad física del material. En concreto, en este TFG se analiza la respuesta de los materiales ante la acción de un campo eléctrico y un esfuerzo, en función de la temperatura (R. B. Gimeno 2003).

Para la caracterización de las muestras se han utilizado tres técnicas: la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS) y el análisis dinamomecánico (DMA). A continuación, se van a explicar los conceptos teóricos de estas tres técnicas, para posteriormente poder comprender los resultados experimentales obtenidos en cada uno de estos:

### **2.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)**

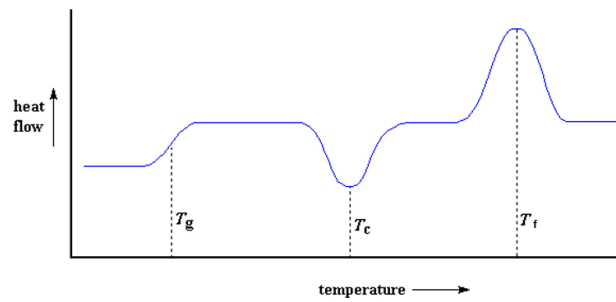
#### **2.1.1. Introducción teórica de la técnica DSC**

El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) es la técnica más versátil, ya que es capaz de identificar tanto de forma cualitativa como de forma cuantitativa los materiales, así como realizar estudios de degradación y estudios de diferentes procesos térmicos, en un amplio rango de temperatura. Todos estos procesos serán determinantes de la posterior aplicación del material.

Un calorímetro diferencial de barrido se encarga de medir la diferencia entre el flujo de calor suministrado al material con respecto a una referencia, ambas expuestas al mismo cambio de temperaturas. Dado que el flujo de calor se corresponde con una potencia transmitida, se mide en Watios (W). Este flujo de calor puede ser absorbido por la muestra, en cuyo caso se trata de un proceso endotérmico, o puede ser que la muestra desprenda energía en cuyo caso se trata de un proceso exotérmico (R. B. Gimeno 2003).

En la Figura 2.1, se observa un ejemplo de la curva calorimétrica DSC donde muestran las transiciones más importantes de los materiales poliméricos. Este registro es conocido como termograma de DSC. En los termogramas el sentido de las curvas puede cambiar en función de la representación elegida para el eje de ordenadas (procesos endo o exo).



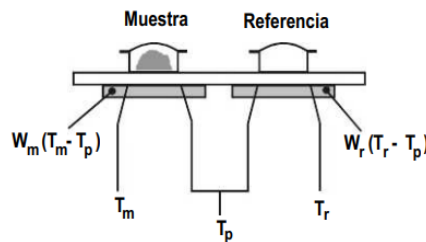


**Figura 2.1:** Ejemplo de la curva calorimétrica DSC con las distintas transiciones en los materiales poliméricos. (U. N. Córdoba 1997)

En el siguiente apartado se detallada el funcionamiento de la técnica calorimétrica diferencial de barrido (DSC) y se describe el equipo utilizado.

### 2.1.2. Funcionamiento de la técnica DSC

La técnica de calorimetría diferencial por barrido (DSC) se encarga de registrar la energía que se aporta o se resta del sistema para mantener a la muestra del material analizado y a la muestra inerte de referencia a la misma temperatura. En la Figura 2.2, se presenta un esquema del funcionamiento del DSC.



**Figura 2.2:** Esquema básico de una celda DSC (R. B. Gimeno 2003).

Cada celda del equipo está equipada con un termopar de alta sensibilidad para medir la temperatura y, con una resistencia al calentamiento que se encarga de mantener la célula a la temperatura deseada ( $T_p$ ). Además, las temperaturas instantáneas de cada célula,  $T_r$  (temperatura de referencia) y  $T_m$  (temperatura de la muestra) se miden y se comparan con el valor de la temperatura programada. La energía suministrada por el sistema a cada una de las celdas es función lineal de la diferencia entre la temperatura instantánea y la temperatura programada, y siguen las siguientes ecuaciones:

$$E_m = W_m \cdot (T_m - T_p) \quad (2.1)$$

$$E_r = W_r \cdot (T_r - T_p) \quad (2.2)$$

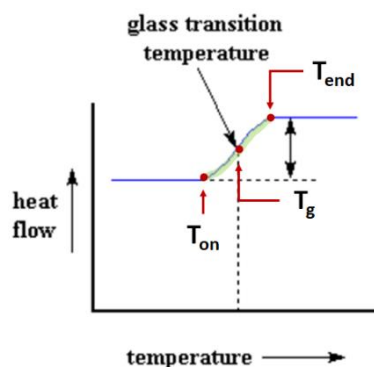
donde  $E_m$  y  $E_r$  son las energías suministradas por las resistencias correspondientes de cada celda, y  $W_m$  y  $W_r$  son constantes del sistema, que dependen de las características del material, de la masa o de su capacidad calorífica (R. B. Gimeno 2003). En el termograma (Figura 2.1) se registra la variación de estas energías ( $E_m$  y  $E_r$ ) en función de la temperatura.

A continuación, se describen los procesos térmicos esquematizados en el termograma de la Figura 2.1.

- Proceso de transición vítrea

En el termograma de la Figura 2.1 se observa un proceso endotérmico asociado con la transición vítrea del material. Este proceso se identifica por la aparición de un salto con respecto a la línea base debido a un cambio en la capacidad calorífica del polímero (Figura 2.3). Esta transición vítrea está marcada por un punto de inicio designado como temperatura de inicio ( $T_{on}$ ), un punto de final designado como temperatura final ( $T_{end}$ ) y un punto intermedio designado como temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). En cuanto a la temperatura de inicio  $T_{on}$ , se corresponde con la temperatura a la cual empieza la transición desde el estado vítreo hasta el estado gomoso o blando. Por otro lado, el punto de inflexión  $T_g$  marca el punto donde la transición vítrea cambia de tener una tendencia cóncava a tener una tendencia convexa, y, por último, el punto final  $T_{end}$  representa el último punto donde el material tiene propiedades de transición vítrea, ya que, tras este, el material adquiere solamente características gomosas o blandas.

Estos tres puntos pueden ser determinados gráficamente. Así, la temperatura de inicio de la transición vítrea,  $T_{on}$ , se obtiene a partir del punto de corte entre las líneas resultantes de extrapolar la línea base antes de la transición y la línea base durante el salto que es la tangente a la curva. Por otro lado, la temperatura final de la transición,  $T_{end}$ , se obtiene a partir del punto de corte entre las líneas resultantes de extrapolar la línea base después de la transición y la línea base durante el salto que es la tangente a la curva. Finalmente, la bisectriz de la recta que une los puntos  $T_{on}$  y  $T_{end}$  se corresponde de manera exacta con la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ . Todas estas temperaturas se obtienen directamente a través del software de los equipos de medición.



**Figura 2.3:** Método de identificación de la temperatura de transición vítrea (Figura de elaboración propia).

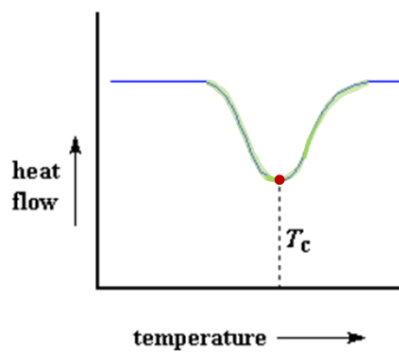
El estado normal de la mayoría de los polímeros termoestables es ser un sólido amorfo a temperatura constante. De manera que, la disposición de las moléculas del polímero es una disposición aleatoria, hecho que significa que la estructura del polímero no tiene una disposición repetitiva de cadenas de polímeros. En un sólido amorfo, las moléculas de polímero están esencialmente bloqueadas en una estructura amorfa rígida debido a la corta longitud de la cadena. Cuando se le aplica calor, las moléculas de polímero ganan energía y comienzan a moverse de tal manera que, en algún momento tienen la suficiente energía térmica para cambiar la estructura rígida amorfa a una estructura más flexible. Este punto donde empieza a ocurrir este fenómeno se denomina temperatura de transición vítrea (Mexpolímeros. s.f).

Existen diferentes factores que influyen en el valor de esta  $T_g$ , (R. B. Gimeno 2003) tales como la naturaleza de la cadena principal y la simetría y flexibilidad de las cadenas moleculares, principal y

laterales. Así, la presencia de grupos voluminosos dificulta el movimiento de las cadenas requiriéndose más energía para que se produzca el movimiento de segmentos largos de cadena, de forma que aumenta el valor de la temperatura de transición vítrea  $T_g$ .

- Proceso de cristalización

En la Figura 2.4 se muestra el proceso de cristalización. Este proceso aparece solamente en algunos polímeros, ya que para que se dé la fase de cristalización, el polímero necesita haber alcanzado la temperatura adecuada, y haber ganado la suficiente energía como para adoptar una disposición ordenada, que conduce a una estructura cristalina o semicristalina. Si estas condiciones se dan, se produce la cristalización, que es proceso exotérmico, un proceso con pérdida de calor. Este proceso en el termograma aparece como una gran depresión en la curva de flujo de calor y temperatura, quedando determinada la temperatura de cristalización por la posición del mínimo y el calor de cristalización por el área.



**Figura 2.4:** Método de identificación de la temperatura de cristalización (Figura de elaboración propia).

- Proceso de fusión

Al igual que con el proceso de cristalización, la fusión aparece solo en algunos polímeros, en aquellos que han conseguido formar una estructura muy ordenada, que conduce a una estructura cristalina o semicristalina. El proceso de fusión aparece cuando se sigue calentando más allá de la temperatura de cristalización del polímero, cuando la temperatura a la que es sometido el polímero permite que las cadenas abandonen su disposición ordenada y comiencen a moverse libremente, los cristales poliméricos se empiezan a fundir.

Para que el proceso de fusión tenga lugar, el polímero necesita absorber energía tratándose, por tanto, de un proceso endotérmico. En el termograma de la Figura 2.5 se muestra el proceso de fusión como un pico, quedando determinada la temperatura de fusión del polímero ( $T_f$ ) a partir del máximo y el área bajo la curva representa la entalpía de fusión del material.

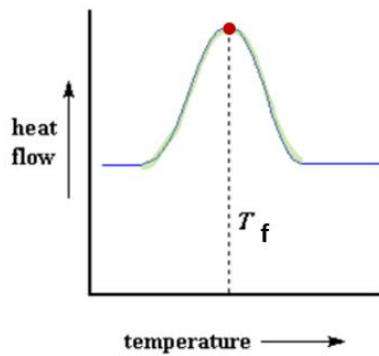


Figura 2.5: Método de identificación de la temperatura de fusión (Figura de elaboración propia).

- Proceso de degradación

Uno de los principales problemas de la utilización de materiales poliméricos es su baja resistencia térmica debido a su estructura basada en el carbono. De esta forma, a cierta temperatura, los materiales poliméricos empiezan a degradarse, es decir, el material entra en la fase de combustión, que es un proceso exotérmico. Para estudios de degradación es conveniente acompañar este análisis con el análisis termogravimétrico (TGA).

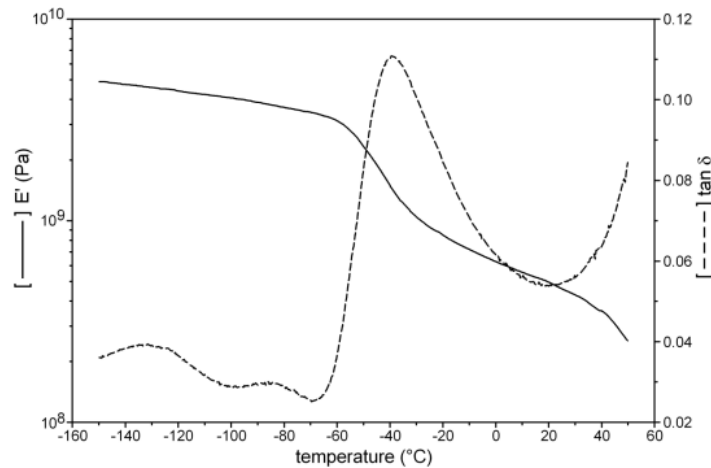
De esta forma, el principal propósito de la utilización de la técnica de DSC es el análisis del efecto de la temperatura en los materiales estudiados. Este análisis es esencial tanto para su adecuado procesado como en el adecuado uso del material en la aplicación a la que es destinado.

## 2.2. ANÁLISIS DINAMOMECÁNICO (DMA)

### 2.2.1. Introducción teórica de la técnica DMA

La información que se puede obtener de los resultados de un análisis dinamomecánico son múltiples, de donde destaca la determinación de rangos de temperatura como, por ejemplo, el rango de temperaturas de la transición vítrea. Esta transición también puede ser evaluada tal como se ha indicado previamente empleando la técnica de DSC. Mientras que por DSC se determina la transición vítrea a partir de cambios en la capacidad calorífica, por DMA es la variación de una propiedad directamente relacionada con el módulo elástico del material, la empleada para la determinación de la temperatura de transición vítrea. El análisis dinamomecánico (DMA) es una de las técnicas complementarias a la técnica calorimétrica diferencial de barrido (DSC) y a la técnica de espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS). Esta técnica es útil para determinar parámetros, como el módulo elástico y módulo de pérdidas, parámetros determinantes del comportamiento mecánico del material bajo estudio. Además, la técnica de la DMA permite obtener información de la respuesta mecánica en un amplio rango de temperaturas y frecuencias.

A modo de ejemplo, se muestra en la Figura 2.6 el resultado obtenido en el análisis dinamomecánico en la policaprolactona.



**Figura 2.6:** Ejemplo del análisis dinámico mecánico de la policaprolactona (R. B. Gimeno 2003).

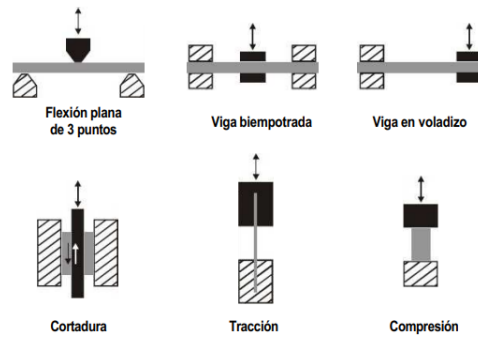
En la Figura 2.6 se observa una reducción del módulo de almacenamiento,  $E'$ , al aumentar la temperatura, a mayor temperatura mayor movilidad, el sistema se vuelve menos rígido. Las caídas en el módulo de almacenamiento se acompañan con máximos en  $\tan \delta$ , cada uno de ellos asociados a movimientos moleculares que se dan en la cadena polimérica. Una de las principales características del análisis dinámico mecánico DMA, es que permite obtener la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), que viene dado en el caso de la Figura 2.6 por la caída del módulo de almacenamiento y el máximo del proceso en  $\tan \delta$  que se da alrededor de  $-30^\circ\text{C}$ . Los procesos observados a bajas temperaturas están asociados con movimientos moleculares con menores restricciones, son procesos de relajación secundarios. Ambos procesos dependen de la movilidad de las cadenas de los polímeros, de la microestructura del material, siendo responsables de las propiedades de este.

A continuación, se va a explicar el modo de funcionamiento de la técnica de análisis dinámico mecánico, los tipos de fuerzas que se pueden aplicar, y las constantes mecánicas que se pueden obtener a partir de los ensayos.

### 2.2.2. Funcionamiento de la técnica DMA

Esta técnica consiste en imponer una pequeña tensión cíclica continuada al material polimérico bajo un determinado programa o rango de temperaturas, para obtener diferentes resultados, en función de la dirección en la que se aplique esa fuerza: flexión en tres puntos, viga mono o bien potrada, tensión, cizalla, compresión, etc (R. B. Gimeno 2003).

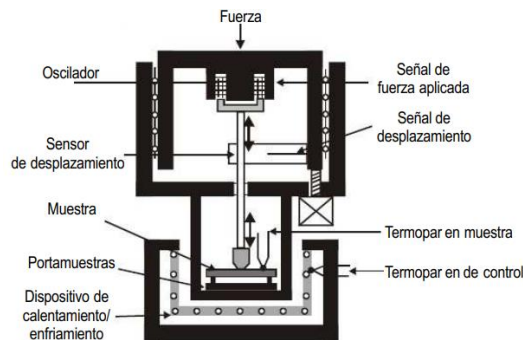
En la Figura 2.7 se muestra esquemáticamente los diferentes tipos de ensayos habitualmente empleados.



**Figura 2.7:** Formas de trabajo en el análisis dinámomecánico (R. B. Gimeno 2003).

El ensayo de flexión plana de tres puntos se suele aplicar en materiales de elevado módulo, así como termostables y plásticos reforzados de longitud hasta 100 mm. El ensayo de viga empotrada se recomienda para materiales de módulo intermedio, como pueden ser materiales termoplásticos y algunos elastómeros. El ensayo de tracción se utiliza cuando se evalúa el comportamiento de films. El ensayo de compresión es adecuado para materiales con propiedades blandas y elásticas, y finalmente, el ensayo de cortadura se utiliza especialmente para el estudio del comportamiento de recubrimientos superficiales.

En la Figura 2.8 se muestra esquemáticamente las partes de que consta un DMA.



**Figura 2.8:** Esquema básico de un equipo para DMA (R. B. Gimeno 2003).

El equipo consta de un motor magnético que asegura un control preciso de la fuerza aplicada, un sistema de desplazamiento del vástago central propulsado por aire, un sensor óptico para la medición de la deformación y, por último, un horno con un sensor de control de la temperatura.

Como consecuencia de la pequeña tensión cíclica que se aplica en el análisis dinámomecánico DMA, la deformación inducida varía sinusoidalmente con el tiempo siguiendo la siguiente ecuación (R. B. Gimeno 2003):

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \quad (2.3)$$

donde  $\gamma$  es la deformación inducida, y  $\omega$  es la frecuencia angular (rad/s).

La respuesta del material consta de dos contribuciones que son los siguientes:

- Una elástica inmediata:

$$\sigma(t) = E \cdot \gamma_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \quad (2.4)$$

- Otra viscosa en función del tiempo

$$\sigma(t) = \eta \cdot \dot{\gamma}(t) = \eta \cdot \frac{d}{dt} \cdot [\gamma_0 \cdot \text{sen}(\omega t)] = \eta \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (2.5)$$

A partir de la tensión y deformación experimentadas por el material se puede evaluar el módulo del material viscoelástico que se denomina módulo complejo  $E^*$ , y viene dado por la siguiente ecuación:

$$E^* = \frac{\sigma}{\gamma} = E' + i \cdot E'' \quad (2.6)$$

donde se tiene una componente elástica  $E'$ , que se conoce con el nombre de módulo de almacenamiento, y da una medida de la energía mecánica que el material almacena como consecuencia de la deformación, de forma reversible y recuperable:

$$E'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \cos(\delta) \quad (2.7)$$

y una componente viscosa  $E''$ , que recibe el nombre de módulo de pérdidas, y se relaciona con la energía disipada por el material en forma de calor originado por la fricción intermolecular de las cadenas durante la deformación y no puede recuperarse:

$$E''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \text{sen}(\delta) \quad (2.8)$$

La diferencia de fase,  $\delta$ , queda determinada por la relación entre las dos componentes, la elástica  $E'$  y la viscosa  $E''$ , mediante la llamada tangente de pérdidas o factor de disipación ( $\tan \delta$ ),

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'} \quad (2.9)$$

que proporciona la cantidad de energía deformacional que es disipada en forma de calor durante cada ciclo.

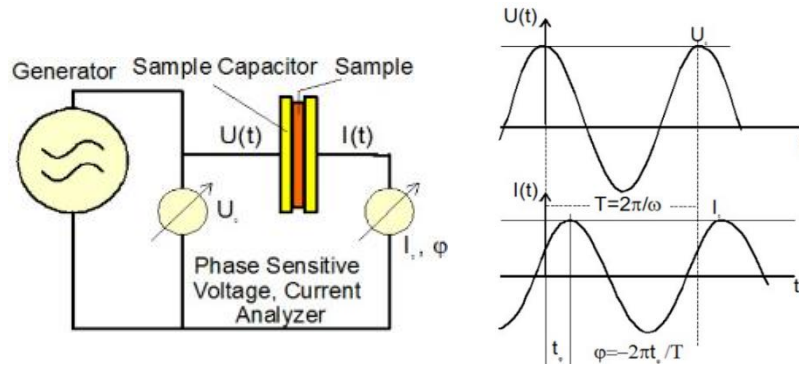
## 2.3. ESPECTROSCOPIA DE RELAJACIÓN DIELECTRICA (DRS)

La espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS) es una técnica de caracterización térmica que permite determinar la dinámica molecular de los materiales en un amplio rango de temperaturas y frecuencias, a partir de la dependencia con la temperatura/frecuencia de diferentes constantes eléctricas: impedancia  $Z^*(\omega)$ , permitividad dieléctrica  $\epsilon^*(\omega)$ , módulo dieléctrico  $M^*(\omega)$ , conductividad dieléctrica  $\sigma^*(\omega)$ , etc.

En esta técnica se impone una acción externa, aplicación de un campo eléctrico, y se registra la respuesta del material como consecuencia de este (N. Technologies 2020).

### 2.3.1. Funcionamiento de la técnica DRS

En la Figura 2.9 se muestra el esquema eléctrico del funcionamiento del DRS, así como la evolución de los parámetros de voltaje ( $U$ ) y corriente ( $I$ ) con respecto al tiempo.



**Figura 2.9:** Esquema eléctrico del funcionamiento del DRS y evolución del voltaje y corriente a lo largo del tiempo (N. Technologies 2020).

La muestra se coloca en una celda entre dos electrodos o puertos de corriente que son de cobre y están recubiertos de una fina capa de oro, formando lo que se conoce como un condensador. A esta muestra se le aplica un voltaje  $U_0$  con una frecuencia fija ( $f$ ), que se relaciona con la frecuencia angular ( $\omega$ ) como sigue:  $\omega = 2\pi f$ . Debido a este voltaje, se genera una corriente  $I_0$  a la misma frecuencia en la muestra, pero con un desplazamiento de fase entre  $U$  e  $I$  que viene dado por el ángulo de fase  $\varphi$ . A partir de este voltaje aplicado ( $U$ ), de la intensidad generada ( $I$ ) a cada  $f$  y de la geometría de la muestra (área, espesor) es posible la determinación de las propiedades eléctricas del material en cuestión (permitividad, conductividad, etc.).

De este modo, el funcionamiento del DRS consiste en la aplicación de un campo eléctrico alterno en el material, a una determinada temperatura y en un determinado rango de frecuencias. De manera que, los grupos atómicos del polímero que se puedan mover se orientarán en dirección al campo, generando de esta forma una corriente que se puede medir, y a partir de la cual se obtienen las diferentes constantes eléctricas del material: impedancia, conductividad, módulo eléctrico, permitividad, entre otras (F. Kremer, et al. 2003).

El principal resultado que proporciona la técnica DRS son los valores de impedancia compleja, que son la medida de la oposición al flujo de corriente eléctrica alterna, equivalente a la resistencia cuando la corriente es continua. Además, el valor de la impedancia relaciona el voltaje aplicado y la intensidad generada, ambos con respecto a la función tiempo, siguiendo la ecuación siguiente (N. G. McCrum, et al. 1967):

$$Z^*(t) = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_A \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)}{I_A \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \varphi)} = Z_A \cdot \frac{\text{sen}(\omega \cdot t)}{\text{sen}(\omega \cdot t + \varphi)} \quad (2.10)$$

La impedancia de acuerdo con la notación de Euler puede expresarse como:

$$Z^*(t) = Z_A \cdot e^{i\varphi} \quad (2.11)$$

Otra constante eléctrica importante que se puede obtener con la técnica DRS es la permitividad ( $\epsilon^*$ ) del material, que proporciona información sobre la capacidad de almacenamiento del material, debido a la polarización que sufre este al polarizarse bajo un campo eléctrico. De tal manera que, la energía que se absorbe y se libera cuando cambia el campo eléctrico alterno será mayor cuanto mayor sea la permitividad, y cuanto mayor sea este valor, mejor aislante será el material.

Esta constante puede obtenerse a partir de la impedancia haciendo uso de la siguiente relación



$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)C_0} \quad (2.12)$$

Donde  $C_0$  es la capacidad del vacío. La permitividad de un material de la misma manera que con la impedancia puede ser expresada como:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (2.13)$$

donde  $\varepsilon'(\omega)$  representa la permitividad dieléctrica, capacidad de almacenamiento, y  $\varepsilon''(\omega)$  representa el factor de pérdidas.

Otra de las constantes eléctricas obtenidas por DRS es la conductividad que representa la capacidad que tiene un material para conducir cargas móviles generadas por el efecto del campo alterno y está relacionado también con la permitividad como sigue,

$$\sigma^*(\omega) = \varepsilon^*(\omega) \cdot i\omega\varepsilon_0 \quad (2.14)$$

La ecuación que define la conductividad compleja de un material, viene expresada como:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) \mp i\sigma''(\omega) \quad (2.15)$$

Se obtiene,

$$\sigma'(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon''(\omega) \quad (2.16)$$

$$\sigma''(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon'(\omega) \quad (2.17)$$

En ocasiones, para realizar el análisis del comportamiento del material, es conveniente expresar los resultados experimentales en términos del módulo dieléctrico complejo,  $M^*(\omega)$ , que es el inverso de la permitividad, y que sigue la siguiente ecuación:

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} = M'(\omega) \mp iM''(\omega) \quad (2.18)$$

donde  $M'$  es el módulo de almacenamiento y  $M''$  es el módulo de pérdidas, y puede ser evaluado a partir de la parte real e imaginaria de la permitividad compleja como

$$M'(\omega) = \frac{\varepsilon'(\omega)}{(\varepsilon'(\omega))^2 + (\varepsilon''(\omega))^2} \quad (2.19)$$

$$M''(\omega) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{(\varepsilon'(\omega))^2 + (\varepsilon''(\omega))^2} \quad (2.20)$$

Cabe destacar que el análisis en términos del módulo dieléctrico es verdaderamente útil cuando los procesos dipolares aparecen enmascarados por los procesos conductivos.

En el Capítulo 4 del TFG se evaluarán diferentes parámetros dieléctricos en función de la temperatura y de la frecuencia, centrándose en la conductividad como se verá posteriormente. Así, que el parámetro más importante que se va a estudiar a partir del análisis de DRS es la conductividad que proporciona una medida de la respuesta de las cargas libres de un medio en presencia de un campo eléctrico externo, es decir, que proporciona una medida de la capacidad de un material de conducir corriente eléctrica basándose en la ley de Ohm:

$$\vec{J}_f = \sigma \cdot \vec{E} \quad (2.21)$$

donde  $\vec{E}$  es el campo eléctrico externo aplicado,  $\vec{J}_f$  es la densidad volúmica de corriente debido a las cargas libres, y  $\sigma$  es la conductividad del material que se expresa en S/m. De manera que, existen materiales conductores, semiconductores y aislantes según los valores de conductividad. En cuanto a los materiales conductores tienen valores mayores a  $10^5$  S/m, los materiales aislantes tienen valores de conductividad menor a  $10^{-8}$ , y los semiconductores tienen valores comprendidos entre estos dos.

### 2.3.2. Fenómeno de polarización dieléctrica

Partiendo de la base de que la estructura a nivel microscópico de cualquier material determina las propiedades del material a nivel macroscópico, una de las técnicas que se utilizan para conocer esta relación de estructura-propiedades es la técnica de relajación dieléctrica (DRS). De este modo, el material es sometido a un campo eléctrico externo a este ( $E(t)$ ), que provoca una respuesta que se manifiesta mediante el fenómeno de la polarización del material y por consecuencia en el desplazamiento dieléctrico ( $D(t)$ ), de acuerdo con la siguiente expresión (N. G. McCrum, et al. 1967):

$$\vec{D} = \epsilon^* \cdot \epsilon_0 \cdot \vec{E} \quad (2.22)$$

donde  $\epsilon^*$  es la permitividad compleja, y  $\epsilon_0$  es la permitividad en el vacío que es igual a  $8,8542 \cdot 10^{-12}$  F·m<sup>-1</sup>.

Uno de los aspectos más importantes para comprender la técnica de la DRS es entender correctamente el concepto de polaridad en los materiales. Partiendo de esa idea principal, un dipolo eléctrico se define como una distribución de cargas de signos opuestos e igual magnitud, que crean un potencial a su alrededor y están separadas una distancia  $r$  entre ellas. De manera que cuando se aplica a un material dieléctrico provoca que el material se polarice reorientando así los dipolos eléctricos en la dirección del campo (N. G. McCrum, et al. 1967).

En la Figura 2.10 se muestra esquemáticamente cómo afecta un campo eléctrico a un material dieléctrico:

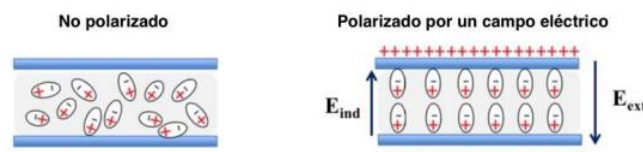
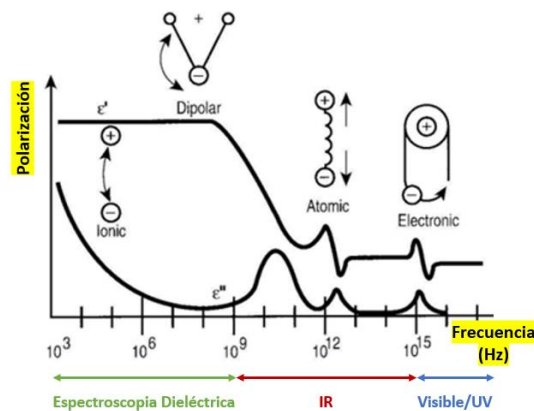


Figura 2.10: Efecto de un campo eléctrico sobre un material dieléctrico (N. G. McCrum, et al. 1967).

Tal como se refleja en la Figura 2.11, existen varios tipos de polarización según la respuesta del material frente a la aplicación de un campo eléctrico:

- **Polarización electrónica:** la polarización electrónica se produce cuando los electrones se desplazan de su posición inicial con respecto al núcleo del átomo. Este campo eléctrico produce que la situación de equilibrio varíe, provocando así que las cargas positivas se muevan en la dirección del campo aplicado, y las cargas negativas en la dirección opuesta, resultando un momento dipolar inducido. Además, cabe comentar que tan solo se genera a frecuencias muy altas.

- **Polarización atómica:** este tipo de polarización produce cambios en la posición relativa de los átomos en la estructura molecular o red atómica. De la posición atómica depende la disposición de los enlaces atómicos, pudiendo llegar a deformar estos, resultando en torsiones y flexiones de la estructura molecular. Además, este tipo de polarización ocurre más a frecuencias bajas que a frecuencias altas como la polarización electrónica.
- **Polarización orientacional:** este fenómeno se produce debido a la presencia de dipolos permanentes, los cuales, de forma aleatoria en un material dieléctrico, interaccionan entre sí alcanzando una posición de equilibrio. Esta posición de equilibrio se ve modificada cuando un campo eléctrico vuelve a afectar a los átomos del material, desordenándolos de nuevo hasta que vuelven a alcanzar el equilibrio. Cabe comentar también que, este fenómeno de polarización orientacional ocurre a frecuencias más bajas que la polarización electrónica y la polarización atómica.



**Figura 2.11:** Respuesta de las diferentes polarizaciones en función de la frecuencia (Universitat Politècnica de Catalunya).

En la Figura 2.11 se observa que el fenómeno de polarización electrónica aparece en los valores más altos de frecuencia, mientras que las polarizaciones atómicas y orientacional (en el gráfico aparece como dipolar) aparecen en frecuencias más bajas. Cuando se retira el campo eléctrico, desaparecen inmediatamente la polarización atómica y electrónica, mientras que, la curva de polarización orientacional, cae de manera más suave. Esto implica que, tras retirar el campo eléctrico, este tipo de polarización aún permanece un cierto tiempo presente, debido a que existen fricciones internas en las cadenas del material.

Para la descripción de las pérdidas de polarización se emplea un tiempo característico, denominado tiempo de relajación ( $\tau$ ), que es el tiempo que los dipolos tardan en alcanzar de nuevo el estado de equilibrio. El fenómeno de la relajación molecular está directamente relacionado con la movilidad de las cadenas del material y, por tanto, con sus propiedades a escala macroscópica.

La respuesta dieléctrica del material es el resultado de la adición de procesos de diferente naturaleza: dipolares y conductivos:

- a) **Procesos de relajación dipolares:** asociados con las fluctuaciones microscópicas de los dipolos moleculares. Existen diferentes procesos de esta naturaleza, los procesos relacionados con movimientos de la cadena principal (relajación principal,  $\alpha$ ), movimientos cooperativos que

involucran a toda la molécula, y los procesos relacionados con movimientos de segmentos secundarios (relajaciones  $\beta$ ,  $\gamma$ , etc.), movimientos no cooperativos. Los primeros están asociados con la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , temperatura en la que el polímero reblandece, pasando de un estado duro-rígido a un estado gomoso-elástico-flexible.

- b) Procesos conductivos:** tienen que ver con el movimiento de las cargas a través de la muestra. Existen también diferentes procesos: los relacionados con la propagación de cargas móviles, conducción óhmica, y los asociados con la conducción a través de interfases: interfase muestra-electrodos (polarización de electrodos, EP) e interfase entre fases internas del material (polarización de Maxwell-Wagner-Sillars, MWS). Este último fenómeno tiene su origen en la heterogeneidad o discontinuidades del material o en las impurezas que puede contener.

Como se ha indicado previamente, estos últimos procesos son los que van a ser objeto de estudio en el TFG, ya que es la conductividad el parámetro eléctrico determinante de las propiedades esperadas para las muestras analizadas.



## **CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL**

### **3.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES**

En este TFG se van a caracterizar muestras diseñadas para su empleo en aplicaciones de sensórica inteligente. Estas muestras han sido preparadas por parte de un grupo de investigación de la Universitat de València con el que mis tutoras mantienen una estrecha colaboración científica.

Los materiales utilizados en la síntesis fueron: Poli(cloruro de dialildimetilamonio) (PDADMAC) con un peso molecular de  $2 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ , desoxicolato de sodio (DOC), hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio (PF6) y bis de 1-etil-3-metilimidazolio (trifluorometilsulfonil)imida (BTFMSI) se adquirieron de Sigma-Aldrich. El 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT), el perclorato de litio y el acetonitrilo se adquirieron de Alfa Aesar. Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) se obtuvieron de Bayer Material Science (Leverkusen, Alemania, 12–15 nm de diámetro exterior y 4 nm de pared interior, longitud > 1 mm, pureza 95 % en peso). La tela acrílica (fabricada con fibras de poliéster) con un gramaje de  $140 \text{ g m}^{-2}$  y 0,8 mm de espesor se adquirió de MW Materials World (Barcelona, España). Todos los productos químicos se usaron tal como se recibieron.

Se van a analizar cinco muestras en total: (1) Fieltro, (2) Fieltro MWCNT, (3) Fieltro+MWCNT+PEDOT:ClO<sub>4</sub>, (4) Fieltro+MWCNT+PEDOT:PF<sub>6</sub> y (5) Fieltro+MWCNT+PEDOT:BTFMSI.

La muestra (1) es el Fieltro comercial (fabricado con fibras de poliéster) con un gramaje de  $140 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$  y aproximadamente 0.8 mm de espesor, que actúa como soporte base donde se adhieren los demás componentes.

La muestra (2) es el fieltro al que se le han adicionado nanotubos de carbono (MWCNT) para dotarlo de cierta conductividad eléctrica, ya que el electrodo de trabajo (fieltro+MWCNT) debe de ser conductor, para la posterior electrodeposición de PEDOT que es un polímero conductor termoeléctrico.

Las muestras (3), (4) y (5) en las que sobre el fieltro con MWCNT se ha depositado vía electroquímica PEDOT con tres diferentes contraiones que neutralizan las cargas positivas generadas en la cadena polimérica del PEDOT. Los contraiones empleados en este estudio son los siguientes: ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub> y BTFMSI. Estos contraiones van a afectar al ordenamiento de las cadenas poliméricas en función de su tamaño, y de sus posibles interacciones con las cadenas moleculares. Estas modificaciones estructurales vendrán acompañadas de cambios en las propiedades del material.

En la Figura 3.1 se presenta una imagen de las cinco muestras utilizadas en el estudio recogido en este TFG.

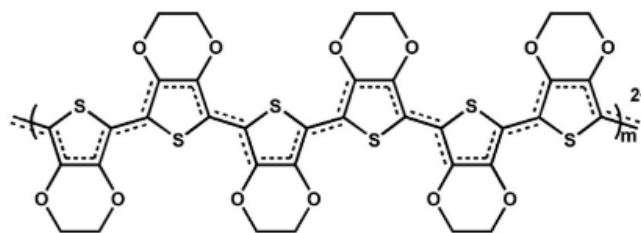


**Figura 3.1:** Imagen de las diferentes muestras objeto de estudio: **(1)** Feltro, **(2)** Feltro MWCNT, **(3)** Feltro+MWCNT+PEDOT:ClO<sub>4</sub>, **(4)** Feltro+MWCNT+PEDOT:PF<sub>6</sub>, **(5)** Feltro+MWCNT+PEDOT:BTFSI (Figura de elaboración propia).

En cuanto al Feltro utilizado para la realización de todos los ensayos se trata de un material textil que surge de conglomerar con vapor y presión varias capas de fibras de poliéster sintéticas, es decir, se trata de un producto que no surge de cruzar trama y urdimbre como en la mayoría de las telas actuales. Algunas de las características del fieltro son su ligereza y maleabilidad, así como sus propiedades aislantes térmicas, antivibratorias, impermeables y larga vida útil, entre otras.

Por otro lado, al fieltro se le añaden los nanotubos, que son una forma alotrópica del carbono que poseen una estructura procedente de una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma. En concreto, durante este TFG se han utilizado los nanotubos de pared múltiple (MWCNT).

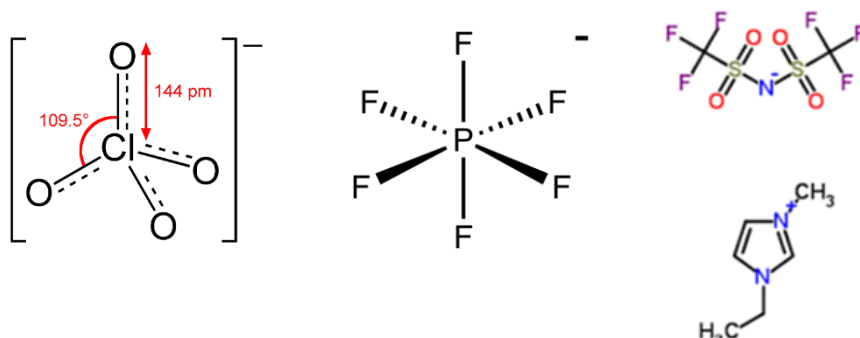
Tras haberle adherido los nanotubos, se añade el polímero poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT). Este polímero posee una elevada conductividad que puede mejorar a partir de tratamientos con otros compuestos como el etilenglicol entre otros. La estructura química del polímero se muestra en la Figura 3.2.



**Figura 3.2:** Estructura molecular del PEDOT objeto de estudio del TFG.

Por último tras haberle añadido el polímero, a este se le combinan en sus ramificaciones cargadas diferentes contraiones con el objetivo de comprobar cuál es el más adecuado para conseguir una mayor conductividad estable con el tiempo. Uno de los contraiones estudiados es el  $\text{ClO}_4^-$ , perclorato que es un anión inorgánico monovalente obtenido por desprotonación del ácido perclórico. Otro de los contraiones estudiados es el  $\text{PF}_6^-$ , hexafluorofosfato, que es un anión no coordinante obtenido a partir del ácido hexafluorofosfórico. Y, por último, el último contraión estudiado es el BTFMSI, bis de 1-etil-3-metilimidazolio (trifluorometilsulfonyl)imida.

En la Figura 3.3 se muestra un esquema de los tres contraiones empleados.



**Figura 3.3:** Estructura molecular del contraión perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ), del hexafluorofosfato ( $\text{PF}_6^-$ ), y del bis de 1-etil-3-metilimidazolio (trifluorometilsulfonyl)imida (BTFMSI).

## 3.2. EQUIPOS EXPERIMENTALES

### 3.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El equipo utilizado para realizar el ensayo de calorimetría diferencial de barrido es el DSC Q-20 de TA Instruments. Mediante este equipo se consigue medir la diferencia entre el flujo de calor suministrado a una muestra objeto de estudio y una de referencia inerte, ambas sometidas al mismo programa de temperaturas. En la Figura 3.4 se muestra una imagen del equipo empleado.

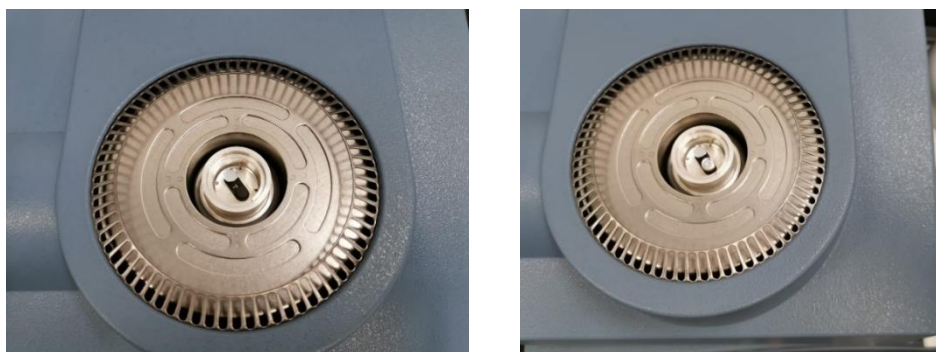


**Figura 3.4:** Imagen del equipo DSC Q-20 de TA Instruments (Figura de elaboración propia).

En la Figura 3.5 se muestra un detalle de la cámara en la que se aprecia la presencia de dos células, una de ellas contiene a la muestra que va a ser medida, y la otra a la referencia que como su nombre



indica hace de patrón para medir la muestra. Se muestran dos imágenes en la de la izquierda está la célula de la muestra sin cargar y la célula de referencia, y en la imagen de la derecha, está la célula de la muestra ya cargada lista para medir y la célula de referencia. Las células están equipadas con un sensor para medir la temperatura, así como con una resistencia de calentamiento independiente para cada una de ellas.



**Figura 3.5:** Imagen de las dos células del equipo donde en la imagen de la izquierda está la célula de muestra (sin cargar) y la célula de referencia, y en la imagen de la derecha está la célula de muestra (cargada) y la célula de referencia (Figura de elaboración propia).

El objetivo del equipo de DSC Q-20 por lo tanto, es mantener la misma temperatura las dos células, de manera que, en función de las transiciones que experimente la muestra que pueden ser exotérmicas o endotérmicas hará falta aportar calor en la cámara o quitar calor según se requiera para mantener la misma temperatura.

Previo realización de los barridos de temperatura, se calibro el DSC siguiendo las indicaciones del Programa de TA-Instruments. Para realizar el calibrado del equipo, primeramente, se debe seleccionar el equipo DSC Q-20, ya que, el DSC y DMA están conectados a través de sus respectivas interfases con el mismo ordenador.

Para cada muestra se pesó con una balanza de alta precisión la cantidad de muestra que era posible introducir en la cápsula de aluminio de DSC, se colocó una tapa sellándose la misma con una miniprensa. Se agujeró la tapa para favorecer la eliminación de posibles restos de humedad o remanentes de disolventes empleados en el proceso de preparación de las muestras. Con objeto de asegurar buen contacto con la base de la cápsula se empleó un sacabocados del mismo diámetro de las capsulillas. El peso de muestra se introdujo en el software de programación de las medidas de DSC. Se programaron diferentes ciclos térmicos, el detalle de estos se recogen en el siguiente capítulo.

### **3.2.2. Análisis dinamomecánico (DMA)**

El análisis dinamomecánico para la determinación de la variación de las propiedades dinamomecánicas en polímeros, especialmente la temperatura de transición vítrea y el módulo de almacenamiento, se realizó con el equipo mostrado en la Figura 3.6, DMA Q-800 de TA Instruments.

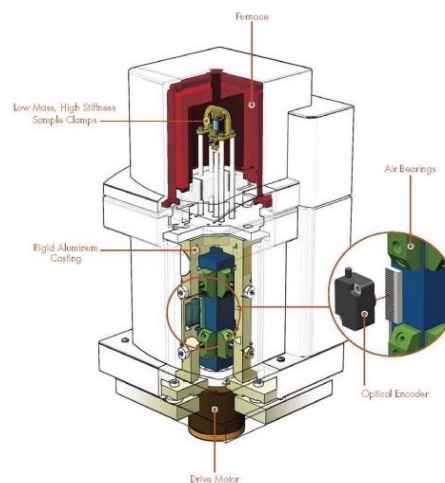
El equipo DMA Q-800 consta de diferentes partes. Por un lado, está equipado con un motor magnético que asegura un control preciso de la fuerza aplicada. Por otro lado, está compuesto por un sistema de desplazamiento del vástago central, que está propulsado por aire. De esta forma, se evita el contacto físico y genera un movimiento del vástago libre de cualquier fricción, de manera que, se consigue una

mayor sensibilidad, así como una mayor resolución en los resultados obtenidos, ya que hay menos probabilidad de que se genere cualquier rozamiento con el vástago. Además de ello, el componente encargado de medir la deformación de la muestra es un sensor óptico, que permite monitorizar en todo momento la deformación que se produce durante todo el proceso, a través del registro de la posición relativa de la muestra inicialmente y al final. Y, por último, la temperatura se controla mediante un termopar dispuesto próximo a la muestra en el interior de un horno.



**Figura 3.6:** Imagen del equipo DMA Q-800 de TA Instruments (Figura de elaboración propia).

En la Figura 3.7 se muestra esquemáticamente las distintas partes del equipo.



**Figura 3.7:** Esquema del interior del equipo DMA Q-800 de TA Instruments (Figura de elaboración propia).

El equipo DMA Q-800 de TA Instruments permite tener diferentes configuraciones de ensayos:

- Flexión en 3 puntos: para muestras rígidas con una longitud de hasta 100 mm.

- Dual cantiléver: para muestras rígidas de hasta 100 mm de longitud, pero recomendado para muestras que deforman fuertemente en flexión en 3 puntos (termoplásticos), ya que se evitan efectos de bamboleo.
- Tensión en films o fibras: requiere pretensión de la muestra para asegurar el contacto mínimo.
- Compresión: para muestras blandas y deformables.
- Cizalla: indicada para geles, adhesivos, y materiales de alta viscosidad.

Uno de los aspectos más importantes para poder utilizar el equipo DMA Q-800 de TA Instruments es el **calibrado**. El calibrado es un proceso que permite configurar e inicializar el software y el equipo para poder medir las muestras. Por ello, previa realización de las medidas se seleccionó en el software la opción de calibrado, realizándose el calibrado tanto de la muestra, como de la posición, así como de la electrónica, fuerza y dinámica del equipo.

En cuanto al calibrado de la electrónica, la fuerza y la dinámica del equipo, se realiza cuando pasa un cierto tiempo, ya que después de realizar muchos ensayos se puede llegar a desconfigurar en cierta manera alguno de estos aspectos. Para ello, se tienen una serie de placas de acero de las cuales la máquina conoce los módulos de almacenamiento, las dimensiones, así como todos los demás parámetros, que sirven para calibrar la electrónica, la fuerza y la dinámica del equipo. De esta manera, se van siguiendo una serie de pasos que requiere la máquina para calibrar todo el equipo. Por un lado, la electrónica del equipo se encarga de medir que error se va a cometer en la medida, por otro lado, la fuerza se refiere a la capacidad del equipo para aplicar una tensión y la dinámica del equipo que se refiere a comprobar que las tensiones aplicadas son las correctas.

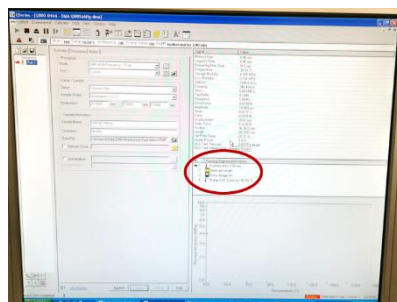
Tras haber calibrado la máquina, solo queda preparar la muestra para empezar a medir, colocar la muestra en el equipo y programar las acciones que se van a realizar en el ensayo. Para ello, se utiliza un espesímetro digital para la medida del espesor de la muestra y un pie de rey para la medida de la anchura de esta. Una vez se tienen estos dos valores, ancho y espesor, se introducen en el software y se coloca la muestra para poder empezar el ensayo. La longitud de la muestra la calcula la máquina directamente y se introduce de manera automática en el sistema, una vez colocada la muestra en el analizador. Tras preparar la muestra, esta se coloca en el equipo. Para ello, se debe de desatornillar la mordaza que sujeta el punto donde se debe colocar la muestra, y una vez hecho esto, se introduce la muestra y se vuelve a apretar con el destornillador para que quede sujeta con la mordaza del equipo. Cabe mencionar que, el destornillador utilizado para apretar las muestras ha sido un destornillador dinamométrico de torque ajustable como el que se observa en la Figura 3.8. Gracias a este destornillado de torque ajustable, se consigue ajustar la muestra a la mordaza del equipo con una fuerza siempre igual en todos los ensayos.



**Figura 3.8:** Proceso de atornillado de la muestra al equipo utilizando el destornillador dinamométrico de torque ajustable (Figura de elaboración propia).

Después de preparar la muestra y sujetarla al equipo, solo queda programar las etapas del ensayo del DMA (Figura 3.9), que se describen a continuación:

1. Isoterma de tres minutos: Para empezar con el primer paso, se debe esperar hasta que la temperatura llegue al valor deseado, que en el caso ideal sería de 20°C. Esta etapa es necesaria ya que la muestra es introducida en una cámara de dimensiones grandes, por lo que para que la muestra alcance la temperatura deseada tiene que pasar cierto tiempo. De manera que, una vez se tiene la temperatura deseada, esta se mantiene durante tres minutos en una isoterma.
2. Longitud medida: Una vez pasan los tres minutos de isoterma, se programa la medida de la longitud de la muestra. Para ello lo que se hace, es aplicar una pretensión a la muestra para conseguir que ésta esté totalmente tensada y así medir la longitud real de la muestra.
3. Almacenamiento de datos: Tras medir la longitud de la muestra, esta se introduce de manera automática en los parámetros del equipo.
4. Rampa de temperaturas: Durante el ensayo se realiza una rampa de temperaturas de 1°C por minuto hasta alcanzar los 180°C, partiendo de la temperatura ambiente de la muestra. Las medidas experimentales se realizaron a 1 Hz. Los resultados obtenidos durante la medición se obtienen en función de las frecuencias, que es la inversa del tiempo. Se realizaron dos barridos consecutivos de esta rampa de temperatura.



**Figura 3.9:** Programación de las etapas del ciclo de temperaturas y espesímetro.

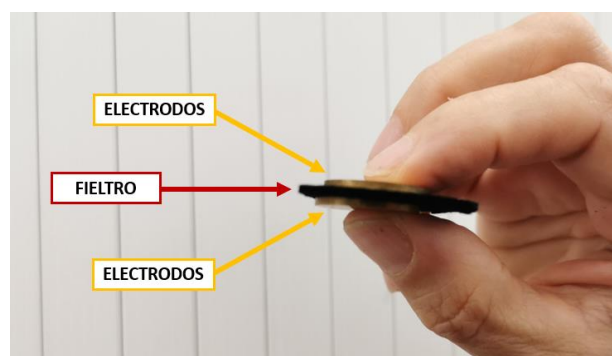
### 3.2.3. Espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS)

Las medidas de espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS) se realizaron con el equipo dieléctrico de banda ancha Novocontrol controlado mediante un software asociado denominado WinDeta. En la Figura 3.10 se muestra una imagen del equipo.



**Figura 3.10:** Imagen del espectrómetro dieléctrico conectado al Dewar de N<sub>2</sub> líquido (Figura de elaboración propia).

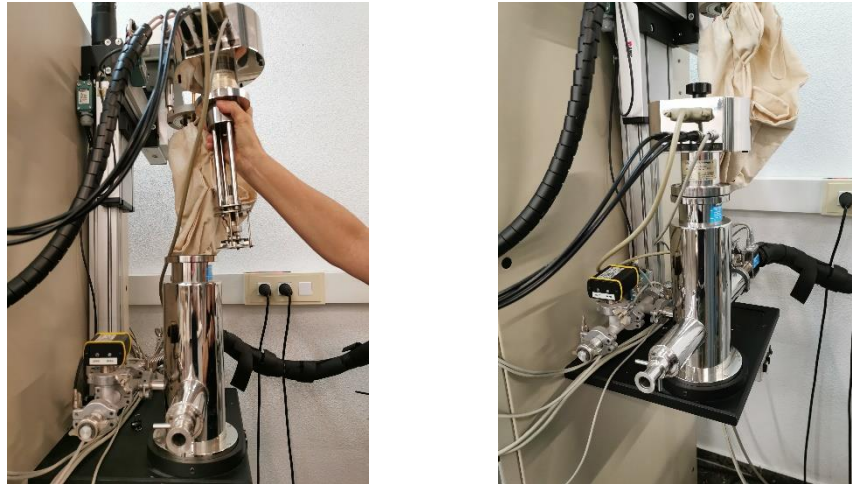
Como se puede observar, el equipo está formado por el espectrómetro dieléctrico que está conectado a una cámara que se muestra en la parte derecha de la imagen, en la cual se introduce la celda dieléctrica formada a su vez por los dos electrodos paralelos de cobre y recubiertos de una capa de oro, entre los cuales se coloca la muestra a analizar, como se muestra en la Figura 3.11.



**Figura 3.11:** Muestra de Fieltro entre los dos electrodos paralelos (Figura de elaboración propia).

La muestra entre los dos electrodos se coloca en el interior de la celda dieléctrica (Figura 3.12), y esta celda se introduce dentro de una cámara conectada a un Dewar de nitrógeno líquido. La celda empleada permite realizar medidas en un amplio intervalo de frecuencias comprendido entre  $10^{-2}$  a  $10^7$  Hz, por otra parte, es posible realizar medidas entre  $-150^{\circ}\text{C}$  hasta  $300^{\circ}\text{C}$ , siendo el control de la

temperatura de  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ . El software informático que utiliza el analizador dieléctrico es el WinBeta, este software permite la medida y monitorización en todo momento los valores de impedancia, permitividad, módulo de almacenamiento, conductividad, etc. en función tanto de la temperatura como de la frecuencia, el detalle de estos se recoge en el siguiente capítulo en el que se discuten los resultados.



**Figura 3.12:** Celda dieléctrica fuera de la cámara y dentro de la cámara conectada al equipo (Figura de elaboración propia).

Previamente a la realización de las medidas se realizó el calibrado de la celda empleada. Para ello se siguieron las instrucciones del programa del Novocontrol WinBeta. A continuación, se determinó el espesor de las muestras, introduciéndose esta información junto con el diámetro de la muestra, que coincide con el diámetro de los electrodos empleados, en el programa WinBeta. El voltaje aplicado a las muestras fue de 1V. Dicho voltaje se aplicó a 43 frecuencias ( $4.22 \cdot 10^6$ ,  $2.74 \cdot 10^6$ ,  $1.78 \cdot 10^6$ ,  $1.15 \cdot 10^6$ ,  $7.50 \cdot 10^5$ ,  $4.87 \cdot 10^5$ ,  $3.16 \cdot 10^5$ ,  $2.05 \cdot 10^5$ ,  $1.33 \cdot 10^5$ ,  $8.66 \cdot 10^4$ ,  $5.62 \cdot 10^4$ ,  $3.65 \cdot 10^4$ ,  $2.37 \cdot 10^4$ ,  $1.54 \cdot 10^4$ ,  $9.99 \cdot 10^3$ ,  $6.49 \cdot 10^3$ ,  $4.21 \cdot 10^3$ ,  $2.74 \cdot 10^3$ ,  $1.78 \cdot 10^3$ ,  $1.15 \cdot 10^3$ ,  $9.99 \cdot 10^2$ ,  $7.49 \cdot 10^2$ ,  $4.86 \cdot 10^2$ ,  $3.16 \cdot 10^2$ ,  $2.05 \cdot 10^2$ ,  $1.33 \cdot 10^2$ ,  $8.65 \cdot 10^1$ ,  $5.62 \cdot 10^1$ ,  $3.65 \cdot 10^1$ ,  $2.37 \cdot 10^1$ ,  $1.54 \cdot 10^1$ ,  $9.98 \cdot 10^0$ ,  $6.48 \cdot 10^0$ ,  $4.21 \cdot 10^0$ ,  $2.73 \cdot 10^0$ ,  $1.78 \cdot 10^0$ ,  $1.15 \cdot 10^0$ ,  $7.49 \cdot 10^{-1}$ ,  $4.86 \cdot 10^{-1}$ ,  $3.16 \cdot 10^{-1}$ ,  $2.05 \cdot 10^{-1}$ ,  $1.33 \cdot 10^{-1}$ ,  $8.64 \cdot 10^{-2}$ ,  $3.64 \cdot 10^{-2}$  Hz) para temperaturas comprendidas entre  $25^\circ\text{C}$  y  $100^\circ\text{C}$  con un paso de  $5^\circ\text{C}$ , terminando el barrido de temperaturas con una nueva medida a  $25^\circ\text{C}$ , con el propósito de por un lado bajar la temperatura a la temperatura inicial del siguiente ensayo, y por otro lado verificar que la muestra no ha experimentado ningún cambio físico que produzca una alteración en la respuesta dieléctrica de ésta.

Como se indica en el siguiente capítulo se realizaron diferentes barridos de temperatura y frecuencia con el propósito de determinar el comportamiento dieléctrico de las muestras analizadas.



## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo, se van a presentar los resultados experimentales obtenidos con las tres técnicas de caracterización térmicas empleadas: DSC, DMA y DRS.

### 4.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Los ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizaron utilizando un calorímetro de barrido diferencial TA-Instruments DSC Q-20 equipado con un sistema de enfriamiento. Los ensayos DSC se realizaron bajo atmosfera de  $N_2$  (flujo de  $N_2$  de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) para evitar la oxidación de las muestras.

El programa térmico empleado consistió en un primer ciclo de calentamiento a una velocidad de calentamiento de  $20 \text{ grados /min}$  hasta  $300^\circ\text{C}$  para borrar la historia térmica de la muestra. Tras este primer ciclo de calentamiento se realizó un ciclo de enfriamiento a una velocidad de enfriamiento de  $20 \text{ grados /min}$  hasta  $0^\circ\text{C}$  y por último se realizó un segundo ciclo de calentamiento a una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ grados /min}$  hasta  $270^\circ - 300^\circ\text{C}$ . Para el análisis se empleó el registro obtenido del ciclo de enfriamiento y del segundo ciclo de calentamiento.

Los termogramas DSC experimentales obtenidos para las cinco muestras analizadas se muestran en las figuras 4.1 a 4.5: fieltro (Figura 4.1), fieltro+MWCNT (Figura 4.2), fieltro+MWCNT+PEDOT:PF<sub>6</sub> (Figura 4.3), fieltro+ MWCNT+PEDOT:ClO<sub>4</sub> (Figura 4.4) y fieltro+MWCNT+PEDOT: BTFMSI (Figura 4.5). En ellas se muestran etiquetados los procesos térmicos característicos de las muestras.

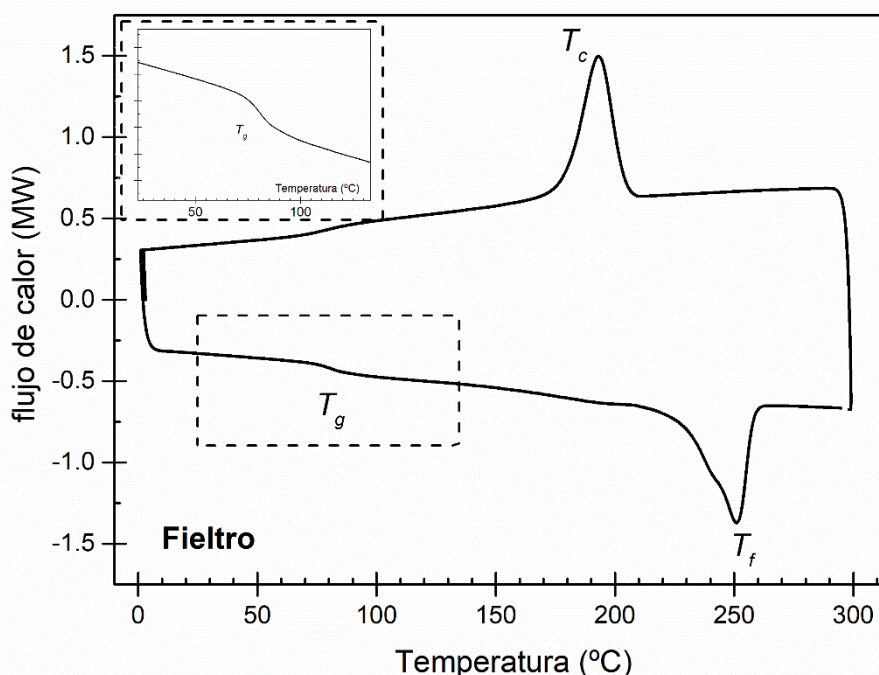


Figura 4.1: Termograma de la muestra de fieltro.



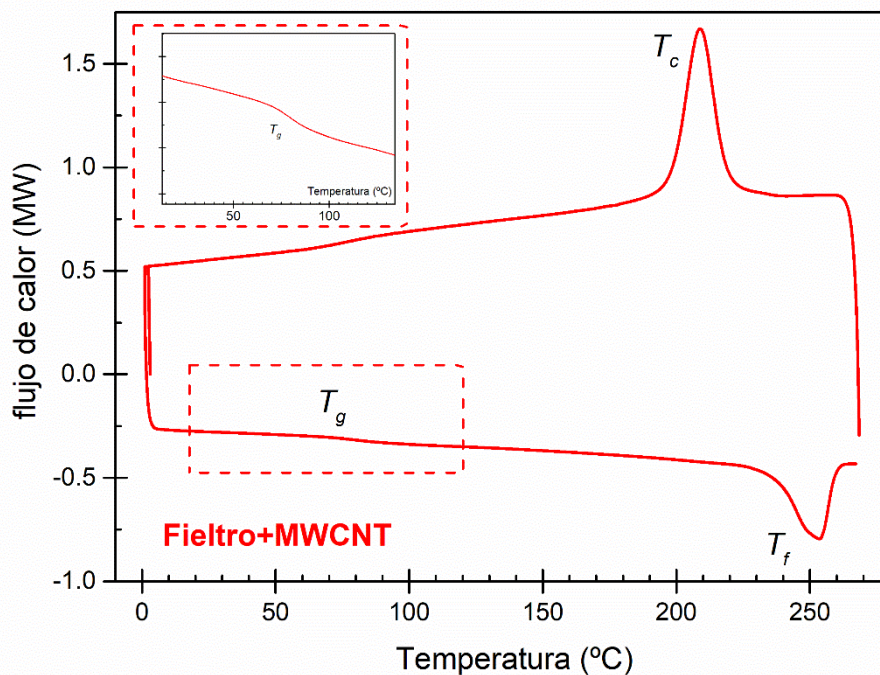


Figura 4.2: Termograma de la muestra de fieltro+MWCNT.

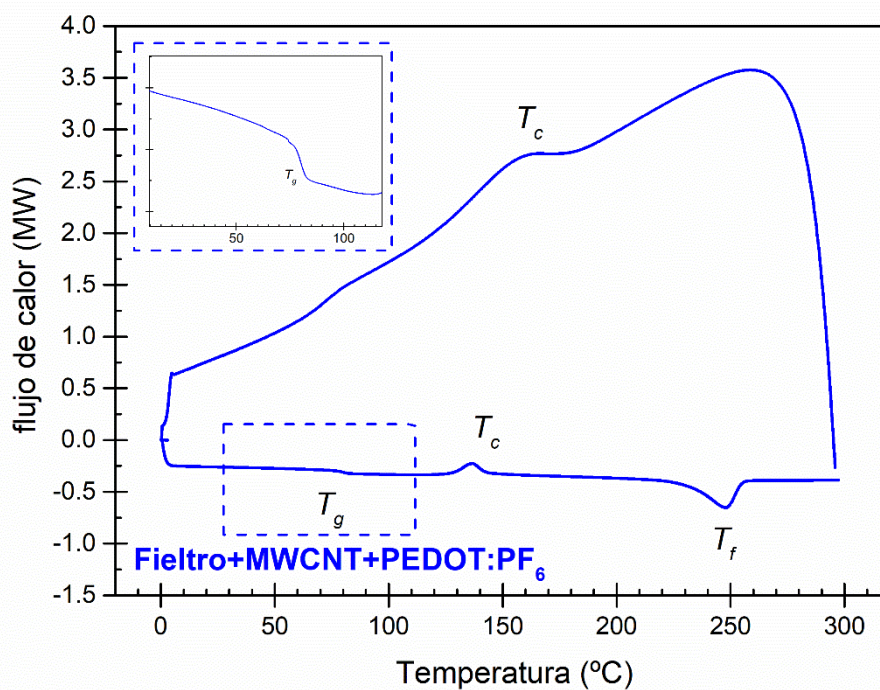


Figura 4.3: Termograma de la muestra de fieltro+MWCNT+PEDOT:PF<sub>6</sub>.

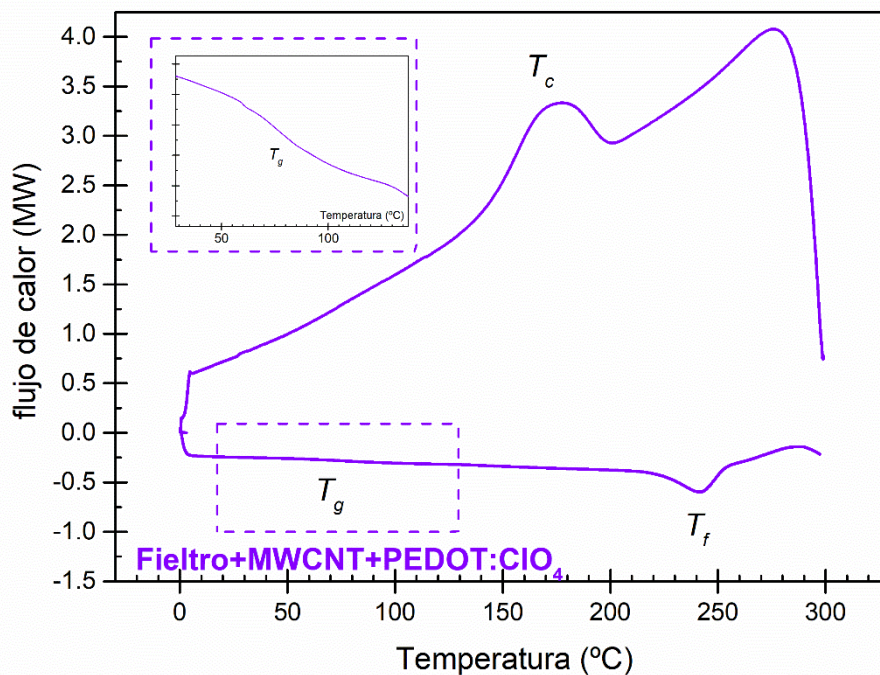


Figura 4.4: Termograma de la muestra de fieltro+MWCNT+PEDOT:ClO<sub>4</sub>.

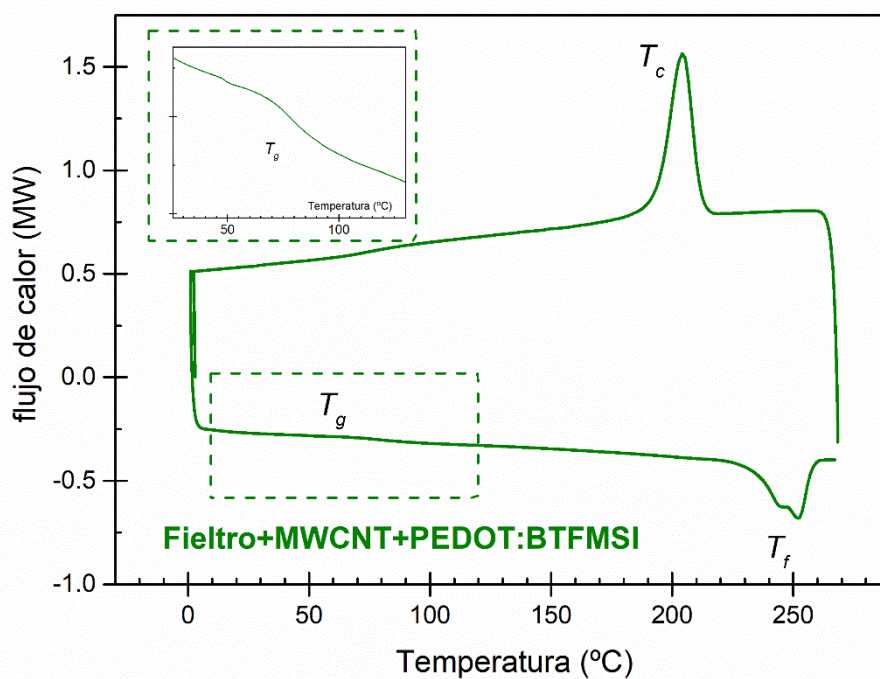


Figura 4.5: Termograma de la muestra de fieltro+MWCNT+PEDOT:BFMSI.

En todos los termogramas, de forma más o menos clara, se observa un proceso exotérmico de cristalización que tiene lugar en el ciclo de enfriamiento de las muestras, después de haber sido calentada la muestra hasta 300°C para eliminar la historia térmica, la posición del pico cambia de unas muestras a otras encontrándose en el intervalo de temperaturas de 240°C -255°C. En el segundo ciclo de calentamiento observamos alrededor de 75°C -80°C, un proceso endotérmico asociado con la transición vítrea del fieltro, asociado a la fracción de fase amorfa libre del mismo. A continuación se intuye un segundo proceso endotérmico asociado a una segunda  $T_g$  no muy definido por DSC. Como veremos posteriormente esta segunda  $T_g$ , si es visible por DMA y puede asociarse a la relajación vítrea de los segmentos de fase amorfa constreñidos entre fase cristalina, y por tanto con mayor restricción de movilidad, y dependiente de los diferentes entornos microestructurales de ahí la mayor amplitud.

A temperaturas mayores se observa un nuevo proceso endotérmico entre 240°C -255°C asociado con la fusión de la fase cristalina presente en las muestras. En la figura 4.3, termograma de la muestra fieltro+MWCNT+PEDOT:PF<sub>6</sub>, observamos un proceso exotérmico adicional en el segundo ciclo de calentamiento entre ambos procesos endotérmicos, transición vítrea y fusión, que asociamos con la cristalización de la muestra. Para esta muestra el proceso de cristalización visible en el ciclo de enfriamiento está menos definido, por lo que únicamente hemos caracterizado la temperatura a la que tiene lugar.

En la Tabla 4.1 se recogen los resultados obtenidos, del análisis de todos los procesos. Estos resultados fueron obtenidos a partir del software de TA-Instruments. Concretamente, a partir de la intersección de la línea base de la región vítrea con la tangente a la endoterma en el punto medio, se determinaron la  $T_g$  y el cambio de la capacidad calorífica ( $c_p$ ) del proceso en esta zona. Las temperaturas de fusión y cristalización, así como los cambios entálpicos asociados a cada proceso fueron obtenidos por integración de los respectivos picos.

**Tabla 4.1:** *Parámetros característicos obtenidas a partir de los ensayos DSC de las muestras fieltro, fieltro+MWCNT, fieltro+MWCNT+PEDOT:PF<sub>6</sub>, fieltro+ MWCNT+PEDOT:CIO<sub>4</sub> y fieltro+MWCNT+PEDOT: BTFMSI.*

muestra	$T_g(^{\circ}C)$	$\Delta C_p(J/gK)$	$T_f(^{\circ}C)$	$\Delta h_f(J/g)$	$T_c(^{\circ}C)$	$\Delta h_c(J/g)$
fieltro	80,49	0,01632	250,98	3,636	193,15	3,969
fieltro+MWCNT	79,78	0,01824	253,67	4,146	208,76	4,349
fieltro+MWCNT+PEDOT:PF <sub>6</sub>	79,99	0,02193	247,46	3,488	136,66	0,7290
					166,13	—
fieltro+ MWCNT+PEDOT:CIO <sub>4</sub>	75,30	0,02706	242,45	4,226	166,58	2,854
fieltro+MWCNT+PEDOT: BTFMSI	79,23	0,01564	252,14	2,912	204,12	3,656

$T_g(^{\circ}C)$ : temperatura de transición vítrea;  $\Delta C_p(J/gK)$ : cambio de capacidad calorífica asociado al proceso de transición vítrea;  $T_f(^{\circ}C)$ : temperatura de fusión;  $\Delta h_f(J/g)$ : entalpia de fusión;  $T_c(^{\circ}C)$ : temperatura de cristalización;  $\Delta h_c(J/g)$ : entalpia de cristalización.

De acuerdo con los resultados obtenidos, para el proceso de cristalización observamos valores ligeramente superiores a los del fieltro para la  $T_c$  de las muestras fieltro+MWCNT y fieltro+MWCNT+PEDOT: BTFMSI e inferiores para las muestras de fieltro+MWCNT+PEDOT:PF<sub>6</sub> y fieltro+MWCNT+PEDOT:ClO<sub>4</sub>.

En relación con la transición vítrea, observamos que la inclusión de MWCNT y de PEDOT:contraión viene acompañada de una reducción ligera de la temperatura de transición vítrea para fieltro+MWCNT, fieltro+MWCNT+PEDOT:PF<sub>6</sub> y fieltro+MWCNT+PEDOT: BTFMSI. Esta reducción de la  $T_g$  es de 5°C aproximadamente para la muestra de fieltro+MWCNT+PEDOT:ClO<sub>4</sub>.

Por último, en relación con el proceso de fusión, los valores de la temperatura asociada a este proceso se encuentran entorno a los 250°C para todas las muestras ensayadas a excepción de nuevo para la muestra de fieltro+MWCNT+PEDOT:ClO<sub>4</sub>, para la que se observa un descenso de 8°C con respecto a la  $T_f$  obtenida para el fieltro. Con respecto a las  $\Delta h_f$ , parámetro relacionado con el porcentaje de fase cristalina, observamos un valor similar al fieltro para la muestra de fieltro+MWCNT+PEDOT: BTFMSI, inferior para la muestra de fieltro+MWCNT+PEDOT:PF<sub>6</sub> y superior para las muestras fieltro+MWCNT y fieltro+MWCNT+PEDOT:ClO<sub>4</sub>. En la Figura 4.5 se observa como este proceso de fusión es más complejo para la muestra de fieltro+MWCNT+PEDOT: BTFMSI.

De los valores de la entalpía de fusión,  $\Delta h_f(J/g)$ , obtenidos midiendo el área bajo la curva de fusión en cada uno de los termogramas, podemos estimar la fracción cristalina ( $x_c$ ) de cada una de las muestras. Para ello comparamos los valores obtenidos con la entalpía de fusión cristalina para un material de fieltro de poliéster 100% cristalino. Para el cálculo, se ha utilizado un valor de  $\Delta h_{lit}(J/g)= 135 J/g$ , de acuerdo con la literatura (Clerc, 2006).

$$x_c = \left( \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{lit}} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

En la Tabla 4.2 se recogen los resultados del porcentaje de cristalinidad para todas las muestras analizadas.

**Tabla 4.2:** Porcentajes de fase cristalina para las muestras de fieltro, fieltro+MWCNT, fieltro+MWCNT+PEDOT:PF<sub>6</sub>, fieltro+ MWCNT+PEDOT:ClO<sub>4</sub> y fieltro+MWCNT+PEDOT: BTFMSI.

muestra	$T_f(^{\circ}C)$	$\Delta h_f(J/g)$	$x_c$ (%)
fieltro	250,98	3,636	2,693
fieltro+MWCNT	253,67	4,146	3,071
fieltro+MWCNT+PEDOT:PF <sub>6</sub>	247,46	3,488	2,584
fieltro+ MWCNT+PEDOT:ClO <sub>4</sub>	242,45	4,226	3,130
fieltro+MWCNT+PEDOT: BTFMSI	252,14	2,912	2,157

## 4.2. ANÁLISIS DINAMOMECÁNICO (DMA)

Las figuras 4.6 hasta Figura 4.10 se muestran los resultados experimentales, a la frecuencia de 1 Hz, del análisis dinamomecánico para las muestras ensayadas: fieltro (Figura 4.6), fieltro+MWCNT (Figura 4.7), fieltro+MWCNT+PEDOT:PF<sub>6</sub> (Figura 4.8), fieltro+ MWCNT+PEDOT:ClO<sub>4</sub> (figura 4.9) y fieltro+MWCNT+PEDOT: BTFMSI (Figura 4.10).

Para todas las muestras se observa una reducción del módulo de almacenamiento,  $E'$ , al aumentar la temperatura, observándose dos saltos, uno alrededor de 75°C y otro mayor, alrededor de 125°C, este último no visible con claridad en los termogramas de DSC . Esos saltos se ven reflejados en el módulo de pérdidas,  $E''$ , y en  $\tan \delta$  por dos procesos de relajación. El primero de ellos corresponde a la fracción de fase amorfa de las fibras de poliéster que constituyen el fieltro, siendo el segundo de ellos asociado a los fragmentos de fase amorfa alojados entre la fase cristalina intra-fibrillas de las fibras de poliéster. La movilidad de estas porciones de fase amorfa está restringida al estar alojada entre porciones de fase cristalina, obteniéndose de acuerdo con la porción de fase cristalina presente valores para el salto en  $\tan \delta$  entre 120 y 175 °C, de acuerdo con la literatura. Este valor en nuestro caso, para valores de fracciones cristalinas inferiores en todos los casos al 5%, se sitúa próximo a 125 °C, siendo esperable su aumento conforme la fracción de fase cristalina aumenta, debido a la formación de interacciones moleculares más fuertes.

Del mismo modo, los porcentajes de fase cristalina presente y las relajaciones observadas, están en consonancia con diversos estudios que indican que, cuando la fracción de fase cristalina presente es pequeña, pueden observarse dos fases amorfas con diferente movilidad conformacional y consecuentemente, con dos procesos de transición vítrea distintos (J.C. Viana, N.M. Alves, J.F. Mano, 2004). Estos dos procesos corresponden a la presencia de dos fases amorfas de diferente naturaleza, con una movilidad de los segmentos de cadena muy diferente. Por una parte, fase amorfa libre con mayor movilidad, y, por otra parte, fase amorfa constreñida entre la fase cristalina, con menor movilidad (J. Zhao et al, 2001; W. Dong et al, 2002 ).

Esto es debido a que la movilidad conformacional de las cadenas de polímero en la fase amorfa de un polímero semi-cristalino como es el poliéster (PET) está restringida en la proximidad de los bloques cristalinos. Como consecuencia, la  $T_g$  depende de la fracción cristalina presente y de la microestructura.

En orden a poder comparar los procesos observados en las figuras de 4.11 a 4.13 se han representado la dependencia con la temperatura para la frecuencia de 1 Hz de  $E'$ ,  $E''$ , y  $\tan \delta$ , respectivamente.

De acuerdo con los resultados, la inclusión de MWCNT en la muestra de fieltro se traduce en un aumento significativo del módulo  $E'$ . La inclusión de los sistemas PEDOT:contraión produce en todos los casos una disminución del módulo de almacenamiento,  $E'$ , alcanzándose valores similares a los de la muestra de fieltro para el MWCNT+PEDOT:ClO<sub>4</sub>. Este salto está peor definido en el caso de la muestra de fieltro+MWCNT+PEDOT: BTFMSI. En la figura 4.14 se ha representado el valor del módulo antes y después de la primera caída, que de acuerdo con los resultados experimentales de DSC podemos asociar con la temperatura de transición vítrea del fieltro.

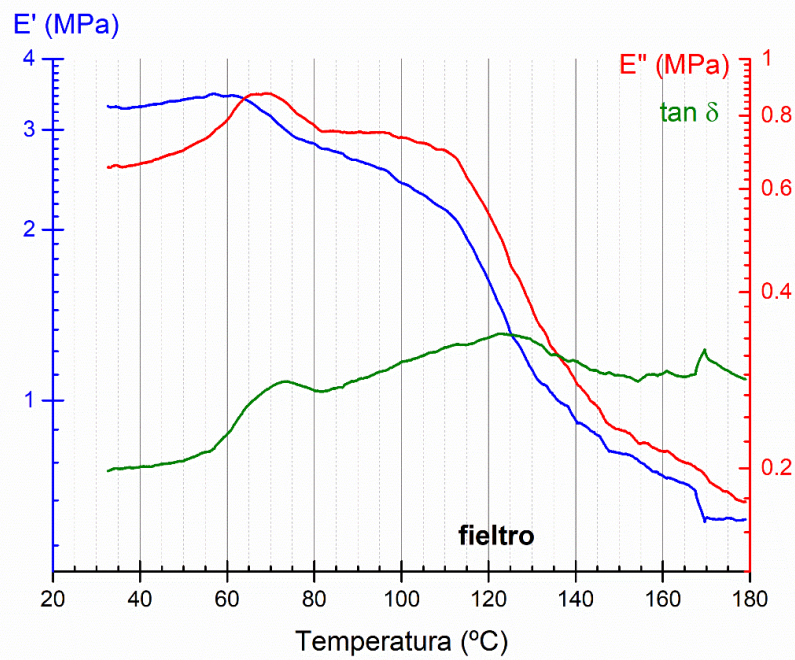


Figura 4.6: Dependencia con la temperatura del módulo de almacenamiento ( $E'$ ), del módulo de pérdidas ( $E''$ ) y de  $\tan \delta$  para la muestra de fieltro.

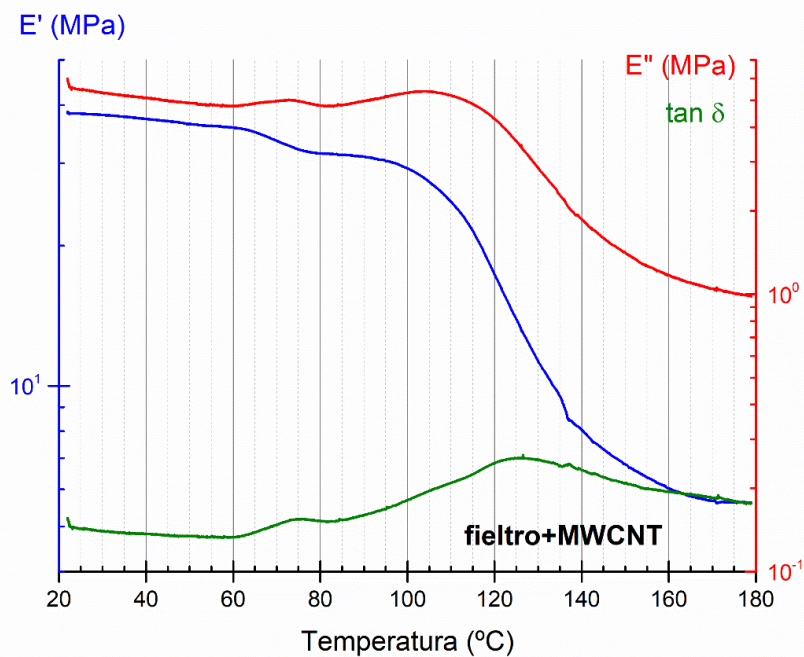


Figura 4.7: Dependencia con la temperatura del módulo de almacenamiento ( $E'$ ), del módulo de pérdidas ( $E''$ ) y de  $\tan \delta$  para la muestra de fieltro+MWCNT.

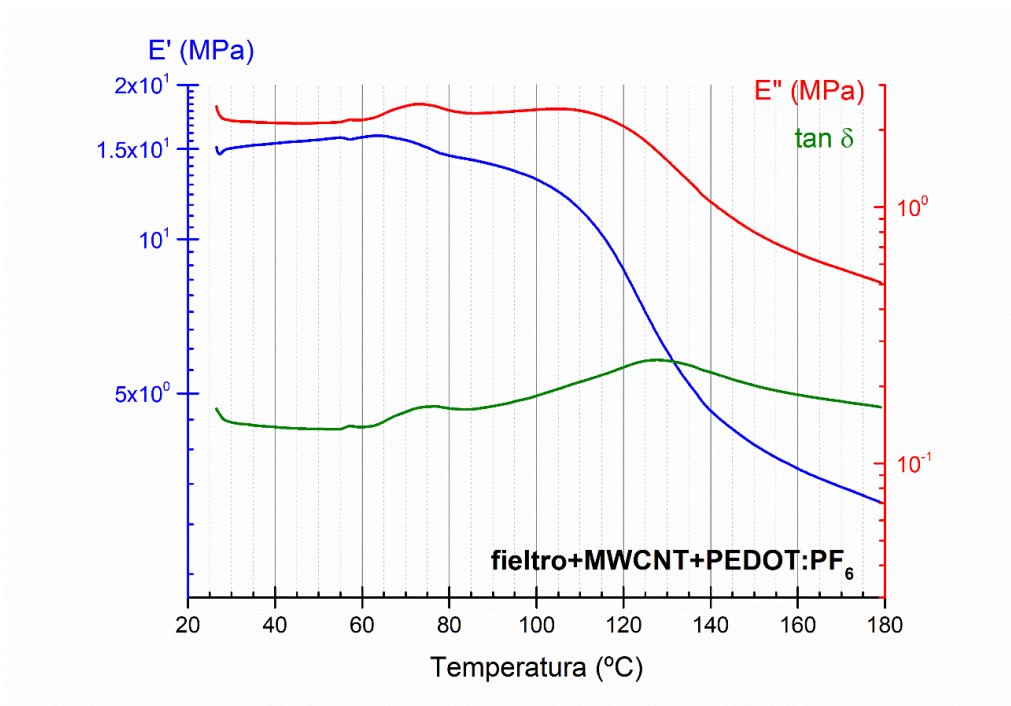


Figura 4.8: Dependencia con la temperatura del módulo de almacenamiento ( $E'$ ), del módulo de pérdidas ( $E''$ ) y de  $\tan \delta$  para la muestra de fieltro+MWCNT+PEDOT:PF<sub>6</sub>.

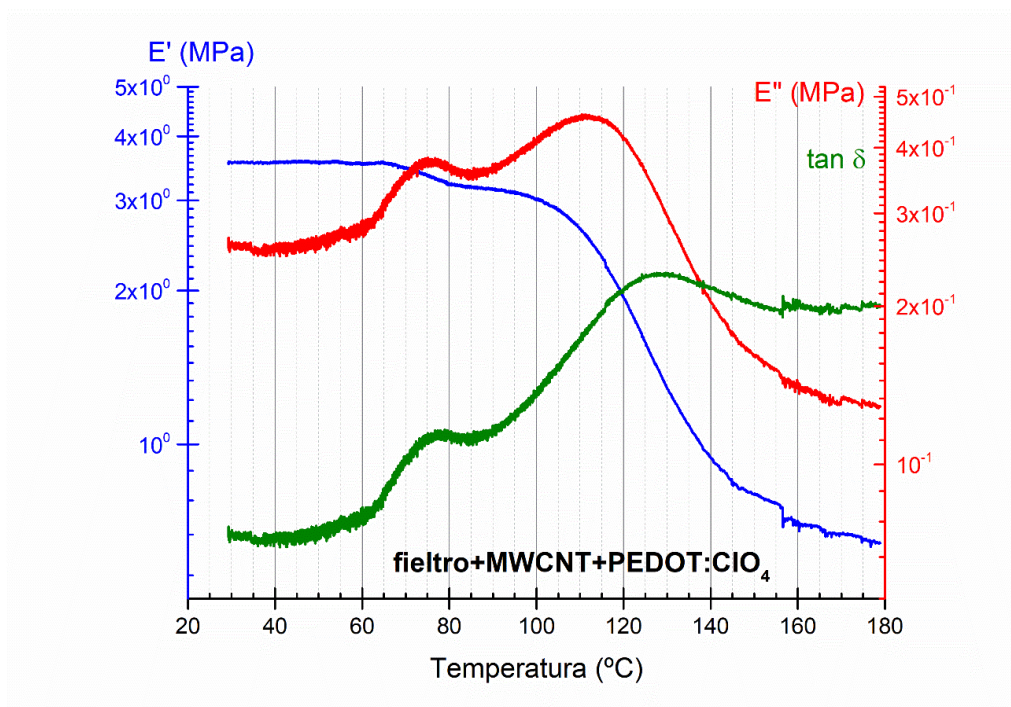


Figura 4.9: Dependencia con la temperatura del módulo de almacenamiento ( $E'$ ), del módulo de pérdidas ( $E''$ ) y de  $\tan \delta$  para la muestra de fieltro+MWCNT+PEDOT:ClO<sub>4</sub>.

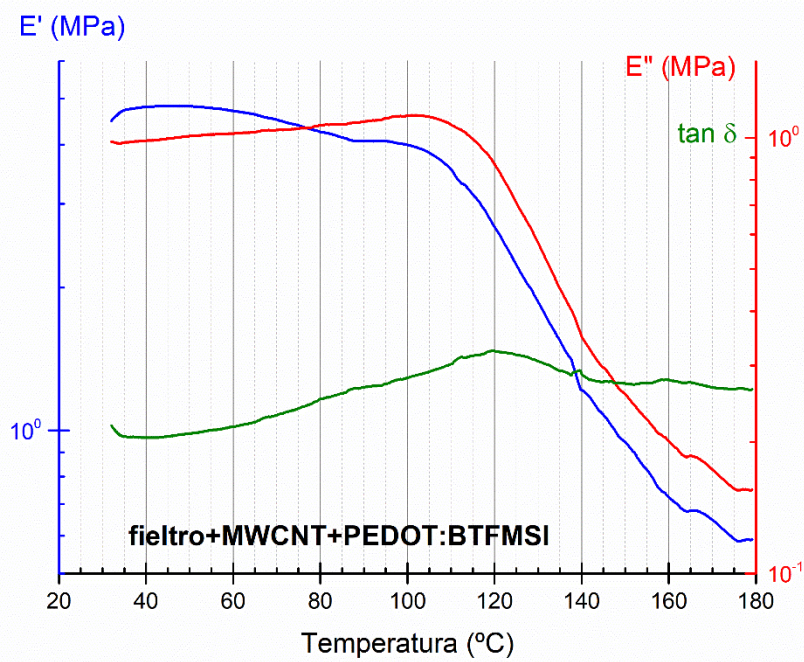


Figura 4.10: Dependencia con la temperatura del módulo de almacenamiento ( $E'$ ), del módulo de pérdidas ( $E''$ ) y de  $\tan \delta$  para la muestra de fieltro+MWCNT+PEDOT:BTfMSI.

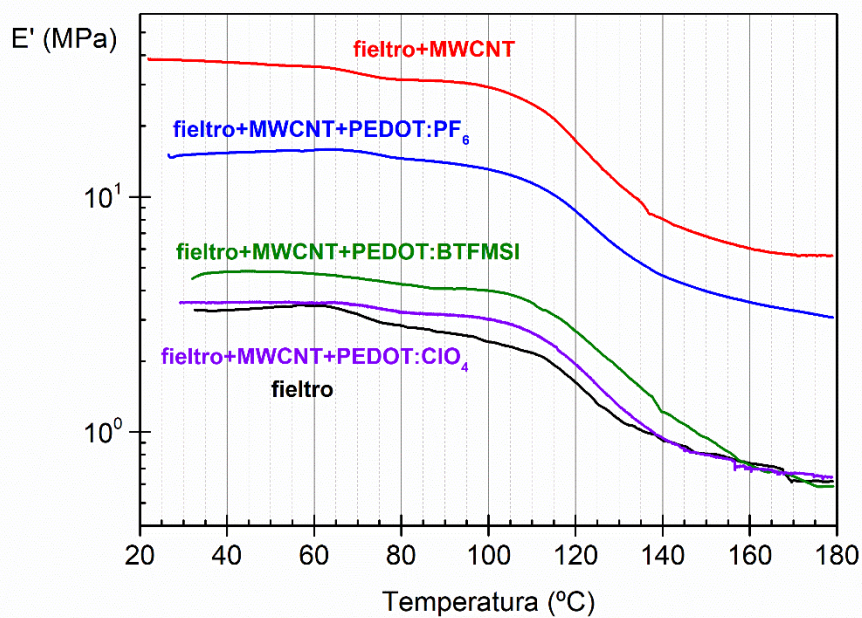


Figura 4.11: Dependencia con la temperatura del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) para las cinco muestras.



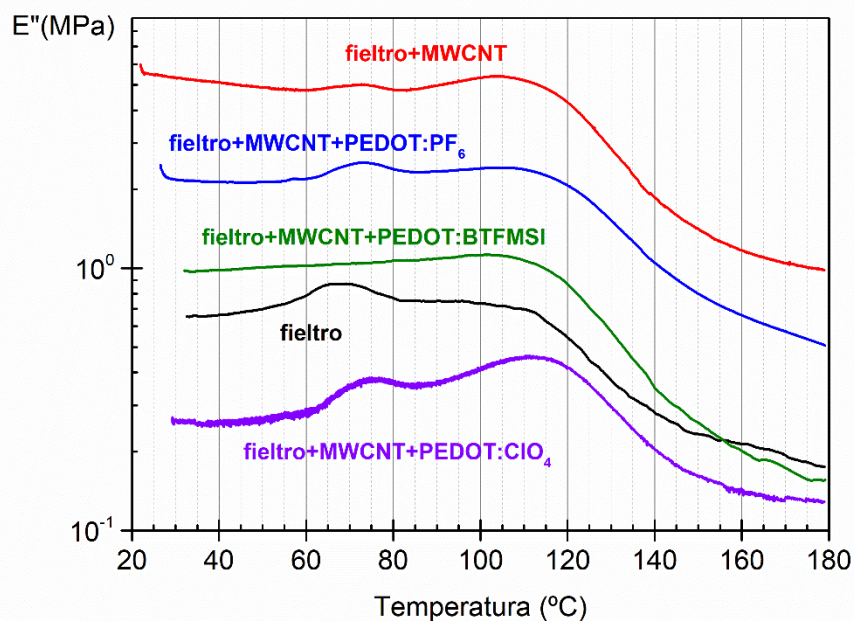


Figura 4.12: Dependencia con la temperatura del módulo de pérdidas ( $E''$ ) para las cinco muestras.

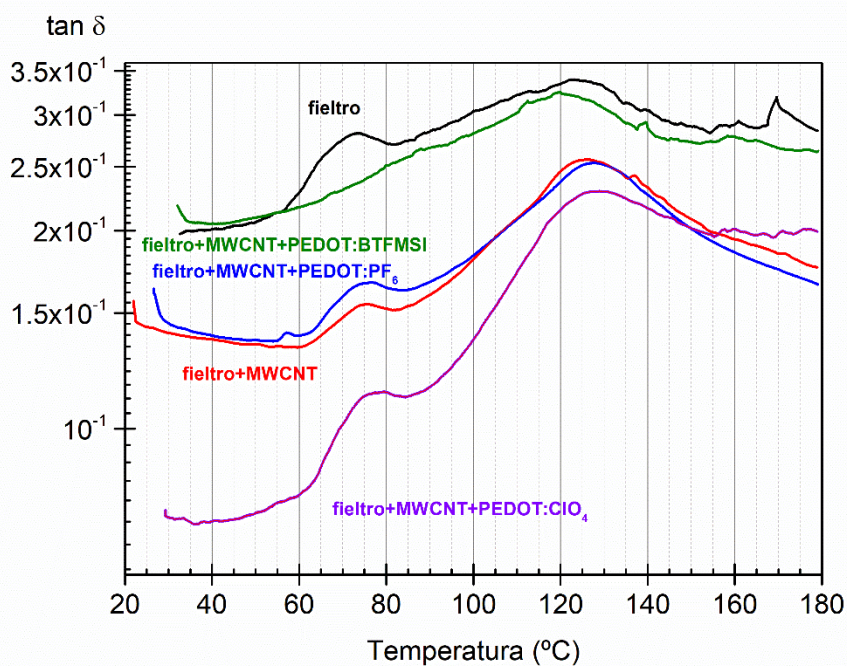


Figura 4.13: Dependencia con la temperatura de  $\tan \delta$  para las cinco muestras.

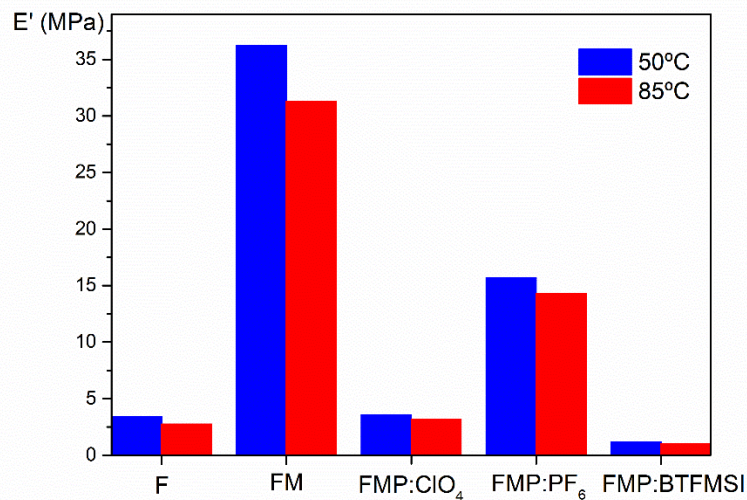


Figura 4.14: Módulo de almacenamiento ( $E'$ ) para las cinco muestras a las temperaturas de 50° y 85°C.

### 4.3. ESPECTROSCOPIA DE RELAJACIÓN DIELECTRICA (DRS)

En este apartado se van a mostrar y discutir, así como analizar los resultados obtenidos tras la realización de las medidas de espectroscopia de relajación térmica (DRS), centrándose en el análisis principalmente del valor de la conductividad de entre todas las constantes dieléctricas posibles, por ser la constante dieléctrica de mayor interés por la aplicación que se le va a dar a las muestras.

#### 4.1.1 Análisis de los resultados de conductividad en función de la frecuencia

La primera muestra analizada, ya que representa el soporte del resto fue la muestra de fieltro. En primer lugar, lo que se ha realizado ha sido un estudio de la conductividad  $\sigma_{ac}$  (S/cm) frente a la frecuencia  $f$  (Hz). La Figura 4.15 muestra la dependencia de la conductividad con la frecuencia para temperaturas entre 50°C y 150°C. Todas las isothermas presentan un mismo patrón, valores de conductividad sin apreciables cambios a bajas frecuencia y un aumento de la conductividad al aumentar la frecuencia. En esta figura observamos cómo la conductividad en la zona de bajas frecuencias aumenta con la temperatura hasta 120°C, reduciéndose superada esta temperatura. Una visión más clara de este efecto se recoge en la Figura 4.16, donde se representa el valor de la conductividad en función de la temperatura a la frecuencia de 1Hz, frecuencia en la que ya se ha llegado al valor plateau.

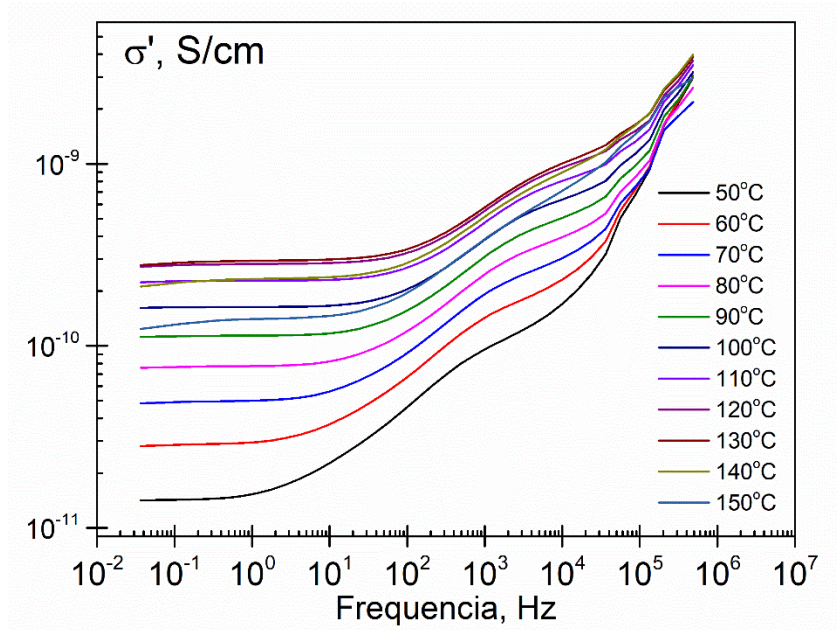


Figura 4.15: Dependencia con la frecuencia de la conductividad dieléctrica para la muestra de FIELTRO a las temperaturas entre 50°C y 150°C.

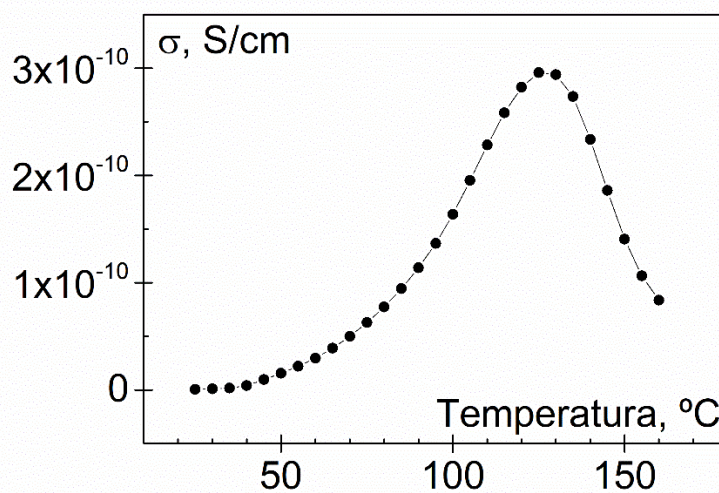


Figura 4.16: Dependencia con la temperatura de la conductividad a la frecuencia de 1 Hz para la muestra de fieltro.

Teniendo en cuenta que superados los 120°C, el soporte de fieltro experimenta cambios en su microestructura que provocan reducciones en los valores de conductividad, y considerando que en la aplicación de estas muestras no se espera la superación de esta temperatura se optó por realizar medidas para el resto de las muestras hasta 100°C.

De acuerdo con ello, se ha realizado un estudio de la conductividad  $\sigma_{ac}$  (S/cm) frente a la frecuencia  $f$  (Hz) para ver si existe una dependencia entre estas dos variables temperaturas comprendidas entre temperatura ambiente y 100°C. En la Figura 4.17 se ha representado la conductividad ac,  $\sigma_{ac} = \sigma'$ , para las cinco muestras ensayadas a tres diferentes temperaturas a 25°C, a 50°C y a 75°C. Como se puede observar, en color negro se representan los valores correspondientes a la muestra de fieltro, en color

rojo se muestra los valores de conductividad del fieltro con los nanotubos ya adheridos (fieltro+MWCNT). Por otro lado, en la parte superior de las tres figuras, se observa en orden ascendente, los valores de conductividad del Fieltro+MWCNT+PEDOT:ClO<sub>4</sub> que están representados de color verde, los valores del Fieltro+MWCNT+PEDOT:PF<sub>6</sub> en color violeta y, finalmente, los valores del Fieltro+MWCNT+PEDOT:BTfMSI que se representan de color azul.

De los resultados obtenidos se deriva que para estas tres temperaturas la conductividad de la muestra de fieltro depende tanto de la temperatura como de la frecuencia, observándose un aumento de ésta tanto al aumentar la temperatura como la frecuencia. Sin embargo, para las otras cuatro muestras, para las tres isothermas representadas, se observa un valor constante para la conductividad en todo el rango de frecuencias experimental. Pudiéndose identificar ese plateau con el valor de la conductividad dc,  $\sigma_{dc}$ . Los valores de la  $\sigma_{dc}$  para las cinco muestras siguen el siguiente orden: fieltro < fieltro+MWCNT < fieltro+MWCNT+PEDOT:ClO<sub>4</sub> < fieltro+MWCNT+PEDOT:PF<sub>6</sub> < fieltro+MWCNT+PEDOT: BTfMSI. Los valores de conductividad más bajos se dan en el fieltro puro, es decir, cuando el fieltro está sin recubrir por nada. Cuando al fieltro se le añaden los nanotubos (MWCNT), los valores de conductividad se incrementan notablemente. Esto concuerda perfectamente con la teoría explicada en apartados anteriores, ya que los nanotubos cuando se adhieren al fieltro aumentan las propiedades eléctricas de este, entre ellas la conductividad. Por otro lado, cuando a la muestra del fieltro con MWCNT se le adhieren el PEDOT con los diferentes contraiones, ya sea el ClO<sub>4</sub>, el PF<sub>6</sub> o el BTfMSI, los valores de conductividad aumentan significativamente, especialmente para las muestras de fieltro+MWCNT+PEDOT:PF<sub>6</sub> y fieltro+MWCNT+PEDOT: BTfMSI.

De acuerdo con estos resultados experimentales, en términos de la conductividad dieléctrica la muestra más idónea para el uso que se pretende dar a ésta es la correspondiente a la siguiente formulación: fieltro+MWCNT+PEDOT: BTfMSI.

En la Tabla 4.2 se muestran los valores de conductividad dc y la resistencia (su inversa), evaluados extrapolando al eje de ordenadas el plateau de la  $\sigma_{ac}$  (1 Hz).

**Tabla 4.2:** Valores de conductividad dc a 25°C, 50°C y 75 medidos a 1Hz.

Muestra a 25°C	$\sigma$ [S/cm]	Rspec. [Ohms cm]
FIELTRO	$6,8714 \cdot 10^{-13}$	$1,4553 \cdot 10^{12}$
FIELTRO+MWCNT	$8,2385 \cdot 10^{-7}$	$1,2138 \cdot 10^6$
Fieltro+MWCNT+PEDOT:ClO <sub>4</sub>	$4,3024 \cdot 10^{-3}$	$2,3243 \cdot 10^2$
FIELTRO+MWCNT+PEDOT:PF <sub>6</sub>	$2,4313 \cdot 10^{-1}$	$4,1131 \cdot 10^0$
FIELTRO+MWCNT+PEDOT:BTfMSI	$6,4476 \cdot 10^{-1}$	$1,5510 \cdot 10^0$

muestra a 50°C	$\sigma$ [S/cm]	Rspec. [Ohms cm]
FIELTRO	$2,3347 \cdot 10^{-11}$	$4,2832 \cdot 10^{10}$
FIELTRO+MWCNT	$9,1966 \cdot 10^{-7}$	$1,0874 \cdot 10^6$
Fieltro+MWCNT+PEDOT:ClO <sub>4</sub>	$4,3714 \cdot 10^{-3}$	$2,2876 \cdot 10^2$
FIELTRO+MWCNT+PEDOT:PF <sub>6</sub>	$3,1838 \cdot 10^{-1}$	$3,1409 \cdot 10^0$
FIELTRO+MWCNT+PEDOT:BTfMSI	$6,8881 \cdot 10^{-1}$	$1,4518 \cdot 10^0$

<b>muestra a 100°C</b>	<b><math>\sigma</math> [S/cm]</b>	<b>Rspec. [Ohms cm]</b>
FIELTRO	$1,0412 \cdot 10^{-10}$	$9,6042 \cdot 10^9$
FIELTRO+MWCNT	$1,0794 \cdot 10^{-6}$	$9,2641 \cdot 10^5$
Fieltro+MWCNT+PEDOT:ClO <sub>4</sub>	$4,6916 \cdot 10^{-3}$	$2,1315 \cdot 10^2$
FIELTRO+MWCNT+PEDOT:PF <sub>6</sub>	$3,4121 \cdot 10^{-1}$	$2,9307 \cdot 10^0$
FIELTRO+MWCNT+PEDOT:BTfMSI	$7,6804 \cdot 10^{-1}$	$1,3020 \cdot 10^0$

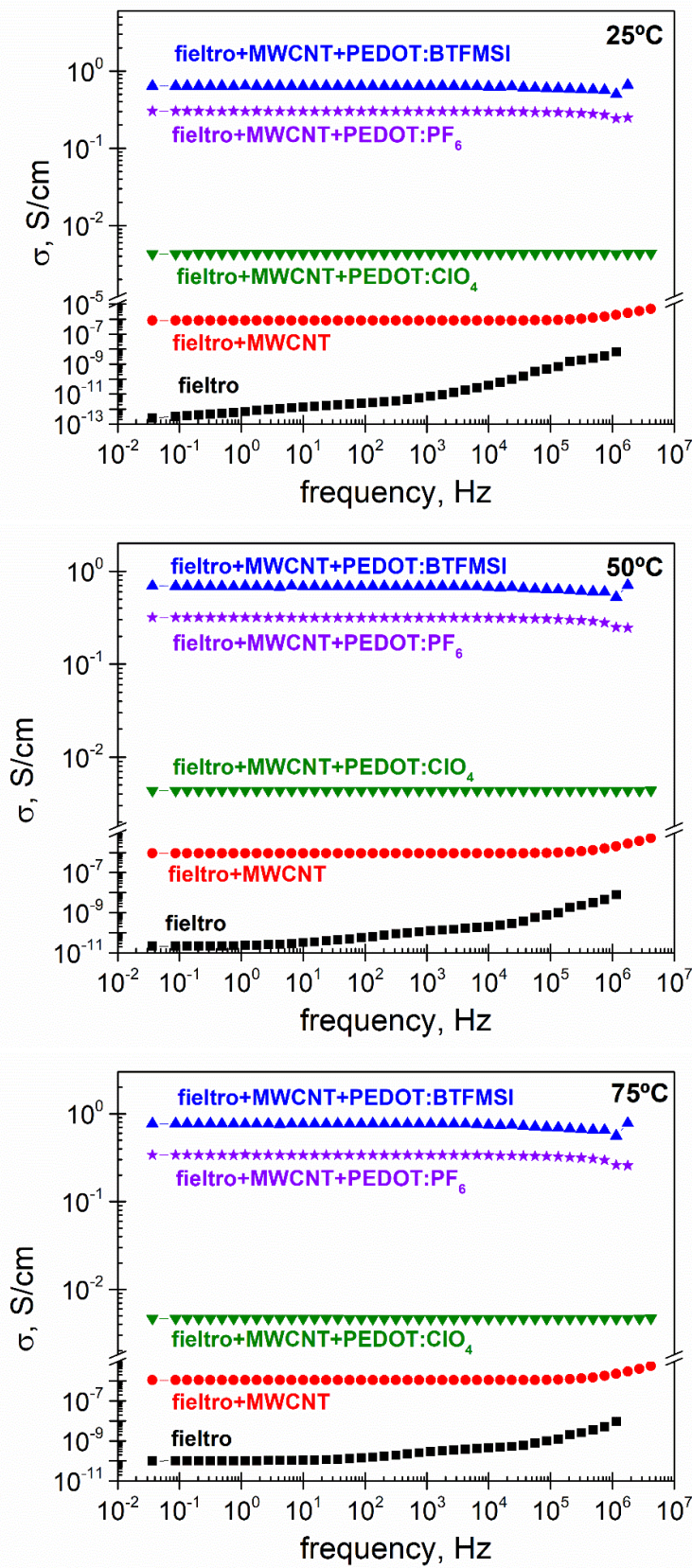


Figura 4.17: Dependencia con la frecuencia de la conductividad a 25°C, 50°C y a 75°C.

#### 4.1.2 Análisis de los resultados de conductividad en función de la temperatura

En la Figura 4.18 se muestra la dependencia con la temperatura de la conductividad para las cinco muestras. Se observa que la muestra con menor conductividad en todo el intervalo de temperaturas es la del fieltro. Valores significativamente superiores se obtiene para la muestra de fieltro con MWCNT, observándose de nuevo un aumento significativo de conductividad al incluir el PEDOT con los diferentes contraiones (eje de ordenadas de la derecha).

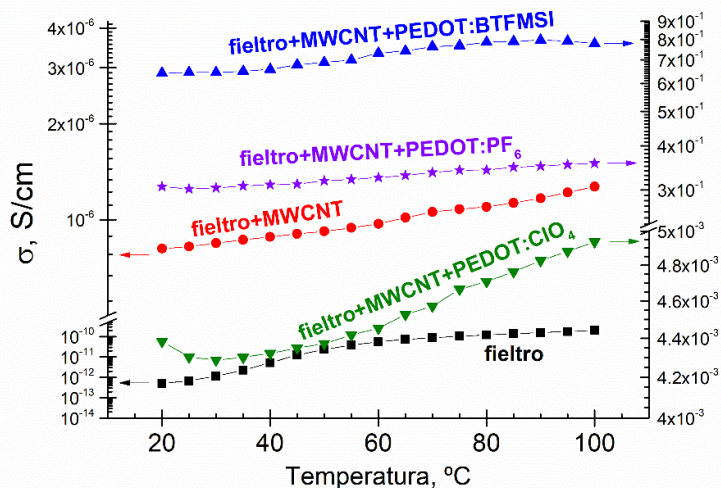


Figura 4.18: Dependencia con la temperatura de la conductividad.

Tal como se ha indicado previamente, en términos de la conductividad, la muestra más idónea es la correspondiente a la siguiente formulación: fieltro+MWCNT+PEDOT: BTfMSI. Sin embargo, es necesario asegurar que dichos valores de conductividad son estables con la temperatura y con el tiempo al que son sometidas a altas temperaturas. Para tener un mejor detalle de la dependencia de la conductividad con la temperatura para las muestras de fieltro+MWCNT+PEDOT:contraión se ha representado en la Figura 4.19 únicamente los resultados obtenidos para estas tres muestras.

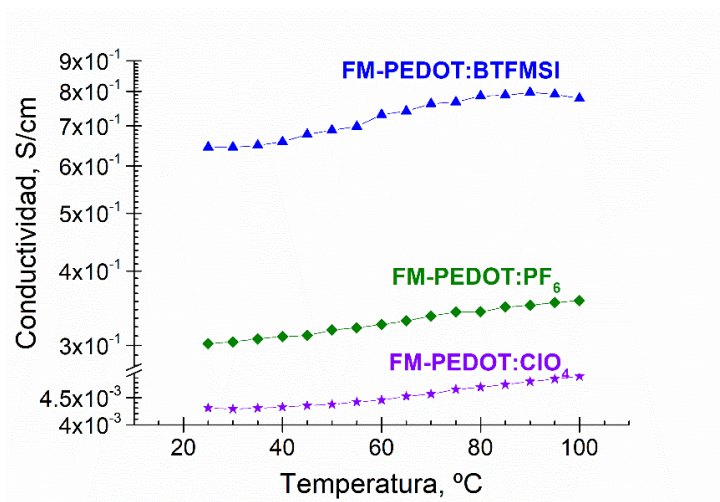


Figura 4.19: Zoom de la Figura 4.18 para los tres films con nanotubos y PEDOT.

Esta figura evidencia que mientras la conductividad para las muestras de fieltro+MWCNT+PEDOT:ClO<sub>4</sub> y fieltro+MWCNT+PEDOT:PF<sub>6</sub> aumenta en el intervalo de temperaturas comprendido entre 20°C y 100°C, para la muestra de fieltro+MWCNT+PEDOT: BTFMSI, la conductividad aumenta entre 20°C y 90°C, experimentando una reducción en su valor una vez superados los 90°C. Por tanto, en términos de estabilidad la muestra idónea sería la correspondiente a la siguiente formulación: fieltro+MWCNT+PEDOT:PF<sub>6</sub>, ya que la conductividad no experimenta reducción en el intervalo de temperaturas analizado.

Debido a este fenómeno ocurrido en la muestra con el contraión BTFMSI, se deriva que para aquellas aplicaciones en las que no se vaya a superar los 90°C la mejor opción es emplear la muestra con el contraión BRFMSI. Pero, si en la aplicación en la que se va a emplear los sensores se supera la temperatura de 90°C hasta alcanzar los 100°C, se recomienda tras analizarlo con detalle, emplear el contraión PF<sub>6</sub> ya que, a pesar de tener valores de conductividad ligeramente más bajos, es más estable a temperaturas por encima de esos 90°C. Por ello, en la introducción del TFG se ha incluido un apartado de aplicaciones se han comentado varias de ellas señalándose las diferentes temperaturas de cada aplicación.

Con objeto de realizar un análisis del efecto, en las propiedades dieléctricas de las muestras, del ciclo térmico al que se somete la muestra se analizó si la conductividad de la muestra a 25°C era la misma antes y después de haber realizado un ciclo de calentamiento hasta 100°C. Se observaron cambios en los valores de conductividad, concretamente se observó un aumento de dichos valores cuando las muestras habían sometidas a un calentamiento hasta 100°C. Por esta razón, se decidió realizar un análisis del efecto de ciclos de calentamiento sucesivos, cuyos resultados se recogen en el siguiente apartado.

#### **4.1.3 Análisis de los ciclos de temperatura**

Realizamos ciclos para analizar si ocurre algo en el orden de los componentes de las muestras al aplicar el campo y aumentar la temperatura mantenida en el tiempo (cada barrido de frecuencias, para las frecuencias programadas, supone que cada medida de temperatura se mantiene aproximadamente durante 3 minutos).

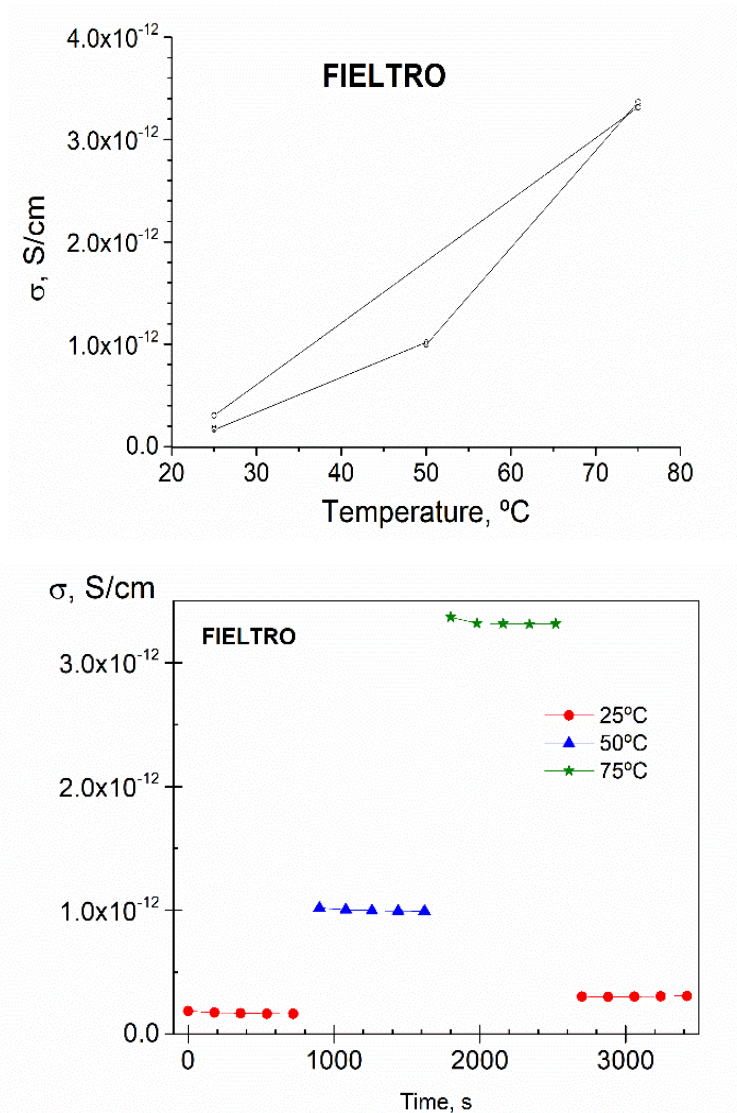
Concretamente, para analizar este efecto térmico sobre los valores de la conductividad de las muestras se realizó un ciclo térmico sobre las muestras que consistió en realizar 5 medidas en todo el intervalo de frecuencias a 25°C, seguida de cinco medidas a 50°C, 5 medidas a 75°C, y finalmente el ciclo se termina cuando se vuelve a realizar otras 5 medidas a 25°C.

Del análisis de los resultados experimentales obtenidos para estos ciclos térmicos se deriva que tras realizar las últimas 5 mediciones a 75°C y volver a bajar a 25°C, los valores de conductividad no vuelven a los valores iniciales con los que se había empezado el experimento a 25°C, sino que los valores de conductividad aumentan después del ciclo térmico, aunque ese incremento no fue igual para todas las muestras, como se detalla a continuación.

En la Figura 4.20 se adjuntan los resultados obtenidos para la conductividad de la muestra de fieltro sin nanotubos. Para esta muestra se observa el aumento de conductividad con la temperatura descrito en los apartados anteriores y un ligero aumento de la conductividad de la muestra a 25°C después de haber sido sometida al ciclo térmico descrito. En esta misma figura se ha representado la variación de

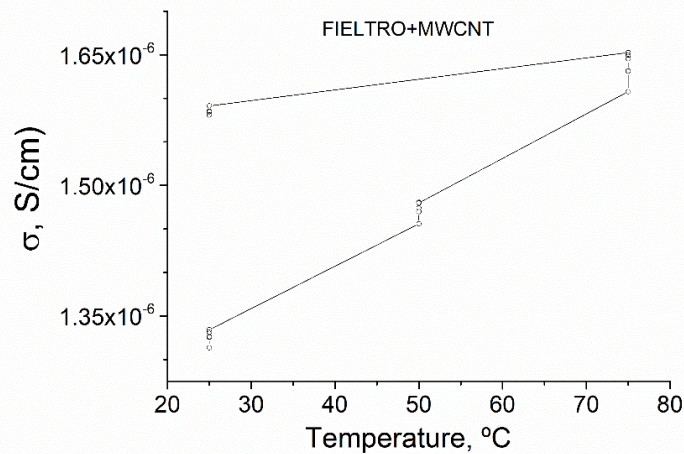


la conductividad con el tiempo del ciclo térmico, observándose que los valores de conductividad no varían significativamente para las cinco medidas realizadas para cada una de las tres temperaturas elegidas, pero el valor al volver a bajar a la temperatura de 25°C es ligeramente superior al obtenido inicialmente.



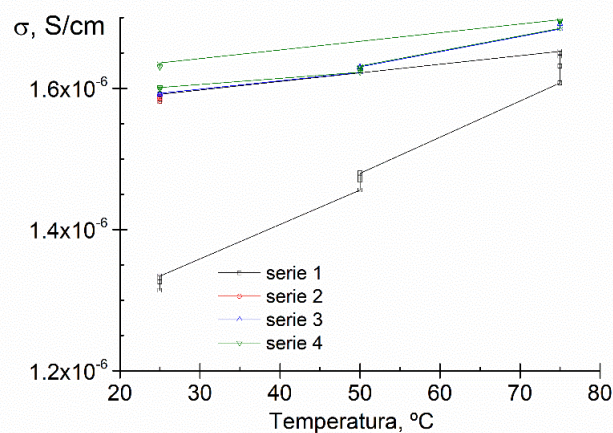
**Figura 4.20:** Dependencia con la temperatura y tiempo bajo un campo de 1V de los valores de la conductividad para la muestra FIELTRO (1 Hz).

A este mismo ciclo térmico se sometió la muestra de fieltro+MWCNT obteniéndose los resultados recogidos en la Figura 4.21.

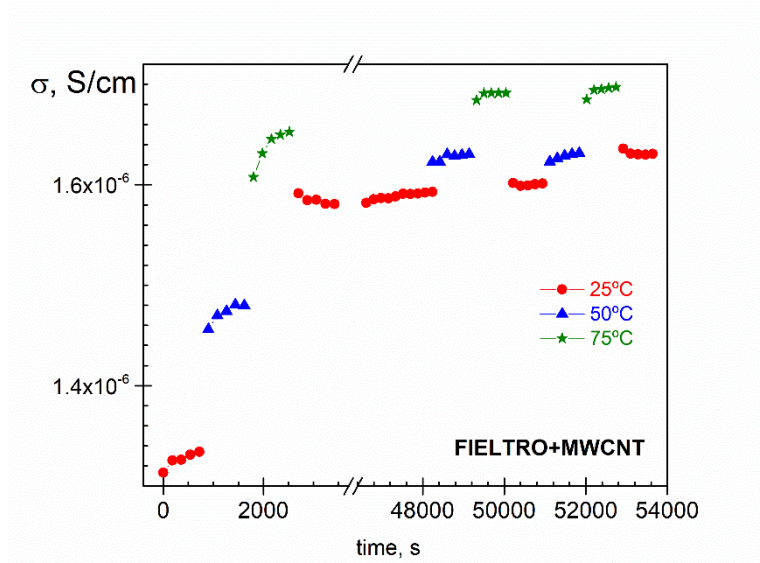


**Figura 4.21:** Dependencia con la temperatura de la conductividad para la muestra FIELTRO+MWCNT en el ciclo de 25°, 50°, 75° y 25°C programado. (1 Hz)

Para esta muestra se observó que el aumento de la conductividad a 25°C después de haber sometido la muestra al ciclo térmico es significativamente superior al obtenido para la muestra de fieltro. Así, los valores son inferiores a los obtenidos a 75°C, pero superiores a los obtenidos en el ciclo para 50°C. El origen de esa polarización permanente se encuentra en los nanotubos, ya que como se ha comentado anteriormente, para el fieltro puro sin nanotubos esta polarización permanente no ocurre, ya que aunque aumenta la conductividad pero los valores de conductividad a 25°C después del ciclo son solo ligeramente superiores a los obtenidos a 25°C al inicio del ciclo, pero siguen siendo inferiores a los obtenidos a 50°C y 75°C. Con objeto de analizar este efecto, se sometió a la muestra de fieltro+MWCNT a más ciclos térmicos consecutivos. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.22. Por otra parte, en la Figura 4.23 se observa la dependencia con el tiempo de la conductividad para la muestra de fieltro+MWCNT a la frecuencia de 1 Hz. Como se observa la conductividad aumenta con el tiempo de aplicación del campo, siendo este aumento menor después del primer ciclo de medidas. Todo parece indicar que los nanotubos después de ser sometidos a un ciclo térmico se orientan, y esa orientación permanece con el tiempo, traduciéndose este cambio estructural en un aumento de la conductividad.

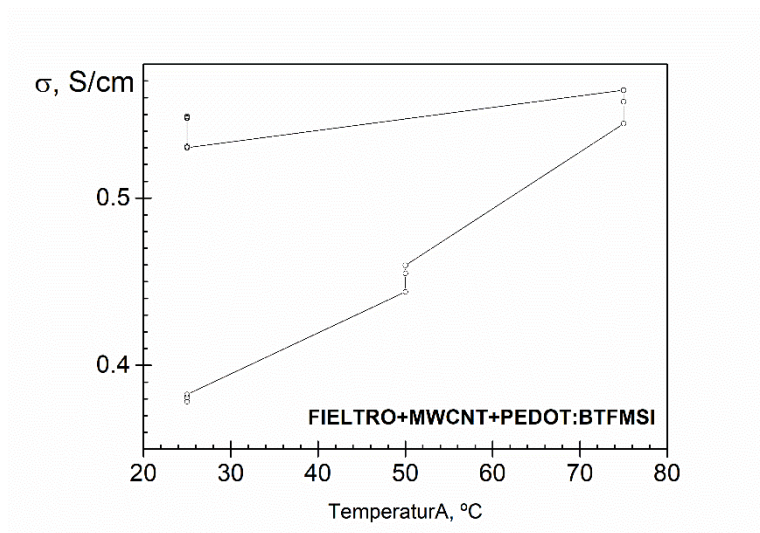


**Figura 4.22:** Dependencia con la temperatura de la conductividad para la muestra FIELTRO+MWCNT en varios ciclos consecutivos. (1 Hz).

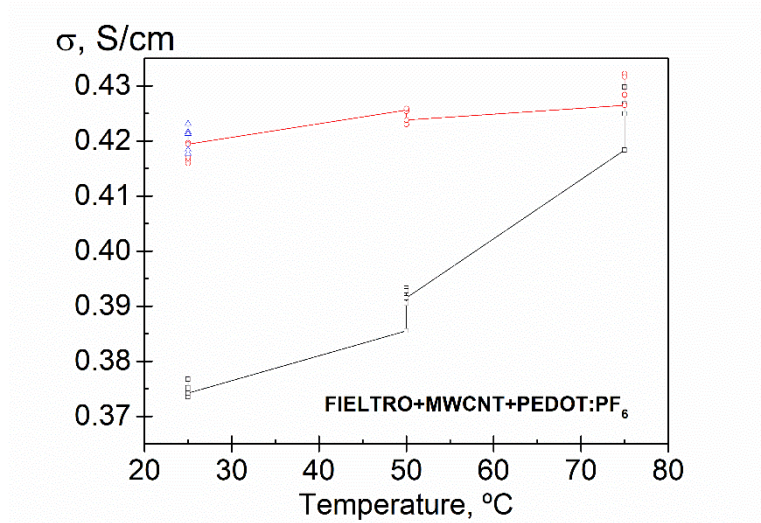


**Figura 4.23:** Dependencia con el tiempo de la conductividad a 1Hz para la muestra FIELTRO+MWCNT bajo un voltaje aplicado de 1V.

Con el propósito de realizar análisis del efecto del ciclo térmico al que eran sometidas las muestras cuando además de nanotubos tenemos PEDOT:contraión, se realizó un estudio similar para las dos muestras con mayores valores de conductividad: Fieltro+MWCNT+PEDOT:BTMFSI y Fieltro+MWCNT+PEDOT:PF<sub>6</sub>. Los resultados obtenidos para ambas muestras se recogen en las Figuras 4.24 y 4.25.



**Figura 4.24:** Dependencia con la temperatura y del tiempo bajo un campo de 1V de los valores de la conductividad a 1Hz. Los últimos puntos son los medidos después de transcurridas aproximadamente 72h para la muestra FIELTRO+MWCNT+PEDOT:BTMFSI (1Hz).



**Figura 4. 25:** Dependencia con la temperatura y del tiempo bajo un campo de 1V de los valores de la conductividad a 1Hz. Los últimos puntos son los medidos después de transcurridas aproximadamente 72h para la muestra FIELTRO+MWCNT+PEDOT:PF6 (1Hz).

Cabe comentar que todas estas ideas propuestas se deberían verificar en estudios posteriores que se centrarán en buscar la explicación irrefutable de porque los nanotubos al aplicarle el campo eléctrico se orientan de forma permanente, así como tras varios ciclos se saturan y el aumento de conductividad con la temperatura va disminuyendo de un ciclo a otro.



## **CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES**

Tras el análisis de los resultados obtenidos en los distintos apartados de este trabajo, se han podido extraer una serie de conclusiones detalladas a continuación.

En primer lugar, del análisis realizado se ha podido evidenciar como la complejidad del soporte de fieltro de fibras de poliéster es determinante en las propiedades de las muestras analizadas. De los resultados de DSC y DMA, se pone de manifiesto como la compleja microestructura de las fibras de poliéster afecta a la movilidad molecular, tanto en lo que se refiere a las porciones de fase amorfa como a las de fase cristalina presentes.

De este modo, ambas técnicas evidencian la presencia de dos procesos de transición vítrea. Estos dos procesos corresponden a la presencia de dos fases amorfas de diferente naturaleza, con una movilidad de los segmentos de cadena muy diferente. Por una parte, fase amorfa libre con mayor movilidad, y, por otra parte, fase amorfa constreñida entre la fase cristalina de las microfibrillas que integran las fibras de poliéster de fieltro, con movilidad restringida. Se ha cumplido, por tanto, uno de los objetivos específicos consistente en conocer la temperatura de transición vítrea mediante ambas técnicas.

Adicionalmente se observa que, de acuerdo con la porción de fase cristalina presente, los valores de temperatura para el segundo salto en  $E'$  se sitúan entre 120 y 175 °C, siendo más próximos al valor inferior conforme menor es el valor de la porción de fase cristalina presente. En todas las muestras objeto de estudio,  $x_c$  tiene valores inferiores al 5% por lo que los valores de temperatura del segundo salto en  $E'$  se sitúan próximos a 125 °C.

Por otra parte, a partir de las medidas de DMA se observa como el hecho de añadir los MWCNT aumenta el valor del módulo de forma significativa debido al efecto reforzante de estos en el material.

La posterior adición del PEDOT con los distintos contraiones viene acompañada de una reducción del módulo de almacenamiento  $E'$ , en comparación con el obtenido para la muestra de fieltro + MWCNT, pero siendo en todos los casos superior al módulo de almacenamiento  $E'$  obtenido para la muestra de soporte de fieltro.

Para el uso que se va a dar a los materiales es importante que tengan una figura de mérito lo más alta posible, alta conductividad y alto coeficiente de Seebeck. De acuerdo con los resultados obtenidos por DRS, la muestra con valores más altos de conductividad corresponde a la muestra con composición fieltro +MWCNT+PEDOT:BTfMSI. Adicionalmente, según los datos facilitados por la Universitat de València, esta es la muestra con un mayor valor para el coeficiente de Seebeck. Por tanto, en principio, esta sería la muestra más idónea para su uso como materiales termoeléctricos en las aplicaciones propuestas.

Sin embargo, esta muestra experimenta cambios en su microestructura a partir de temperaturas del orden de 90°C, que vienen acompañados de una reducción en los valores de conductividad, desaconsejando su uso para aquellas aplicaciones que sobrepasen esta temperatura de uso. En ese caso, la muestra de composición fieltro +MWCNT+PEDOT:PF<sub>6</sub> sería la más indicada, dada la similitud de los valores de conductividad y coeficiente de Seebeck y la estabilidad de los mismos con la temperatura.

Adicionalmente, los resultados de DRS reflejan la producción de cambios en la microestructura con la sucesiva aplicación de ciclos térmicos. Estos cambios vienen acompañados de aumentos en la conductividad. La elucidación de la naturaleza de estos cambios requeriría de técnicas complementarias a las empleadas en este TFG. Así, se ha cumplido otro de los objetivos específicos planteado, ya que, se ha analizado la conductividad de las muestras, sacando conclusiones muy interesantes a cerca de este parámetro.

En cualquier caso, todas las muestras ponen de manifiesto la idoneidad del sistema fieltro+ MWCNT como soporte conductor para la deposición controlada del polímero termoeléctrico PEDOT, y para su uso en aplicaciones de sensórica en textiles inteligentes. Estos materiales requieren de unas características como son flexibilidad o cierta capacidad de deformación, resistencia, biocompatibilidad, unidas a su bajo coste y alto volumen de producción, que son satisfechas por el soporte elegido. La adición posterior del resto de componentes que permiten obtener los valores de conductividad requeridos, así como las propiedades termoeléctricas, que permiten la conformación de dispositivos energéticamente autónomos, no modifica las características deseadas del soporte.

Todo ello hace de estos materiales unos candidatos idóneos para las aplicaciones propuestas, ya que permitirían disponer de dispositivos de uso en sensórica conformados sobre un soporte textil flexible de bajo espesor, y energéticamente autónomos, en los que se evitaría la necesidad del uso de baterías (tradicionalmente rígidas) y contaminantes para el medio ambiente. Por tanto, se ha cumplido el específico de estudiar las distintas aplicaciones que se le pueden dar a las muestras analizadas, así como también se ha estudiado la manera en que los sensores consiguen producir energía por diferencia de temperaturas y almacenarla.

Adicionalmente, el estudio profundo de estas muestras contribuye al mejor conocimiento de los materiales termoeléctricos, de gran importancia para su uso en fuentes de energía alternativas renovables de acuerdo principalmente al objetivo de desarrollo sostenible ODS 7.





## **CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA**

- A. Rodrigues, L. F. (2018). Mechanical behavior of PET fibers and textiles for Stent-Grafts using video extensometry and image analysis. En L. F. A. Rodrigues, *Mechanical behavior of PET fibers and textiles for Stent-Grafts using video extensometry and image analysis* (págs. 23-33). Science and Technology of Materials.
- Barron, L. (2009). *Chirality at the Nanoscale: Nanoparticles, Surfaces, Materials*. Weinheim.
- Castaño, L., & Flatau, A. (2014). Sensores de tela inteligentes y tecnologías textiles electrónicas: una revisión. *Mate inteligente. Estructura*.
- Charlier, J. B. (2007). Electronic and transport properties of nanotubes. En J. B. Charlier, *Electronic and transport properties of nanotubes* (pág. 677).
- Clerc, C. L. (2006). *Implications dans la Fatigue des Fibres Thermoplastiques*. Paris: Thesis.
- D. Zhang, K. Z. (2019). *Nano Energy*.
- Gao, N., Yu, J., Tian, Q., Shi, J., Zhang, M., Chen, S., & Zang, L. (2021). Application of PEDOT:PSS and Its Composites in Electrochemical and Electronic Chemosensors. *Chemosensors*, 1-3.
- Gimeno, D. R. (2008). Interpretación de Curvas Calormétricas. Alcoi, Valencia, España.
- Gimeno, R. B. (2003). *Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros*. Valencia: Servicio de Publicaciones Universidad Politécnica de Valencia.
- Grupo de Investigación de Ingeniería Térmica. (s.f.). *Grupo de Investigación de Ingeniería Térmica*. Obtenido de Grupo de Investigación de Ingeniería Térmica: [http://www.unavarra.es/ets02/Introduccion%20a%20TE\(c\).htm#intro](http://www.unavarra.es/ets02/Introduccion%20a%20TE(c).htm#intro)
- Grupo de Investigación en las Propiedades Físicas de los Materiales. GRPFM. (s.f.). *Universitat Politècnica de Catalunya*. Obtenido de Universitat Politècnica de Catalunya: <https://grpfm.upc.edu/es/tecnicas-experimentales/espectroscopia-dielectrica>
- J. A. Lee, A. E. (2016). *Adv.Mater*.
- J.C. Viana, N. A. (2004). Morphology and mechanical properties of injection molded poly(ethylene terephthalate), *Polym.* . En N. A. J.C. Viana, *Morphology and mechanical properties of injection molded poly(ethylene terephthalate), Polym.* (págs. 2174-2184).
- J.Zhao, R. Z. (2001). A study of the physical aging in semicrystalline poly(ethylene terephthalate) via differential scanning calorimetry. *Macromolecules*. En R. Z. J.Zhao, *A study of the physical aging in semicrystalline poly(ethylene terephthalate) via differential scanning calorimetry* (págs. 343-345).
- K. Wan, P. J.-C. (2019). *Adv.Electron.Mater*.
- Kremer, F. y. (2003). *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Berlin.
- L, B. (s.f.). *An Introduction to Chirality at the Nanoscale*.

- Ma, W. X. (2009). *Chiral Inorganic Nanostructures*.
- Marlene Lariza Andrade Guel, L. I. (2012). *SciELO Analytics*. Obtenido de [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1870-01952012000300002](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1870-01952012000300002)
- Martínez, L. (2018). Nanotubos de carbono. *Asociación Nacional de Estudiantes Universitarios de Ciencias Físicas*.
- Matteo Stoppa, C. A. (2014). *Wearable Electronics and Smart Textiles: A Critical Review*. Torino (Italia): Sensors.
- Mexpolimeros. (s.f.). *Mexpolimeros*. Obtenido de Mexpolimeros: <https://www.mexpolimeros.com/tg.html>
- N. G. McCrum, B. E. (1967). *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric*. John Wiley and Sons Ltd. London.
- Nolas, G. S. (2001). *Basic Principles and New Materials Development, Springer Series in Material Science*. Berlin: Springer-Verlag.
- Novocontrol Technologies. (2020). *Novocontrol Technologies*. Obtenido de Novocontrol Technologies: [https://www.novocontrol.de/php/intro\\_imp\\_spectr.php](https://www.novocontrol.de/php/intro_imp_spectr.php)
- P. J. Taroni, G. S.-S. (2018). *Adv.Funct.Mater*.
- R. Saito, G. D. (1998). *Physical properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College press.
- Rafael Balart Gimeno, J. L. (s.f.). *Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros*. Alcoy: Universidad Politécnica de Valencia.
- Rosique, M. C. (2019). *Análisis Dinamomecánico*. Valencia: Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales.
- Sanchis, M. C. (2018). *Ciencia y tecnología de polímeros: Espectroscopia dieléctrica*. Valencia: Univerisdad Politécnica de Valencia.
- Shen, Y., Wang, C., & Yang, X. (2021). *New Progress on Fiber-Based*. Obtenido de New Progress on Fiber-Based: <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/21/6306>
- Sol, H., tú, X., Yang, Z., Deng, J., & Peng, H. (2013). Enrollado de láminas de nanotubos de carbono ultrafinas, transparentes y eléctricamente conductoras en células solares sensibilizadas con colorante en forma de fibra de alto rendimiento.
- Teruel-Juanes, R. (2017). *Propiedades dieléctricas y conductividad de nuevos electrolitos poliméricos para aplicaciones energéticas. Tesis Doctoral*. valencia: Universidad Politécnica de Valencia.
- Universidad Nacional de Córdoba (Argentina)*. (1997). Obtenido de Macrogalleria-polímeros: <https://pslc.ws/spanish/dsc.htm#:~:text=La%20calorimetr%C3%ADa%20diferencial%20de%20barrido,pol%C3%ADmero%20cuando%20usted%20lo%20calienta>.
- Vishakha Kaushik, J. H. (2015). Componentes electrónicos basados en textiles para aplicaciones energéticas: principios, problemas y perspectivas. *MPDI*.

- W.Dong, J. C. (2002). Study of the amorphous phase in semicrystalline poly(ethylene terephthalate) via dynamic mechanical thermal analysis, Polym. En J. C. W.Dong, *Study of the amorphous phase in semicrystalline poly(ethylene terephthalate) via dynamic mechanical thermal analysis, Polym* (págs. 197-203).
- Zhang, M., Gao, T., Wang, J., Liao, J., Qiu, Y., Yang, Q., . . . Chen, L. (2015). *A hybrid fibers based wearable fabric piezoelectric nanogenerator for energy harvesting application*. Xiamen (China): ELSEVIER.

## **PARTE II: PRESUPUESTO**



## 1. INTRODUCCIÓN Y CONSIDERACIONES DEL PRESUPUESTO

Para la realización del presupuesto del presente TFG, se han seguido las “Recomendaciones en la Elaboración de Presupuestos en Actividades de I+D+i” realizadas por el Servicio de Gestión de la I+D+i (SGI) de la Universidad Politécnica de Valencia, de acuerdo con el art. 83 de la LOU (Ley Orgánica de Universidades). De esta manera en el presupuesto del TFG se recogen los cálculos realizados sobre los costes unitarios y costes totales de los diferentes trabajos realizados en el laboratorio. Además, en el Anexo I se recoge la Recomendación en la que se ha basado este presupuesto.

De tal manera que, en el presupuesto se ha calculado el coste de ejecución de todo el trabajo realizado, reflejando el coste de cada una de las actividades de investigación realizadas, el coste del material inventariable y el coste de todo el material fungible utilizado para la realización de todos los ensayos.

Cabe mencionar que para el cálculo de los costes asociados al trabajo realizado, se ha considerado un coste indirecto del 25% de los costes directos correspondientes en cada caso, siguiendo de esta manera la Recomendación del SGI en el artículo 9 del “Reglamento regulador de la gestión de las actividades de investigación, desarrollo, transferencia de tecnología y formación no reglada en la UPV”. También, se ha considerado el Impuesto de Valor Añadido (IVA).

## 2. COSTES DE LA ACTIVIDAD INVESTIGADORA

Para la realización de las diferentes tablas de costes unitarios se han recogido los costes asociados a todas las actividades previas a la realización de los diferentes ensayos del DSC, DRS y DMA (preparación de las muestras), también el coste que se relaciona con el calibrado previo del equipo así como la supervisión de que todo este correcto para poner en marcha el equipo (calibrado y supervisión del equipo), y por último, se ha recogido la dedicación a la parte del análisis y conclusiones de los diferentes resultados.

Para el cálculo del coste parcial de cada una de las actividades comentadas, se ha utilizado un coste unitario de 24,99€ como se puede observar en la Tabla presupuesto 1. Este valor se corresponde con el valor máximo que se encuentra en la Recomendación que se ha seguido para elaborar el presupuesto y que se ha nombrado antes, donde se especifica que el coste unitario debe estar entre 12,16€ y 24,99€, habiéndose usado el valor máximo para la realización de los costes unitarios de este TFG.

En cuanto a la preparación de las muestras se refiere a todas las acciones previas que se han realizado antes de iniciar el ensayo. En la técnica DSC se refiere al cortado de todas las muestras, el sellado de todas las mismas y puesta en marcha en el equipo. Por otro lado, en cuanto a la técnica DRS se refiere a las tareas de cortado en forma de disco de las muestras, su medida del espesor así como la colocación entre los dos electrodos recubiertos de oro. Por último, en cuanto al ensayo DMA la preparación de muestras recoge el cortado de todas las muestras en forma de tira estrecha así como su colocación en las mordazas del equipo para su medición.

Por otro lado, el calibrado y la supervisión del equipo del DSC y DMA se refiere al calibrado de todo el equipo siguiendo las instrucciones del manual donde se indica como calibrar el equipo, así como la creación de las distintas ordenes que se ejecutan posteriormente en el ensayo y que se deben de

definir en el software de este. Por otro lado, en cuanto a la técnica de DRS se refiere a la puesta a punto del equipo así como su calibrado previo.

Por último, en cuanto al análisis de los resultados, se refiere a analizar toda la información obtenida en cada uno de los ensayos, caracterizando así las propiedades térmicas en el ensayo de DSC, las propiedades eléctricas del DRS y las propiedades mecánicas de la DMA. También se incluye como buscar la temperatura de transición vítrea en los resultados del DSC y DMA, y la relación entre la conductividad y la temperatura en cada uno de los ensayos del DRS.

**Tabla Presupuesto 1:** Cálculo del presupuesto de la actividad de investigación referente al personal.

Código	Descripción	Ud.	Cantidad	Coste unitario (€/Ud.)	Coste parcial (€)
1.1	Preparación de las muestras para el desarrollo del ensayo DSC	h	4	24,99	99,96
1.2	Preparación de las muestras para el desarrollo del ensayo DRS	h	4	24,99	99,96
1.3	Preparación de las muestras para el desarrollo del ensayo DMA	h	4	24,99	99,96
1.4	Calibrado y supervisión del correcto funcionamiento del equipo DSC	h	24	24,99	599,76
1.5	Calibrado y supervisión del correcto funcionamiento del equipo DRS	h	72	24,99	1799,28
1.6	Calibrado y supervisión del correcto funcionamiento del equipo DMA	h	24	24,99	599,76
1.7	Análisis y conclusiones de los resultados de los ensayos de DSC	h	24	24,99	599,76
1.8	Análisis y conclusiones de los resultados de los ensayos de DRS	h	110	24,99	2748,90
1.9	Análisis y conclusiones de los resultados de los ensayos de DMA	h	30	24,99	749,70
<b>1</b>	<b>Coste total de la ACTIVIDAD DE INVESTIGACIÓN</b>				<b>7397,04</b>

Tras realizar todos los costes de la actividad de investigación de los diferentes ensayos se puede observar en la Tabla Presupuesto 1 como finalmente asciende a **siete mil trescientos noventa y siete euros y cuatro céntimos**.

### 3. COSTES DEL MATERIAL INVENTARIABLE

En este apartado se incluyen los costes asociados al material inventariable, que incluye todos los costes referentes a todo el material utilizado en el laboratorio para la realización de todo los ensayos. Para el cálculo del coste parcial de cada uno de los materiales utilizados se ha utilizado la siguiente ecuación obtenida a partir de las Recomendaciones nombradas ya anteriormente.

$$\text{Coste parcial} \left( \frac{\text{€}}{\text{mes}} \right) = \frac{A}{12 \cdot B} \cdot C \cdot D$$

de donde el parámetro A se refiere al número de meses que se ha utilizado el equipo en el proyecto, B se refiere al período de amortización de los equipos expresado en años, C al coste del equipo y D al porcentaje de uso del equipo que se ha considerado para todos los materiales inventariables del 100%.

Para saber el plazo de amortización de cada uno de los equipos se han tomado como referencia las Consideraciones ya nombradas, donde se clasifican en función del tipo de equipo.

Tras todo esto, los costes de cada uno de los materiales inventariables se muestran en la siguiente Tabla presupuesto 2:

**Tabla Presupuesto 2:** Cálculo del presupuesto del material inventariable.

Código	Descripción	Ud.	Cantidad	Coste unitario (€/Ud.)	Amortización (años)	Coste parcial (€)
2.1	DSC TA-Instruments	mes	0,20	120000,00	6	333,33
2.2	Novocontrol Broadband Dielectric	mes	0,50	121000,00	10	504,17
2.3	DMA TA Instruments Q-800	mes	0,25	180000,00	10	375,00
2.4	Software Universal Analysis	mes	0,44	2000,00	6	12,22
2.5	Software WinDeta	mes	0,50	4900,00	6	34,03
2.6	Software OriginPro 8.0	mes	0,80	850,00	6	9,44
2.7	Dewar 100 L	mes	0,45	4000,00	12	12,50
2.8	Desecador termostato de vacío	mes	6,00	4000,00	12	166,67
2.9	Prensa	mes	0,01	2500,00	12	0,17
2.10	Ordenador	mes	6,00	700,00	6	58,33
2.11	Kit llave dinamométrica	mes	0,45	4020,00	10	15,08
2.12	Balanza de precisión	mes	0,01	3000,00	12	0,21
<b>2</b>	<b>Coste total del MATERIAL INVENTARIABLE</b>					<b>1447,53</b>

Tras realizar todos los costes de material inventariable de los diferentes ensayos se puede observar en la Tabla Presupuesto 2 como finalmente asciende a **mil cuatrocientos cuarenta y siete euros y cincuenta y tres céntimos**.



#### 4. COSTES DEL MATERIAL FUNGIBLE

En cuanto a los diferentes costes de todo el material inventariable, se refiere al coste de todos los utensilios y herramientas, así como otros instrumentos de laboratorio que se han utilizado para la realización de todos los ensayos:

**Tabla Presupuesto 3: Cálculo del presupuesto del material fungible.**

Código	Descripción	Ud.	Cantidad	Coste unitario (€/Ud.)	Coste parcial (€)
3.1	Pinzas de acero inoxidable (BOCHEM)	Ud.	3	7,30	21,90
3.2	N <sub>2</sub> líquido para ensayo DRS	L	180	5,00	900,00
3.3	Electrodos recubiertos de oro Novocontrol para el ensayo DRS	Ud.	10	65,00	650,00
3.4	Acetona para lavado de electrodos	L	5	16,00	80,00
3.5	Agua destilada para lavado de electrodos	L	5	19,31	96,55
3.6	Vaso de precipitados AFORA 100 mL	Ud.	5	6,92	34,60
3.7	Espesímetro digital	Ud.	1	24,99	24,99
3.8	Cápsulas DSC	Ud.	25	215€/pack 200ud.	26,90
3.9	Guantes de seguridad térmicos	caja	1	34,00	34,00
3.10	Gafas de seguridad	Ud.	1	20,00	20,00
3.11	Botas de seguridad	Ud.	1	7,00	7,00
3.12	Gránulos de gel de sílice desecante	Kg	2	57,00	114,00
3.13	Otros instrumentos del laboratorio	Ud.	1	60,00	60,00
<b>3</b>	<b>Coste total del MATERIAL FUNGIBLE</b>				<b>2069,94</b>

Tras realizar todos los costes del material fungible de los diferentes ensayos se puede observar en la Tabla Presupuesto 3 como finalmente asciende a **dos mil seiscientos sesenta y nueve euros y noventa y cuatro céntimos**.

## 5. RESUMEN DEL PRESUPUESTO

A continuación, se muestra el presupuesto total de todo el TFG:

**Tabla Presupuesto 4:** *Cálculo del presupuesto total del TFG.*

Código	Descripción	Coste parcial (€)
1	Actividad de investigación	7397,04
2	Material inventariable	1447,53
3	Material fungible	2069,94
<b>SUBTOTAL DE COSTES DIRECTOS</b>		10914,51
<b>COSTES DIRECTOS (€)</b>		10914,51
<b>COSTES INDIRECTOS (25%) (€)</b>		2728,63
<b>BASE IMPONIBLE TOTAL (€)</b>		13643,14
<b>IVA (21%) (€)</b>		2865,06
<b>PRESUPUESTO TOTAL (€)</b>		<b>16508,20</b>

El presupuesto total de todo el proyecto realizado para el TFG finalmente asciende a **dieciséis mil quinientos ocho euros y veinte céntimos**.





## RECOMENDACIONES EN LA ELABORACIÓN DE PRESUPUESTOS EN ACTIVIDADES DE I+D+i REVISIÓN 2021

### INTRODUCCIÓN

El art. 83 de la LOU contempla la contratación de trabajos de carácter científico, técnico o artístico por parte de los profesores universitarios. El **precio** de dichos trabajos puede fijarse libremente entre las partes, pero en todo caso debe cubrir los **gastos directos** que ocasionen los mismos. Adicionalmente, el Marco sobre ayudas estatales de investigación, desarrollo e innovación (DOUE 2014/C 198/01) establece que generalmente no existe transmisión de ayuda estatal a la empresa si el organismo de investigación recibe una **remuneración adecuada por sus servicios** (art. 2.2.1 25 y 26). Entendiéndose como remuneración adecuada:

- a) si el organismo de investigación presta su servicio de investigación o realizan investigación bajo contrato a precios de mercado, o
- b) cuando no hay un precio de mercado, el organismo de investigación presta su servicio de investigación a un precio que refleje la totalidad de los costes del servicio y generalmente incluya un margen establecido por referencia a los habitualmente aplicados por empresas dedicadas al sector del servicio en cuestión, o sea el resultado de negociaciones en pie de igualdad en las que el organismo de investigación negocie para obtener el máximo beneficio económico en el momento en que se suscribe el contrato y cubra al menos sus costes marginales.

La fijación del precio de los trabajos está siempre condicionada por el valor que el mercado asigna a los mismos, que puede resultar diferente según se trate de uno u otro sector industrial o según se trate de una actividad corta de un análisis de laboratorio, una consultoría técnica, un trabajo de I+D, etc. También puede estar condicionada por estrategias de comercialización (atracción de nuevas actividades, fidelización, etc.). En este sentido, el precio puede ser diferente al del **presupuesto** del trabajo. El presente documento atiende solamente a criterios de cálculo de presupuesto, para el cual se recomienda que deben repercutirse todos los **costes íntegros** que el mismo tenga. Cuando estos trabajos estén subvencionados por alguna entidad, estarán, además, sujetos a la definición de costes y métodos de cálculo establecidos en las bases de las ayudas y habrá que elaborar el presupuesto siguiendo sus indicaciones.

De acuerdo con su Carta de Servicios, el SGI presta asesoramiento al PDI en la elaboración de propuestas y negociación de contratos art. 83. Con el objetivo de prestar apoyo en la elaboración de presupuestos de los mismos, a continuación, se exponen recomendaciones para la anualidad 2021, contruidos bajo el principio de que el **presupuesto refleje el coste real de los trabajos**. Los presentes criterios se establecen con carácter orientativo y como ayuda a la fijación del precio de los trabajos, que finalmente podría resultar diferente al calculado en el presupuesto conformado con arreglo a los criterios que se exponen.

La elaboración del presente documento se basa en información de costes incurridos en el año anterior y, por lo tanto, hay estimaciones basadas en proyecciones.



## CONCEPTOS DE COSTES

En la elaboración del presupuesto se deben tener en cuenta los siguientes conceptos:

1. Personal
2. Material inventariable
3. Material fungible
4. Dietas y viajes
5. Subcontratación
6. Otros gastos
7. Costes Indirectos

### 1. Costes de Personal

#### Criterios con carácter general

El presupuesto del personal de plantilla de la UPV participante en el proyecto se elaborará de la forma siguiente:

$$\text{Coste (€)} = \text{Ch} \times \text{Dh}$$

Siendo:

Ch = Coste horario (€)

Dh = Dedicación en horas

El coste horario puede referirse a las categorías laborales de la UPV (CU, TU, Ayudante, etc.). Sin embargo, puede resultar más adaptado a un mercado profesional de servicios de I+D referir las categorías a la función de cada participante en la ejecución de los trabajos (responsable, investigador/experto, técnico de apoyo, etc). En la Tabla 1 del Anexo se publican las tarifas recomendadas por el SGI bajo ambos criterios.

En proyectos de duración superior a un año, el coste se incrementará en un 2,5% anual a partir del 2º año, que compense la inflación previsible. Como criterio general, el coste horario de personal de administración y servicios no es un gasto directo y queda englobado en los costes indirectos (el *overhead*) cargados al proyecto.

En el caso de personal a contratar temporalmente, el coste presupuestable viene indicado en la Tabla 2 del Anexo, con un intervalo entre coste mínimo y máximo, a fijar por el responsable del trabajo. Este rango permite adaptar el coste del recurso a las características del perfil funcional o profesional de la persona a incorporar o el valor de dicho recurso en el mercado. El Servicio de RRHH de la UPV facilita en la herramienta [VERD](#) de la Intranet UPV un simulador de cálculo del coste de contratación.

En el caso de becas de colaboración para estudiantes, se atenderá a lo dispuesto en el [Reglamento de Prácticas en Empresas e Instituciones de los Estudiantes de la UPV](#) y la Normativa Reguladora de las becas y ayudas para actividades de I+D+i de la UPV.



## Consideraciones en la elaboración de presupuesto para Acciones subvencionadas

El presupuesto de personal de plantilla en acciones financiadas con subvenciones de administraciones públicas está sujeto a que sea un gasto elegible y a las indicaciones de presupuestación que se fijan en cada subvención. **El SGI proporcionará información específica en cada uno de estos programas.**

### 2. Material inventariable

Se presupuestará la amortización de los equipos que deban ser comprados específicamente para el proyecto objeto de presupuesto (la amortización del resto de equipos que se utilicen queda cubierta por el *overhead*). La amortización de los equipos se calculará de la forma:

$$(A/B) \times C \times D$$

donde:

**A**= número de meses que el equipo se va usar en el proyecto, después de la fecha de compra

**B**= periodo de amortización, que varía según la naturaleza del bien:

Clasificación económica del gasto		Amortización (años)
68358	Adquisición de equipos para procesos de información	6
68359	Adquisición de aplicaciones informáticas	6
68360	Adquisición de maquinaria	12
68361	Adquisición de instalaciones técnicas	12
68362	Adquisición de útiles y herramientas	12
68363	Adquisición de otro inmovilizado material	12
68364	Adquisición de equipos didácticos y de investigación	10

**C**= coste del equipo

**D**= porcentaje de uso del equipo en el proyecto

Los equipos alquilados deberán cargarse en la partida de fungible o en otros gastos.

### 3. Material Fungible

Este concepto cubre el material fungible y aparatos de vida útil baja que vayan a ser empleados en la realización de los trabajos. Debe entenderse igualmente como material fungible todo material utilizado en la construcción de un prototipo, aunque individualmente pudiera ser considerado material inventariable. Esta situación habrá de ser indicada a los servicios económicos de la UPV en el momento de tramitar la compra,



con objeto de que no se inventaría dicho material sino el prototipo que se construya. El presupuesto del material fungible debe cubrir su valor de adquisición.

#### 4. Dietas y viajes

Se presupuestará el gasto en dietas y viajes de acuerdo con las normas habituales de gasto de la UPV.

#### 5. Subcontratación

Este concepto cubrirá los gastos de las actividades del proyecto que se externalicen fuera de la UPV y que estén directamente relacionadas con el objeto científico o técnico de los trabajos (como AAPP nos aplica la Ley de Contratos del Sector Público). Igualmente, cubrirá los gastos de alquiler de equipos en los casos en que no estén identificados como "otros gastos".

#### 6. Otros gastos

En este concepto se incluirán gastos que deban ser diferenciados en el proyecto por su carácter singular.

#### 7. Costes indirectos

Los Costes indirectos (*Overheads*) representan aquellos gastos que no se pueden repercutir directamente en el proyecto, pero que están ligados a actividades del proyecto o de la universidad, de las cuales el proyecto se beneficia. Incluyen gastos de administración y gasto corriente de las diferentes unidades estructurales (sede central, centros docentes, departamentos, institutos y servicios).

La mayor parte de los organismos públicos que financian I+D contemplan costes indirectos y establecen criterios para su estimación, si bien no siguen un criterio único ni uniforme. Pero en todos los casos, dicha estimación se basa en gasto ejecutado y contabilizado, por lo que sólo es posible fijarlos para ejercicios cerrados (se utilizarán los datos del último ejercicio disponible).

Con carácter general, la UPV establece aplicar para todas las actividades, costes indirectos equivalentes a un 25% de todos los costes directos, tal y como se establece en el artículo 9 del [Reglamento regulador de la gestión de las actividades de investigación, desarrollo, transferencia de tecnología y formación no reglada en la UPV](#).



## Anexo 1

### COSTES INDICATIVOS DE PERSONAL EN PROYECTOS Y CONVENIOS Y CONTRATOS. EJERCICIO 2020

**TABLA 1. TARIFAS 2020 RECOMENDADAS PARA PERSONAL DE PLANTILLA<sup>1</sup>**

CATEGORIA PLANTILLA UPV	CATEGORÍA EN LA ACTIVIDAD	Horas/año facturables <sup>2</sup>	Coste directo por hora <sup>3</sup>
<b>Catedrático/a de Universidad</b>	<b>Responsable</b>	1.650	55,5
<b>Titular de Universidad</b>	<b>Experto</b>	1.650	41,3
<b>Prof. Contratado Doctor</b>		1.650	38,1
<b>Ayudante Doctor</b>	<b>Técnico</b>	1.650	20,9
<b>Ayudante</b>		1.650	18,3
<b>Catedrático/a de Escuela Universitaria</b>		1.650	41,5
<b>Titular de Escuela Universitaria</b>		1.650	31,6
<b>Profesor Colaborador</b>		1.650	38,5

**TABLA 2. TARIFAS 2020 RECOMENDADAS PARA PERSONAL EVENTUAL**

CATEGORIA	Retribución anual bruta		Coste anual con S.S. (32,1%) e indemnización (3,04%).		Coste horario (incluido S.S.)	
	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx
<b>Doctor contratado</b>	16.849,84	40.956,86	22.770,87	55.349,10	12,94	31,45
<b>FPI Años 1 y 2</b>	16.849,84	32.540,48	22.770,87	43.975,20	12,94	24,99
<b>Titulado superior</b>	16.849,84	32.540,48	22.770,87	43.975,20	12,94	24,99
<b>Titulado medio</b>	14.569,66	26.032,44	19.689,44	35.180,24	11,19	19,99
<b>Especialista técnico</b>	C16: 20.396,60	C19: 21.846,58	C16: 27.563,97	C19: 29.523,47	C16: 15,66	C19: 16,77

Horas/año: 1760 (40 horas /semana). El Servicio de RRHH de la UPV facilita en la herramienta [VERD](#) de la Intranet UPV un simulador de cálculo del coste de contratación.

<sup>1</sup> Importes calculados como media para 2021 de coste en cada categoría, incluyendo todos los conceptos salariales y sociales, y aplicando un aumento de 0% de subida salarial.

<sup>2</sup> Cómputo de horas trabajables de acuerdo con la jornada laboral de la UPV. Incluye la dedicación a docencia, que debe descontarse para asignar dedicación a las actividades de I+D.

<sup>3</sup> Incluyendo costes salariales, complementos y seguridad social.