



CONAHCYT
CONSEJO NACIONAL DE HUMANIDADES
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS



CIOA
CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA



Saltillo, Coahuila a 7 de enero de 2025

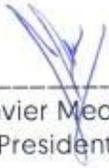
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

Coordinación de Posgrado
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por LUIS FERNANDO GONZÁLEZ SÁNCHEZ titulado Piezorresistividad y Termorresistividad en Prototipos Obtenidos por Impresión 3D a base de Polietileno y Nanotubos de Carbono el cual fue presentado el día 18 de diciembre de 2024, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

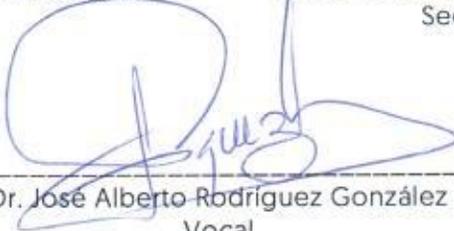
SINODALES



Dr. Francisco Javier Medellín Rodríguez
Presidente



Dr. Uriel Alejandro Sierra Gómez
Secretario



Dr. José Alberto Rodríguez González
Vocal

ASESORES



Dra. Odilia Pérez Camacho



TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: LUIS FERNANDO GONZÁLEZ SÁNCHEZ FIRMA 

TITULO: Piezorresistividad y Termorresistividad en Prototipos Obtenidos por Impresión 3D a base de Polietileno y Nanotubos de Carbono

ASESORES: Dra. Odilia Pérez Camacho

FIRMA 

Dr. José de Jesús Kú Herrera

FIRMA 

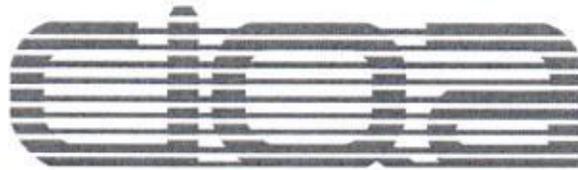
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 18 de Diciembre de 2024


Sello de la Institución


Dra. Julieta Torres González
Directora General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Piezorresistividad y Termorresistividad en Prototipos Obtenidos por Impresión 3D
a base de Polietileno y Nanotubos de Carbono**

Presentada por:

LUIS FERNANDO GONZÁLEZ SÁNCHEZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dra. Odilia Pérez Camacho
Dr. José de Jesús Kú Herrera

Saltillo, Coahuila. México.

Diciembre, 2024

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Piezorresistividad y Termorresistividad en Prototipos Obtenidos por Impresión 3D
a base de Polietileno y Nanotubos de Carbono**

Presentada por:

LUIS FERNANDO GONZÁLEZ SÁNCHEZ

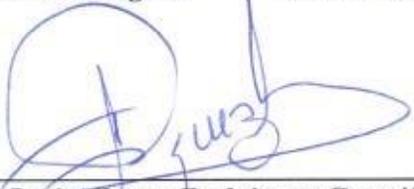
Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

**Dra. Odilia Pérez Camacho
Dr. José de Jesús Kú Herrera**

SINODALES

| | |
|--|---|
|  _____ Dr. Francisco Javier Medellín Rodríguez Presidente |  _____ Dr. Uriel Alejandro Sierra Gómez Secretario |
|  _____ Dr. José Alberto Rodríguez González Vocal | |

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 18 de diciembre de 2024



LUIS FERNANDO GONZÁLEZ SÁNCHEZ

Nombre y Firma

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

TESIS:

Piezorresistividad y Termorresistividad en Prototipos Obtenidos por Impresión 3D a base de Polietileno y Nanotubos de Carbono

Presentada por:

Q. Luis Fernando González Sánchez

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesor:

Dra. Odilia Pérez Camacho

Co-Asesor:

Dr. José de Jesús Kú Herrera

Saltillo, Coahuila, México, 15 de diciembre de 2024



DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mi querido hermano **José Alfredo González Sánchez**, quien ahora descansa en paz. Aunque ya no estás físicamente, tu amor, apoyo y recuerdos siguen guiándome cada día. Esta meta es un tributo a tu legado en mi vida.

Sé que estarás muy orgulloso de mi y siempre quisiste que me superara, e hiciera lo que tanto me gusta, la ciencia y la investigación. No alcancé a darte la noticia, que por fin podría hacer lo que más quería. Te dedico todo mi esfuerzo, los días alegres y felices, los días tristes y difíciles, sé que siempre estás conmigo.

Aunque ya no estás aquí para celebrar conmigo, este logro es para ti, como símbolo de todo lo que me inspiraste.

"Si amas a una flor que está en una estrella, es dulce mirar al cielo por la noche. Todas las estrellas están florecidas." **Antoine de Saint-Exupéry.**

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT), por el apoyo económico brindado mes tras mes y la oportunidad brindada de seguir con mis estudios, con la cual fue posible la realización de este trabajo de investigación.

Se agradece al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), por otorgarme la oportunidad de cursar su programa de Maestría en Tecnología de Polímeros y a todo el apoyo proporcionado por parte de su cuerpo de docentes, por la excelente atención y apoyo al impartir sus conocimientos.

A la Dra. Odilia Pérez Camacho, por su valiosa y acertada orientación como mi directora de tesis. Una científica ejemplar de este centro de investigación, por su valioso tiempo dedicado a mi trabajo, su ardua paciencia, su guía, su comprensión, su disposición y su calidad como ser humano.

Al Dr. José de Jesús Kú Herrera, por su colaboración y orientación, uno de los científicos más inteligentes y cultos de este centro, con el que tuve la suerte conocer y ser asesorado, gracias por su tiempo, paciencia, dedicación, sabias palabras y toda su aportación tanto científica como humana.

A la Lic. Maricela García Zamora por su tiempo dedicado, su apoyo en el laboratorio durante mi estancia en el laboratorio de Química Macromolecular y Nanomateriales, sus palabras, sus consejos, su ayuda en el RMN y por ser parte fundamental de mi proyecto. Al Dr. Víctor Eduardo Comparán Padilla por su apoyo en el laboratorio y en Planta piloto en reacciones mediante reactores, su ayuda en la impresora 3D y su gran ayuda a lo largo de toda mi investigación. Un gran instructor y gracias a él aprendí mucho.

A la Dra. Esmeralda M. Saucedo Salazar por permitirme la estadía en el laboratorio central durante la escritura de mi tesis.

Por los análisis térmicos a la LCQ. María Guadalupe Méndez Padilla, la MC. Myrna Salinas Hernández y al Dr. Israel Sifuentes Nieves, por análisis térmicos realizados. Por los análisis de Microscopía al QFB. Jesús Ángel Cepeda Garza, a la QFB. Myriam Lozano Estrada, a la Dra. Mónica Aimeé Ceniceros Reyes y al Dr. Enrique Díaz Barriga Castro. Por la ayuda en FT-IR y FT-IR ATR a la LCQ. Julieta Sánchez Salazar y a la Dra. Mildred Flores Guerrero, y por los análisis de Cromatografía de masas a la MC. María de Lourdes Guillen Cisneros. Al Dr. Carlos

Alberto Gallardo Vega por su ayuda y aportaciones en búsqueda bibliográfica y entendimiento de esta. Al Ing. Jesús Alfonso Mercado Silva, por el apoyo proporcionado desde el Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG) para análisis de DRX y DSC. A la QFB Bertha Alicia Puente Urbina por su apoyo en los análisis de DRX. Al Ingeniero Sergio Zertuche Rodríguez por su ayuda en el uso del equipo MFI (Índice de Fluidez). A la MC Carmen Natividad Alvarado Canché por su ayuda en el equipo de liofilizador.

A la MC. María Teresa Rodríguez Hernández por su apoyo en el equipo de GPC.

Al Dr. Manuel Mata Padilla por proporcionar los MWCNTs para el trabajo de esta tesis.

Al Dr. Gustavo Soria Argüello por su ayuda en la impresión 3D.

Al Dr. Uriel Alejandro Sierra Gómez, al Dr. José Alberto Rodríguez González y al Dr. Francisco Javier Medellín Rodríguez, por su atención como sinodales, al igual que por sus valiosas sugerencias y retroalimentación en pro del desarrollo de este trabajo de investigación.

De igual manera se agradece de manera muy especial a la Coordinación de Posgrado, al apoyo brindado por directora MC. Gladys de los Santos Villarreal y a la coordinadora MC. Aída Esmeralda García Valdez, a la Lic. Nancy Gpe. Espinosa Pinales y la Ing. Elvia Guadalupe González González por su atención, aclaración de dudas y ayuda en lo relacionado a trámites y aspectos administrativos.

Finalmente, agradezco infinitamente a mi familia, Julieta Sánchez Salazar, Maricruz Esquivel Rojas y mi sobrino André González Esquivel quienes son mi motivo para salir adelante y siempre me han apoyado incondicionalmente para superarme. Sin ellos no estaría aquí.

CONTENIDO

| | |
|--|----|
| 1. ANTECEDENTES | 5 |
| 1.1. Introducción a los Materiales Inteligentes | 5 |
| 1.1.1 Clasificación en Función del Estímulo-Respuesta..... | 5 |
| 1.1.2 Importancia de los Materiales Inteligentes | 7 |
| 1.2. Piezorresistividad | 8 |
| 1.2.1. Aplicaciones de los sensores piezorresistivos..... | 8 |
| 1.2.2. Materiales piezorresistivos..... | 9 |
| 1.2.3. Fenómenos físicos que gobiernan la piezorresistividad en nanocompuestos poliméricos con CNTs..... | 11 |
| 1.2.4. Factores para considerar en la respuesta piezorresistiva en sensores a base de nanocompuestos poliméricos con CNTs | 12 |
| 1.3. Termorresistividad | 13 |
| 1.3.1. Materiales Termorresistivos..... | 14 |
| 1.3.2. Usos de los Materiales Termorresistivos | 15 |
| 1.3.3. Fenómenos involucrados en la termorresistividad de nanocompuestos poliméricos con CNTs..... | 16 |
| 1.4. Matrices poliméricas de los nanocompuestos para dispositivos inteligentes..... | 18 |
| 1.4.1 Importancia de las poliolefinas | 19 |
| 1.4.2 Tipos de polietilenos | 19 |
| 1.4.3. Polietileno lineal de baja densidad..... | 21 |
| 1.5. Polimerizaciones por Coordinación | 23 |
| 1.6. Nanotubos de carbono y sus propiedades | 25 |
| 1.7. Métodos de Incorporación de CNTs en Matrices Poliméricas..... | 27 |
| 1.8. Impresión 3D por medio de FFF para fabricación de modelos de nanocompuestos poliméricos | 28 |
| 1.9. Nanocompuestos de LLDPE con nanopartículas de carbono | 32 |

| | | |
|----------|---|----|
| 2 | HIPÓTESIS | 36 |
| 3 | OBJETIVOS | 36 |
| 3.1 | General | 36 |
| 3.2 | Específicos | 36 |
| 4 | MATERIALES Y MÉTODOS | 36 |
| 4.1. | Materiales..... | 37 |
| 4.2. | Síntesis exploratoria de nanocompuestos de LLDPE con diferentes contenidos de MWCNTs..... | 38 |
| 4.3. | Nanocompuestos de MWCNT/LLDPE para la obtención de filamentos imprimibles | 40 |
| 4.4. | Obtención de Filamentos e impresión 3D | 42 |
| 4.5. | Caracterización de los nanocompuestos..... | 42 |
| 4.5.1. | Resonancia Magnética Nuclear | 42 |
| 4.5.2. | Cromatografía por permeación de gel de alta temperatura..... | 43 |
| 4.5.3. | Calorimetría Diferencial de Barrido | 43 |
| 4.5.4. | Análisis Termogravimétrico | 43 |
| 4.7. | Caracterización morfológica | 43 |
| 4.7.1. | Microscopía electrónica de barrido | 43 |
| 4.8. | Caracterización eléctrica | 44 |
| 4.9. | Análisis Mecánico Dinámico | 44 |
| 4.10. | Caracterización electromecánica a tensión | 45 |
| 4.11. | Caracterización de ciclos de calentamiento/enfriamiento | 46 |
| 4.12. | Difracción de Rayos X..... | 47 |
| 4.13. | Tratamiento térmico para prototipos 3D | 48 |
| 5 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 49 |
| 5.1. | Nanocompuestos exploratorios de LLDPE con diferentes contenidos de MWCNTs ... | 49 |
| 5.4.1 | Caracterización del LLDPE los nanocompuestos MWCNT/LLDPE..... | 49 |
| 5.1.2 | Cristalinidad del LLDPE y de los nanocompuestos de MWCNT/LLDPE..... | 56 |
| 5.1.3 | Resistencia eléctrica de los nanocompuestos de MWCNT/LLDPE..... | 58 |
| 5.2. | Obtención y caracterización de prototipos porosos por impresión 3D | 58 |
| 5.2.1 | Caracterización de los prototipos obtenidos por impresión 3D | 59 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 5.2.2 | Tratamiento térmico y caracterización por DSC de los prototipos obtenidos por impresión 3D | 62 |
| 5.3. | Propiedades de los prototipos obtenidos por impresión 3D..... | 64 |
| 5.3.1 | Análisis superficial por SEM | 64 |
| 5.3.2 | Conductividad eléctrica de los prototipos obtenidos por impresión 3D | 65 |
| 5.3.3 | Análisis mecánico dinámico | 66 |
| 5.3.4 | Propiedades mecánicas a tensión | 68 |
| 5.3.5 | Respuesta piezorresistiva de los nanocompuestos de MWCNT/LLDPE | 71 |
| 5.3.6 | Respuesta termorresistiva de los nanocompuestos de MWCNT/LLDPE..... | 73 |
| 6 | CONCLUSIONES | 77 |
| 7. | REFERENCIAS | 79 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Clasificación de materiales inteligentes en función del estímulo-respuesta..... | 6 |
| Figura 2. Estructura de los polietilenos lineales y ramificados y sus correspondientes acrónimos en inglés. a) Polietileno de baja densidad (LDPE) b) Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y c) Polietileno de alta densidad (HDPE)..... | 21 |
| Figura 3. Estructura química de los comonómeros (α -olefinas) más utilizados y representación esquemática de las reacciones de copolimerización en la obtención de LLDPE..... | 22 |
| Figura 4. Nanotubos de carbono. a) SWNCT, b) MWCNT..... | 26 |
| Figura 5. Modelo de impresora 3D (FFF) con ejes X, Y y Z. b) Impresora 3D con sus partes más importantes. | 30 |
| Figura 6. Esquema general de trabajo | 37 |
| Figura 7. Reactor de copolimerización de 600 mL, utilizados en la obtención del copolímero LLDPE y los nanocompuestos MWCNT/LLDPE a diferentes concentraciones de MWCNT | 39 |
| Figura 8. a) Reactor de copolimerización de 1 galón b) Material de referencia LLDPE c) Nanocompuesto MWCNT/LLDPE con 5 % en peso esperado de MWCNT..... | 41 |
| Figura 9. Sistema de extrusión para la obtención de filamentos para impresión 3D..... | 42 |
| Figura 10. Espécimen para medición de conductividad eléctrica. a) dimensiones y configuración de electrodo, b) orientación a 0°, c) 15°, d) 30° y e) 45°..... | 44 |
| Figura 11. Espécimen para DMA. a) Geometría y dimensiones del espécimen, b) patrón de relleno a 0°, c) 15°, d) 30°, e) 45°, f) 60°, g) 75° y h) 90°..... | 45 |

| | |
|---|----|
| Figura 12. Espécimen para los ensayos electromecánico a tensión. a) dimensiones y configuración de los electrodos, b) patrón rectilíneo a 0°, c) 15°, d) 30° y e) 45°..... | 46 |
| Figura 13. Especímenes analizados y esquema de la medición. a) geometría y dimensiones de los especímenes, b) especímenes con diferentes densidades de relleno, c) sistema de medición termorresistiva. | 47 |
| Figura 14. Ampliación del espectro de RMN 13C del copolímero LLDPE (PE-REF) obtenido en modo <i>inverse gate</i> | 51 |
| Figura 15. Cromatogramas del copolímero LLDPE (PE-REF) y de los nanocompuestos PE-CNT-1, PE-CNT-3 Y PE-CNT-5..... | 53 |
| Figura 16 Micrografías TEM representativas de los MWCNTs empleados en este proyecto. a) TEM, b) HRTEM | 54 |
| Figura 17. Análisis termogravimétrico del PE-REF y de los nanocompuestos PE-CNT-1, PE-CNT-3 y PE-CNT-5. a) Masa vs temperatura, b) Derivada de pérdida de masa vs temperatura | 55 |
| Figura 18. Termogramas obtenidos por DSC del LLDPE (PE-REF) y los nanocompuestos PE-CNT-1, PE-CNT-3 y PE-CNT-5. a) Enfriamiento (T _c) b) Segundo calentamiento (T _f)..... | 56 |
| Figura 19. Difractogramas del LLDPE y nanocompuestos MWCNT/LLDPE. a) PE-REF, b) PE-CNT-1, c) PE-CNT-3 y d) PE-CNT-5..... | 57 |
| Figura 20. Cromatogramas de los prototipos obtenidos del LLDPE de referencia (PE-3D) y el nanocompuesto MWCNT/LLDPE (PE-CNT-3D). | 61 |
| Figura 21. Análisis termogravimétrico del PE-3D y PE-CNT-3D a) Masa vs temperatura, b) Derivada de pérdida de masa vs temperatura. c) Acercamiento de Masa vs temperatura..... | 62 |
| Figura 22. Termogramas obtenidos por DSC del LLDPE (PE-3D) sin tratamiento térmico y el LLDPE con tratamiento térmico (PE-3D 'Tt.'), el nanocompuesto MWCNT/LLDPE (PE-CNT-3D) sin tratamiento térmico y el nanocompuesto con tratamiento térmico (PE-CNT-3D 'Tt.'). a) Primer calentamiento de las cuatro muestras b) Enfriamiento de las cuatro muestras..... | 64 |

| | |
|---|----|
| Figura 23. Micrografías SEM del nanocompuesto PE-CNT-3D obtenido por impresión 3D a base de MWCNT/LLDPE. a) perfil del corte criogénico, b) detalle del corte en el plano z-y, c) fractura en dirección paralela del plano z-y en la zona 1) y d) zona 2 (perpendicular a la dirección de fractura)..... | 65 |
| Figura 24. Conductividad eléctrica de los prototipos obtenidos por impresión 3D, en función de la orientación del patrón de relleno. | 66 |
| Figura 25. Módulo de almacenamiento de las piezas impresas en 3D en de la orientación de impresión del patrón de relleno. a) piezas de LDDPE puro, b) piezas de MWCNT/LLDPE y c) E' medido a 35 °C en función del ángulo de impresión..... | 68 |
| Figura 26. Propiedades mecánicas a tensión de especímenes de LLDPE y del nanocompuesto MWCNT/LLDPE obtenidas por impresión. a) Curvas σ - ϵ representativas, b) E , c) σ_y y d) σ_{max} | 70 |
| Figura 27. Respuesta piezorresistiva a tensión de un espécimen impreso en 3D, con patrón de relleno rectilíneo, orientación del patrón a 45° y sometido a tensión. | 73 |
| Figura 28. Respuesta termorresistiva de los prototipos impresos en 3D. a) Respuesta termorresistiva típica de un ciclo de calentamiento/enfriamiento de los prototipos. b) Ajuste de curvas $\Delta R/R_0$ vs ΔT | 74 |
| Figura 29. Respuesta termorresistiva ante tres ciclos de calentamiento/enfriamiento de prototipos impresos en 3D con diferentes densidades de relleno. a) 25% de relleno, b) 50% de relleno, c) 70% de relleno y d) coeficientes α | 76 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Propiedades del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)..... | 23 |
| Tabla 2. Propiedades relevantes de los CNTs..... | 26 |
| Tabla 3. Ventajas y desventajas de los métodos de incorporación de CNTs en matrices poliméricas..... | 28 |
| Tabla 4. Nomenclatura del LLDPE de referencia y los nanocompuestos MWCNT/LLDPE obtenidos en este trabajo..... | 39 |
| Tabla 5. Nomenclatura del LLDPE de referencia y el nanocompuesto MWCNT/LLDPE a 5% en peso esperado de MWCNT obtenidos en este trabajo..... | 41 |
| Tabla 6. Copolimerizaciones de etileno y 1-octeno para la síntesis <i>in situ</i> de MWCNT/LLDPE..... | 49 |
| Tabla 7. Pesos moleculares y dispersidad del LLDPE (PE-REF) y los nanocompuestos MWCNT/LLDPE..... | 52 |
| Tabla 8. Resistividad eléctrica de muestras PE-CNT-1, PE-CNT-3 y PE-CNT-5..... | 58 |
| Tabla 9. Copolimerizaciones de etileno y 1-octeno para la síntesis <i>in situ</i> de MWCNT/LLDPE en el reactor de 1 galón..... | 60 |
| Tabla 10. Pesos moleculares y dispersidad del LLDPE (PE-3D) y el nanocompuesto MWCNT/LLDPE (PE-CNT-3D)..... | 60 |

LISTA DE ACRÓNIMOS

| | |
|------------------------|--|
| MWCNT | Nanotubo de carbono de pared múltiple |
| CNT | Nanotubo de carbono |
| SWCNT | Nanotubo de carbono de pared simple |
| TRGO | Grafeno térmicamente reducido |
| FG | Grafito foliado |
| PE | Polietileno |
| PP | Polipropileno |
| HDPE | Polietileno de alta densidad |
| LDPE | Polietileno de baja densidad |
| LLDPE | Polietileno lineal de baja densidad |
| ABS | Acrilonitrilo butadieno estireno |
| PETG | Polietileno tereftalato de glicol |
| TPU | Poliuretano termoplástico |
| Mn | Peso molecular promedio en número |
| Mw | Peso molecular promedio en peso |
| Đ | Dispersidad |
| T _c | Temperatura de cristalización |
| T _f | Temperatura de fusión |
| T _g | Temperatura de transición vítrea |
| DMA | Análisis dinámico mecánico |
| GPC | Cromatografía de permeación en gel |
| RMN | Resonancia magnética nuclear |
| RMN de ¹³ C | Resonancia magnética nuclear de carbono 13 |

| | |
|-------|---|
| DSC | Calorimetría diferencial de barrido |
| TGA | Análisis termogravimétrico |
| DRX | Difracción de rayos X |
| SEM | Microscopía electrónica de barrido |
| FDM | Modelado por deposición fundida |
| FFF | Fabricación con filamento fundido |
| KgPE | Kilogramos de polietileno |
| Al/Zr | Relación Aluminio-Zirconio |
| molZr | Moles de Zirconio |
| MMAO | Metilaluminoxano modificado |
| TIBA | Tri-isobutilaluminio |
| WD | Distancia de trabajo |
| LEI | Electrones secundarios |
| HCl | Ácido clorhídrico |
| SMP | Polímeros con memoria de forma |
| GF | Factor de galga |
| MXene | Carburo de titanio bidimensional |
| TCR | Coefficiente termorresistivo |
| TMD | Dicalcogenuros de metales de transición |
| PLA | Ácido poliláctico |
| PEDOT | Poliestireno sulfonado |
| CAD | Diseño asistido por computadora |

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron nanocompuestos de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT), para la obtención de polietilenos lineales flexibles útiles para impresión en 3D. La adición de los MWCNT a la matriz de LLDPE se llevó a cabo mediante la técnica de copolimerización por coordinación *in situ* de etileno y 1-octeno, utilizando un catalizador metaloceno activado con MMAO (MMAO/nBuCp₂ZrCl₂/MMAO). Se utilizó 1-octeno como comonómero, el cual se incorporó en porcentajes molares entre 1 y 2 % mol en la matriz de polietileno. La incorporación de los MWCNT en la matriz de LLDPE se obtuvo a diferentes concentraciones desde 0.95 % hasta 4.2 % en peso, y los nanocompuestos obtenidos fueron caracterizados por las técnicas de RMN, GPC, DSC, TGA, DRX y SEM. Mediante RMN de ¹³C en modo *inverse gate* se comprobó la incorporación de comonómero en los copolímeros, la cual alcanzó hasta un 2 % mol en lotes de ~100 g. Los pesos moleculares y su dispersidad determinados por GPC, mostraron valores característicos de polimerizaciones con metalocenos. La actividad catalítica del sistema metaloceno/MMAO se vio afectada a concentraciones teóricas de MWCNT mayores al 2 % en peso, disminuyendo hasta un 30 % con respecto a la actividad catalítica de las copolimerizaciones de referencia (sin nanopartículas). Aún a bajas incorporaciones (0.95 – 4.2 % en peso) de MWCNT, los nanocompuestos mostraron cambios en sus fases cristalinas lamelares, atribuidas al efecto nucleante de los MWCNT de acuerdo a su caracterización por DSC, y una disminución en la cristalinidad del 20 %, con respecto al grado de cristalinidad de los materiales de referencia determinado mediante DRX. El material se procesó como filamentos de 1.7 mm de diámetro, en un sistema de extrusión monohusillo equipado con dispositivos de enfriamiento y embobinado, y mediante impresión 3D por FFF se imprimieron especímenes para ensayos de DMA, conductividad eléctrica, termorresistividad y piezorresistividad a tensión monotónica. En el proceso de impresión aditiva capa por capa, se establecieron diferentes ángulos de impresión (0, 15, 30, 45, 60 y 90°) para medir las propiedades eléctricas de los nanocompuestos en función de la variación controlada de la orientación del patrón de relleno rectilíneo, con la finalidad de obtener materiales compuestos con propiedades mecánicas, piezorresistivas y termorresistivas modulables.

Los prototipos de MWCNT/LLDPE impresos en 3D mostraron un comportamiento estructural y eléctrico complejo. Mediante SEM se observó la orientación preferencial de los MWCNT en relación con la dirección de impresión. Sin embargo, la conductividad de los nanocompuestos no

se vio significativamente afectada por la orientación del patrón de relleno, sugiriendo que, una vez alcanzado el umbral de percolación, la conductividad depende principalmente del contacto entre los nanotubos adyacentes. Los ensayos de DMA revelan que la incorporación de MWCNTs mejora la rigidez térmica y la estabilidad dimensional de los materiales, siendo más notoria esta mejora cuando la orientación del patrón de relleno está alineada con la dirección de carga. Además, los resultados de los ensayos de tensión cuasiestática destacan un aumento en las propiedades mecánicas, como el módulo elástico y la resistencia a la fluencia, gracias al refuerzo nanométrico de los MWCNTs. En cuanto a los ensayos piezorresistivos, los prototipos mostraron una alta sensibilidad a la deformación, con factores de galga superiores a 150, lo que los hace competitivos frente a sensores comerciales. Finalmente, los ensayos de termorresistividad mostraron que la densidad de relleno influye en la histéresis, la sensibilidad y la reproducibilidad de los sensores, con una mejor respuesta a menor densidad de relleno, lo que resalta la importancia de optimizar los parámetros de fabricación para mejorar el rendimiento de los sensores térmicos y piezorresistivos.

Los resultados mostraron que los nanocompuestos de MWCNT/LLDPE presentaron mejores propiedades mecánicas que el material de referencia (LLDPE) y también que la polimerización *in situ*, con sus ventajas en términos de dispersión y control de la morfología, se presenta como una estrategia prometedora para el desarrollo de sensores termorresistivos y piezorresistivos de alto valor agregado basados en nanocompuestos poliméricos de MWCNT/LLDPE.

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas los nanomateriales compuestos han contribuido significativamente al desarrollo e innovación de dispositivos inteligentes y sistemas de monitorización, en campos como la robótica(1), salud(2), electrónica, comunicaciones, y seguridad industrial(3). En el área de la salud, el mercado de los dispositivos flexibles se ha incrementado enormemente, por su capacidad de medir la frecuencia cardíaca, presión corporal y temperatura(4), en accesorios médicos para hospitales o aplicados como prendas inteligentes en dispositivos para el conteo de pasos y guías de ejercicios(5). Se ha establecido que, entre más ligero y compacto sea el dispositivo, mejor será la calidad del mismo, lo cual ha llevado a investigar y desarrollar nuevos y mejores materiales, basados en diferentes tipos de compuestos, donde los nanocompuestos poliméricos han mostrado ser sensores flexibles y eficientes tanto en dispositivos para el cuidado de la salud, así como para otras aplicaciones comerciales e industriales(6).

Uno de los desafíos que enfrenta esta tecnología es combinar diferentes propiedades como la flexibilidad para la comodidad del usuario, y la sensibilidad de los materiales a los fenómenos mecánicos y eléctricos, que rigen sus respuestas como sensores. En este sentido, diferentes grupos de investigación se han dado a la tarea de probar varios tipos de materiales semiconductores basados en nanopartículas, como nanotubos de carbono, grafenos, en forma de nanohíbridos con partículas metálicas, o nanocompuestos poliméricos utilizando diferentes tipos de polímeros y elastómeros, con la finalidad de relacionar sus propiedades con los estímulos mecánicos y eléctricos(7-9).

Los fenómenos de piezorresistividad (en el cual un material cambia su resistividad cuando es sometido a una deformación mecánica) y termorresistividad (en el cual el material experimenta cambios en su resistencia eléctrica cuando es sometido a cambios de temperatura), son las propiedades requeridas para los prototipos a base de compuestos poliméricos con cierto tipo de nanopartículas. La incorporación de CNTs y otros tipos de nanopartículas en matrices poliméricas permite desarrollar materiales que pueden exhibir tanto propiedades piezorresistivas como termorresistivas(10, 11).

Para que los materiales sean afines a la electrónica portátil y flexible, la selección del material es crucial. Estos deben presentar alta resistencia, tenacidad y flexibilidad, además de propiedades eléctricas, para su aplicación en sensores de diferentes tipos, especialmente en sensores

flexibles(12). La combinación de estas características permite la integración de los materiales en dispositivos electrónicos que se ajusten a la forma del cuerpo humano o a superficies irregulares, manteniendo su funcionalidad y proporcionando información precisa sobre diversos estímulos. Estos sensores pueden colocarse o incrustarse en la ropa o adherirse directamente a la piel en zonas como el dedo, la muñeca, el brazo, el cuello, el pecho y la pierna. También pueden integrarse en accesorios de uso cotidiano como guantes, relojes, audífonos, collares o gafas, entre otros. Esta versatilidad en la aplicación de los sensores flexibles abre un amplio abanico de posibilidades en el desarrollo de dispositivos electrónicos portátiles e inteligentes

Los nanocompuestos poliméricos son materiales versátiles que se pueden utilizar en dispositivos inteligentes. Se pueden sintetizar a partir de diferentes polímeros, incluidos copolímeros, y pueden presentar propiedades conductoras o semiconductoras, al tiempo que conservan la flexibilidad. Las poliolefinas, como los polietilenos lineales o ramificados, se han estudiado menos en aplicaciones de sensores debido a su inercia y alta resistividad eléctrica y térmica. Sin embargo, mediante la obtención de nanocompuestos homogéneamente dispersos con nanopartículas conductoras o termoconductoras, se pueden modificar las propiedades de las poliolefinas. Los polietilenos de alta y baja densidad (HDPE y LLDPE) se han utilizado como matrices poliméricas en nanocompuestos, y se ha demostrado que mejoran las propiedades mecánicas y térmicas o actúan como conductores eléctricos. Mediante la polimerización *in situ* o la mezcla en fundido, se han modificado las propiedades aislantes de las poliolefinas, lo que las convierte en una opción viable para sensores semiconductores.

La manufactura aditiva, también conocida como impresión 3D, ha emergido como una tecnología revolucionaria con el potencial de transformar la fabricación de dispositivos electrónicos. Esta tecnología permite la creación de estructuras tridimensionales complejas con alta precisión y control, a partir de un diseño digital. En comparación con las técnicas de fabricación tradicionales, la manufactura aditiva ofrece ventajas significativas, como la capacidad de producir geometrías complejas, la personalización de diseños, la reducción de residuos y la fabricación bajo demanda.

En este contexto, esta Tesis de Maestría se centra en la síntesis de nanocompuestos de LLDPE con MWCNT mediante copolimerización *in situ*, para su posterior procesamiento mediante impresión 3D utilizando la técnica FFF. El objetivo es desarrollar prototipos porosos de sensores piezorresistivos y termorresistivos, con potencial aplicación en electrónica flexible. Se realizó una

caracterización fisicoquímica, mecánica y eléctrica de los materiales para establecer relaciones estructura-propiedad-procesamiento.

1. ANTECEDENTES

1.1. Introducción a los Materiales Inteligentes

En el ámbito de la ciencia y la ingeniería, los materiales inteligentes, también conocidos como materiales activos o sensibles, se definen como aquellos que poseen la capacidad inherente de responder a estímulos externos específicos. Esta respuesta puede manifestarse como un cambio en sus propiedades físicas o químicas, o incluso en la transformación de un tipo de energía a otro. Lo que distingue a los materiales inteligentes es su naturaleza adaptativa, es decir, su capacidad para ajustarse a diferentes condiciones y responder de manera dinámica a los cambios en su entorno. Esta adaptabilidad se logra mediante mecanismos de respuesta a nivel molecular o estructural que les permiten modificar sus propiedades en función de los estímulos externos. Además de su naturaleza adaptativa, los materiales inteligentes se caracterizan por su capacidad para interactuar dinámicamente con su entorno. Esto significa que no solo responden a los estímulos, sino que también pueden influir en ellos o modificar su respuesta en función de las condiciones cambiantes del entorno. Esta interacción dinámica es posible gracias a la integración de sensores, actuadores y sistemas de control que les permiten monitorear su entorno y ajustar su comportamiento en tiempo real. ([13](#), [14](#))

1.1.1 Clasificación en Función del Estímulo-Respuesta

La versatilidad de los materiales inteligentes se refleja en la amplia gama de estímulos a los que responden y las respuestas que generan. Esta diversidad permite su clasificación en función de su comportamiento estímulo-respuesta, como resume en la **Figura 1**.

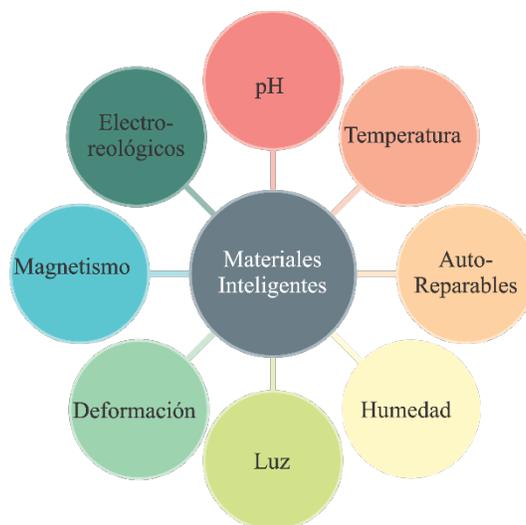


Figura 1. Clasificación de materiales inteligentes en función del estímulo-respuesta.

Materiales sensibles al pH. Modifican propiedades como la solubilidad o la actividad superficial en respuesta a cambios en el pH de su entorno. Los hidrogeles, por ejemplo, se hinchan o contraen en función del pH, lo que los hace útiles en sistemas de liberación controlada de fármacos (15).

Materiales sensibles a la temperatura. Cambian de fase o de forma en respuesta a variaciones de temperatura. Los polímeros con memoria de forma (SMP) son un ejemplo destacado, ya que pueden "recordar" una forma predefinida y volver a ella al ser calentados(16). Otros materiales sensibles a la temperatura son aquellos que presentan termorresistividad, propiedad en la que el material experimenta cambios en su resistencia eléctrica en función de la temperatura(17).

Materiales autorreparables. Poseen la capacidad de reparar daños de forma autónoma o en respuesta a estímulos externos, como la luz o el calor. Esta característica es especialmente valiosa en aplicaciones donde la durabilidad y la longevidad son críticas(18).

Materiales sensibles a la humedad. Cambian sus propiedades, como la hinchazón o la contracción, en respuesta a la humedad ambiental. Los polímeros basados en celulosa son un ejemplo común, utilizados en sensores de humedad y sistemas de liberación controlada(19).

Materiales sensibles a la luz. Responden a la luz, experimentando cambios en su forma, color u otras propiedades. Los polímeros con grupos azobenceno son un ejemplo, con aplicaciones en actuación y robótica(20).

Materiales sensibles a deformación mecánica. En esta clasificación se encuentran los materiales piezoeléctricos y piezorresistivos. Los materiales piezoeléctricos generan una carga eléctrica en

respuesta a una deformación mecánica, o viceversa; esta propiedad los hace ideales para sensores de presión, actuadores y recolectores de energía(21). Por su parte, los sensores piezorresistivos experimentan un cambio en su resistencia eléctrica en función de la deformación(22); son ampliamente utilizados en sensores de presión y tensión, especialmente en dispositivos portátiles y flexibles debido a su simplicidad y alta sensibilidad.

Materiales magnetostrictivos y magnetoreológicos. Los magnetostrictivos experimentan cambios de forma en respuesta a un campo magnético aplicado(23); se utilizan en actuadores, sensores y sistemas de amortiguación de vibraciones. Por su parte los magnetoreológicos experimentan cambios en su viscosidad bajo la influencia de un campo magnético; encuentran aplicaciones en amortiguadores, embragues y sistemas que requieren un control preciso de las propiedades reológicas(24).

Fluidos electrorreológicos. Cambian su viscosidad bajo la influencia de campos eléctricos, respectivamente. Encuentran aplicaciones en amortiguadores, embragues y sistemas que requieren un control preciso de las propiedades reológicas(25).

1.1.2 Importancia de los Materiales Inteligentes

Los materiales inteligentes están revolucionando diversos campos, desde la medicina y la industria hasta la electrónica de consumo y la exploración espacial(13). Su capacidad para responder e interactuar de manera dinámica con su entorno los convierte en herramientas esenciales para abordar desafíos complejos y desarrollar soluciones innovadoras. Los materiales inteligentes encuentran aplicaciones en la liberación controlada de fármacos, implantes biocompatibles, biosensores portátiles y dispositivos de diagnóstico, mejorando la eficacia y personalización de los tratamientos médicos(26). En la industria, los materiales inteligentes mejoran la eficiencia, la seguridad y la sostenibilidad de los procesos. Sensores, actuadores y sistemas de control inteligentes permiten el monitoreo en tiempo real, la respuesta rápida a cambios ambientales y la optimización de procesos(13). Los materiales inteligentes están presentes en dispositivos como teléfonos inteligentes, tabletas y pantallas táctiles, mejorando su funcionalidad y la experiencia del usuario(27). En el sector aeroespacial se utilizan para desarrollar estructuras ligeras y adaptativas, sistemas de control de vibraciones y dispositivos de recolección de energía, mejorando la eficiencia y seguridad de aeronaves y naves espaciales(28). En la industria de la construcción, se están incorporando en fachadas adaptativas, sistemas de control ambiental, monitoreo de la salud

estructural y dispositivos de protección sísmica, lo que resulta en edificios más eficientes, sostenibles y seguros(29). Los materiales inteligentes representan una revolución en la ciencia y la ingeniería, con un impacto creciente en nuestra vida cotidiana. A medida que la investigación y el desarrollo continúan avanzando, podemos esperar ver aplicaciones aún más innovadoras y transformadoras de los materiales inteligentes en el futuro.

1.2. Piezorresistividad

La piezorresistividad es la propiedad que poseen ciertos materiales de experimentar cambios en su resistencia eléctrica en respuesta a la aplicación de un esfuerzo mecánico. Este fenómeno se origina en la alteración de la movilidad de los portadores de carga dentro del material. La magnitud de este cambio se cuantifica mediante el factor de galga (GF), el cual se define como:

$$GF = \frac{\Delta R/R_0}{\varepsilon} \quad (1)$$

Donde ΔR es igual al cambio de resistencia ($R-R_0$), R_0 es la resistencia eléctrica de la muestra antes de la aplicación de carga, y ε es la deformación unitaria.

1.2.1. Aplicaciones de los sensores piezorresistivos

La versatilidad de los materiales piezorresistivos ha impulsado su aplicación en una amplia gama de sensores, cada uno diseñado para medir un tipo específico de esfuerzo mecánico:

Sensores de presión. Estos dispositivos miden la presión aplicada sobre una superficie y encuentran aplicaciones en dispositivos médicos (como catéteres y monitores de presión arterial), sistemas de monitorización industrial (para controlar la presión en tuberías y tanques) y electrónica de consumo (como pantallas táctiles). Los sensores de presión basados en nanocompuestos poliméricos, por ejemplo, han sido utilizados en aplicaciones biomédicas para monitorear la presión arterial de forma continua y no invasiva(30).

Sensores de fuerza. Estos sensores miden la fuerza aplicada sobre un objeto y son empleados en robótica (para controlar la fuerza de agarre de los robots), prótesis (para proporcionar retroalimentación sensorial a los usuarios) y sistemas de control de fuerza en la industria. La capacidad de los nanocompuestos poliméricos para ser impresos en 3D permite la fabricación de sensores de fuerza flexibles y adaptables, que pueden ser integrados en robots y exoesqueletos para mejorar su interacción con el entorno(31).

Sensores de aceleración. Miden la aceleración lineal de un objeto y se utilizan en sistemas de navegación inercial, dispositivos de detección de movimiento y sistemas de control de vibraciones. Los sensores de aceleración basados en materiales piezorresistivos, como el silicio, son ampliamente utilizados en la industria automotriz y aeroespacial para medir la aceleración y la vibración de vehículos y aeronaves(32).

Sensores de deformación. Estos sensores miden la deformación mecánica de un objeto o estructura. Sus aplicaciones incluyen el monitoreo de salud estructural (para evaluar la integridad de puentes y edificios), control de calidad de materiales (para detectar defectos y deformaciones en piezas industriales) y dispositivos flexibles (para monitorizar la postura y el movimiento del cuerpo humano)(33). Los sensores de deformación basados en nanocompuestos poliméricos ofrecen una alta sensibilidad y flexibilidad, lo que los hace ideales para aplicaciones en piel electrónica y monitoreo de la salud.

1.2.2. Materiales piezorresistivos

Diversos materiales exhiben piezorresistividad, cada uno con sus propios mecanismos y características distintivas:

Metales. Los metales, aunque exhiben una baja sensibilidad piezorresistiva, son atractivos debido a su estabilidad, durabilidad y facilidad de fabricación, haciéndolos adecuados para aplicaciones en entornos exigentes y a gran escala. El cambio en la resistencia eléctrica en metales se debe principalmente al cambio en la geometría del material bajo deformación, conocido como efecto geométrico. Ejemplos comunes de metales utilizados en sensores piezorresistivos incluyen aleaciones de níquel y platino(34). La estabilidad, durabilidad, facilidad de fabricación, adecuados para entornos exigentes y aplicaciones a gran escala son ventajas de este tipo de materiales piezorresistivos, sin embargo, presentan baja sensibilidad con $GF \sim 3$.

Semiconductores. Materiales como el silicio y el germanio ofrecen una alta sensibilidad piezorresistiva y un amplio rango de medición, características deseables en aplicaciones que demandan alta precisión. Sin embargo, pueden ser frágiles y su fabricación puede ser más costosa. El efecto piezorresistivo en semiconductores se origina principalmente en la modificación de la estructura de bandas de energía del material bajo deformación, lo que impacta la movilidad de los

portadores de carga y, por ende, la resistencia eléctrica. La magnitud y el signo del cambio en la resistencia dependen de la orientación cristalográfica, el tipo de dopaje y la concentración de portadores(34). Sus ventajas son que presentan alta sensibilidad y precisión, pero son frágiles, de fabricación costosa y solo son útiles a bajos niveles de deformación.

Materiales 2D. Materiales bidimensionales como el grafeno y el MXene exhiben una piezorresistividad intrínseca debido a cambios en su estructura electrónica bajo deformación. Su alta conductividad, flexibilidad y transparencia los hacen prometedores para aplicaciones en electrónica flexible y sensores flexibles. El mecanismo de la piezorresistividad en estos materiales se basa en la modificación de la estructura de bandas y la densidad de estados electrónicos bajo deformación. La alta movilidad de los portadores de carga en estos materiales, junto con su estructura atómica única, le confiere una gran sensibilidad a la deformación, lo que se traduce en un alto factor de galga(35). Presentan piezorresistividad intrínseca, alta conductividad, flexibilidad y transparencia, sin embargo, su fabricación a gran escala y la integración con sistemas existentes aún son algunos desafíos para su implementación en aplicaciones prácticas.

Nanotubos de Carbono. Los nanotubos de carbono (CNTs), debido a su alta conductividad eléctrica, elevada relación de aspecto y excelentes propiedades mecánicas, son candidatos ideales para la fabricación de sensores piezorresistivos de alta sensibilidad. La deformación mecánica de los CNTs puede alterar su estructura electrónica y la densidad de estados, lo que a su vez modifica su resistencia eléctrica(36). Presentan alta sensibilidad intrínseca, alta conductividad eléctrica, elevada relación de aspecto, excelentes propiedades mecánicas, sin embargo, la reproducibilidad en la fabricación puede ser compleja y su implementación en aplicaciones prácticas aún son un desafío.

Nanocompuestos Poliméricos. La incorporación de nanomateriales conductores, como nanotubos de carbono o grafeno, en una matriz polimérica permite combinar la versatilidad y procesabilidad de los polímeros con la alta conductividad y sensibilidad de los nanomateriales. Esta sinergia abre un abanico de posibilidades para la creación de sensores flexibles y adaptables a diversas superficies y geometrías(36). Sin embargo, los fenómenos físicos que gobiernan el efecto piezorresistivo en nanocompuestos poliméricos, son complejos y aún están bajo investigación.

1.2.3. *Fenómenos físicos que gobiernan la piezorresistividad en nanocompuestos poliméricos con CNTs*

Los nanocompuestos poliméricos con nanotubos de carbono (CNTs) han emergido como una clase prometedora de materiales para sensores piezorresistivos debido a su capacidad para combinar la flexibilidad y procesabilidad de los polímeros con la alta conductividad de los CNTs. Sin embargo, el comportamiento piezorresistivo en nanocompuestos poliméricos con CNTs es un fenómeno complejo que surge de la interacción entre la matriz polimérica y la red de nanotubos de carbono. Diversos mecanismos físicos contribuyen a la respuesta piezorresistiva en nanocompuestos poliméricos con CNTs, dentro de los que destacan: 1) el efecto de tunelamiento, 2) de deformación de la red percolativa, 3) la resistencia de contacto, 4) la piezorresistividad intrínseca de los CNTs, 5) la reorientación de los CNTs, y en algunos casos 6) efectos piezoiónicos.

Efecto de Tunelamiento. A bajas concentraciones de CNTs, la conducción eléctrica se produce principalmente a través del efecto túnel entre nanotubos vecinos. La aplicación de un esfuerzo mecánico puede modificar la distancia entre los nanotubos, alterando la probabilidad de tunelamiento de los electrones y, por lo tanto, la resistencia eléctrica del nanocompuesto(37).

Deformación de la Red Percolativa. A medida que aumenta la concentración de CNTs, se forma una red percolativa que permite la conducción eléctrica a través de contactos físicos entre los nanotubos. La deformación mecánica puede alterar esta red, modificando el número y la calidad de los contactos entre nanotubos, lo que a su vez influye en la resistencia eléctrica del material. La formación y destrucción de puntos de contacto entre los CNTs bajo deformación es un factor clave en la respuesta piezorresistiva de estos nanocompuestos(38).

Resistencia de Contacto. La resistencia de contacto se refiere a la oposición al flujo de corriente eléctrica que se presenta en las uniones o puntos de contacto entre nanotubos de carbono individuales. Estos puntos de contacto actúan como pequeñas resistencias en serie dentro de la red conductora del nanocompuesto, y su valor puede variar significativamente dependiendo de factores como la distancia entre los nanotubos, la calidad del contacto y la presencia de contaminantes o defectos en la interfaz(39).

Piezorresistividad Intrínseca de los CNTs. Los CNTs individuales también exhiben una piezorresistividad intrínseca debido a cambios en su estructura electrónica y propiedades de transporte bajo deformación. Aunque este efecto puede ser pequeño en comparación con los otros

mecanismos mencionados, puede contribuir a la respuesta piezorresistiva global del nanocompuesto, especialmente a deformaciones elevadas(36).

Reorientación de los CNTs: La aplicación de un esfuerzo mecánico puede provocar la reorientación de los CNTs dentro de la matriz polimérica. Esta reorientación puede afectar la formación de redes percolativas y la conductividad eléctrica del nanocompuesto, contribuyendo así al efecto piezorresistivo(38).

Efectos piezoiónicos: En nanocompuestos poliméricos que contienen iones móviles, la aplicación de un esfuerzo mecánico puede inducir el movimiento de estos iones, lo que a su vez puede afectar la conductividad eléctrica del material. Este fenómeno, conocido como efecto piezoiónico, puede contribuir a la respuesta piezorresistiva de ciertos nanocompuestos, especialmente aquellos basados en matrices poliméricas con alta movilidad iónica(40).

1.2.4. Factores para considerar en la respuesta piezorresistiva en sensores a base de nanocompuestos poliméricos con CNTs

La contribución relativa de cada uno de estos mecanismos al efecto piezorresistivo global depende de varios factores, como el tipo y la concentración de los CNTs, la dispersión de estos en la matriz polimérica(38), las propiedades mecánicas y la interacción interfacial entre los CNTs y la matriz, así como las condiciones de deformación aplicadas. La comprensión de estos mecanismos y su interrelación es crucial para el diseño y la optimización de sensores piezorresistivos basados en nanocompuestos poliméricos con CNTs.

La matriz polimérica desempeña un papel crucial en la respuesta piezorresistiva de los nanocompuestos. Sus propiedades mecánicas, como el módulo de Young y la deformación a la rotura, influyen directamente en la capacidad del sensor para soportar deformaciones y en su rango de medición. Además, la interacción entre la matriz y los CNTs, que puede ser mejorada mediante funcionalización superficial o el uso de compatibilizantes, afecta la dispersión de los nanotubos y la transferencia de carga bajo deformación, lo que influye en la sensibilidad del sensor. La concentración de CNTs en la matriz polimérica es un factor determinante en la conductividad eléctrica y la respuesta piezorresistiva del nanocompuesto. A bajas concentraciones, los CNTs están aislados y la conductividad es baja. A medida que aumenta la concentración, se forman redes percolativas de CNTs, lo que conduce a un aumento drástico en la conductividad. Sin embargo,

una concentración excesiva de CNTs puede llevar a la aglomeración, lo que reduce la sensibilidad del sensor y aumenta su rigidez.

La dispersión homogénea de los CNTs en la matriz polimérica es esencial para obtener una respuesta piezorresistiva uniforme y reproducible. La aglomeración de CNTs puede crear zonas con conductividad heterogénea y afectar negativamente la sensibilidad y la linealidad del sensor. Técnicas como agitación asistida por ultrasonido, el mezclado en solución, la funcionalización superficial y la síntesis *in situ*, se utilizan para mejorar la dispersión de los CNTs en la matriz. Por otro lado, la interfaz entre los CNTs y la matriz polimérica juega un papel crucial en la transferencia de carga y la respuesta piezorresistiva del nanocompuesto. Una buena adhesión entre los CNTs y la matriz es esencial para garantizar una transferencia de carga eficiente y una alta sensibilidad. La funcionalización superficial de los CNTs puede mejorar la adhesión y la interacción con la matriz polimérica, lo que se traduce en un mejor desempeño del sensor.

La longitud de los CNTs también influye en la respuesta piezorresistiva del nanocompuesto. Los CNTs más largos tienen una mayor probabilidad de formar redes percolativas a concentraciones más bajas, lo que puede mejorar la sensibilidad del sensor. Sin embargo, CNTs muy largos pueden ser difíciles de dispersar de manera homogénea en la matriz polimérica, lo que puede llevar a la aglomeración y afectar negativamente el rendimiento del sensor. Además de los factores mencionados anteriormente, otros parámetros como la orientación de los CNTs, la cristalinidad de la matriz polimérica, la temperatura y la humedad también pueden influir en el comportamiento piezorresistivo de los nanocompuestos poliméricos. La comprensión de estos factores y su interacción es crucial para el diseño y la optimización de sensores piezorresistivos basados en CNTs.

1.3. Termorresistividad

La **termorresistividad** es la propiedad inherente de ciertos materiales de experimentar un cambio en su resistencia eléctrica en respuesta a variaciones de temperatura. Este cambio se debe a la modificación de la energía térmica de los portadores de carga y, en consecuencia, de su movilidad dentro del material. La magnitud de este cambio se describe mediante el coeficiente termorresistivo (TCR), que relaciona la variación relativa de la resistencia con el cambio de temperatura.

$$TCR = \frac{1}{R_0} \frac{\Delta R}{\Delta T} \quad (2)$$

donde R_0 es la resistencia eléctrica a una temperatura de referencia y $\Delta R/\Delta T$ es la derivada de la resistencia con respecto a la temperatura. Un TCR positivo indica que la resistencia aumenta con la temperatura, mientras que un TCR negativo implica que la resistencia disminuye con el aumento de la temperatura.

1.3.1. *Materiales Termorresistivos*

Metales. La mayoría de los metales exhiben un TCR positivo, lo que significa que su resistencia aumenta con la temperatura. Esto se debe principalmente a la disminución de la movilidad de los electrones debido a la mayor dispersión por fonones a temperaturas más altas. El comportamiento lineal de los metales los hace ideales para aplicaciones en sensores de temperatura de alta precisión y estabilidad. El platino, por ejemplo, es un metal ampliamente utilizado en sensores de temperatura de alta precisión debido a su alto TCR y su estabilidad a altas temperaturas.

Semiconductores. El comportamiento termorresistivo de los semiconductores es más complejo que el de los metales, y puede ser tanto positivo como negativo dependiendo del tipo de semiconductor y su nivel de dopaje. A bajas temperaturas, la resistencia de los semiconductores disminuye, y con el aumento de temperatura debido a la generación de portadores de carga adicionales por excitación térmica se incrementa. A temperaturas más altas, la dispersión de portadores de carga por fonones se vuelve dominante, lo que lleva a un aumento de la resistencia con la temperatura. Los termistores basados en óxidos metálicos semiconductores son ampliamente utilizados en aplicaciones de control de temperatura debido a su alta sensibilidad y su bajo costo. El silicio es otro semiconductor comúnmente utilizado en sensores termorresistivos, especialmente en micro y nanoestructuras, donde su TCR puede ser modulado mediante el control del tamaño y la morfología.

Cerámicas. Algunos materiales cerámicos, como los óxidos metálicos, exhiben un TCR negativo muy grande, lo que los hace útiles en aplicaciones como termistores. El mecanismo de conducción en estos materiales se basa en el salto de electrones entre estados localizados, y la movilidad de los portadores de carga aumenta con la temperatura, lo que lleva a una disminución de la

resistencia. Los termistores cerámicos son ampliamente utilizados en aplicaciones de control de temperatura debido a su alta sensibilidad, bajo costo y amplio rango de operación.

Materiales 2D: Materiales bidimensionales como el grafeno, el disulfuro de molibdeno (MoS_2) y otros dicalcogenuros de metales de transición (TMDs) también exhiben propiedades termorresistivas interesantes. Su alta conductividad térmica y su gran área superficial los hacen atractivos para aplicaciones en sensores de temperatura flexibles y de bajo consumo energético. El comportamiento termorresistivo de estos materiales puede ser modulado mediante el control del número de capas, el dopaje y la funcionalización superficial.

Nanocompuestos poliméricos. La incorporación de nanomateriales conductores en una matriz polimérica puede dar lugar a nanocompuestos con propiedades termorresistivas interesantes. El TCR de estos materiales puede ser ajustado mediante la elección del tipo y la concentración de nanomateriales, así como la morfología del nanocompuesto. La investigación en este campo se enfoca en desarrollar nanocompuestos con un TCR alto y estable en un amplio rango de temperaturas, lo que permitiría su aplicación en sensores de temperatura flexibles y de bajo costo. Los nanotubos de carbono y el grafeno son nanomateriales comúnmente utilizados en nanocompuestos poliméricos termorresistivos, debido a su alta conductividad eléctrica y su capacidad para formar redes percolativas en la matriz polimérica.

1.3.2. Usos de los Materiales Termorresistivos

Los materiales termorresistivos tienen una amplia gama de aplicaciones en la fabricación de sensores de temperatura, algunos de ellos se describen a continuación:

Sistemas de control de temperatura. Estos sensores se utilizan para monitorear y controlar la temperatura en procesos industriales, sistemas de climatización y electrodomésticos.

Dispositivos médicos. Los sensores de temperatura son esenciales en dispositivos médicos para medir con precisión la temperatura corporal de pacientes, controlar la temperatura de equipos médicos y garantizar la seguridad de los procedimientos quirúrgicos.

Monitorización ambiental. Estos sensores se emplean para medir la temperatura en diferentes entornos, como edificios, invernaderos y estaciones meteorológicas.

Industria automotriz. Los sensores de temperatura son ampliamente utilizados en la industria automotriz para monitorizar la temperatura del motor, los frenos y otros componentes críticos.

Electrónica de consumo. Los sensores de temperatura se encuentran en dispositivos electrónicos de consumo, como teléfonos inteligentes y computadoras portátiles, para controlar la temperatura de los componentes internos y prevenir el sobrecalentamiento.

Detección de incendios. Los sensores termorresistivos pueden ser utilizados en sistemas de detección de incendios, donde un aumento rápido de la temperatura puede indicar la presencia de fuego.

Monitorización de alimentos. En la industria alimentaria, los sensores termorresistivos se utilizan para controlar la temperatura durante el procesamiento y almacenamiento de alimentos, garantizando su seguridad y calidad.

La elección del material termorresistivo adecuado depende de la aplicación específica y los requisitos del sensor. La investigación y el desarrollo de nuevos materiales termorresistivos, como nanocompuestos poliméricos y materiales 2D, prometen mejorar aún más el rendimiento y la versatilidad de los sensores de temperatura, abriendo nuevas posibilidades en campos como la electrónica flexible, la biomedicina y la monitorización ambiental.

1.3.3. Fenómenos involucrados en la termorresistividad de nanocompuestos poliméricos con CNTs

El comportamiento termorresistivo en nanocompuestos poliméricos con CNTs es un fenómeno complejo que surge de la interacción entre la matriz polimérica y la red de nanotubos de carbono. Los fenómenos y factores más relevantes que influyen en la respuesta termorresistiva se describen a continuación:

Efecto de la Matriz Polimérica. La matriz polimérica desempeña un papel crucial en la respuesta termorresistiva de los nanocompuestos. Sus propiedades térmicas, como la conductividad térmica y el coeficiente de expansión térmica, influyen en la transferencia de calor y la expansión/contracción del material bajo cambios de temperatura, lo que puede afectar la resistencia eléctrica del nanocompuesto. Además, la interacción entre la matriz y los CNTs, que puede ser mejorada mediante funcionalización superficial o el uso de compatibilizantes, afecta la

dispersión de los nanotubos y la transferencia de carga, lo que a su vez influye en la conductividad eléctrica y la respuesta termorresistiva.

Concentración de CNTs. La concentración de CNTs en la matriz polimérica es un factor determinante en la conductividad eléctrica y la respuesta termorresistiva del nanocompuesto. A bajas concentraciones, los CNTs están aislados y la conductividad es baja, dominada por la matriz polimérica aislante. A medida que aumenta la concentración, se forman redes percolativas de CNTs, lo que conduce a un aumento drástico en la conductividad y un cambio en el comportamiento termorresistivo, que ahora está dominado por las propiedades de los CNTs.

Dispersión de CNTs. La dispersión homogénea de los CNTs en la matriz polimérica es esencial para obtener una respuesta termorresistiva uniforme y reproducible. La aglomeración de CNTs puede crear puntos calientes de conductividad y afectar negativamente la sensibilidad y la linealidad del sensor. Técnicas como la sonicación, el mezclado en solución y la funcionalización superficial se utilizan para mejorar la dispersión de los CNTs en la matriz.

Efectos de la temperatura en los CNTs. Los CNTs individuales exhiben un comportamiento termorresistivo intrínseco que puede ser metálico o semiconductor dependiendo de su quiralidad y diámetro. A bajas temperaturas, la resistencia de los CNTs metálicos aumenta linealmente con la temperatura debido a la dispersión de electrones por fonones. En CNTs semiconductores, la resistencia puede disminuir a bajas temperaturas debido a la excitación térmica de portadores de carga, y luego aumentar a temperaturas más altas debido a la dispersión de fonones.

Resistencia de contacto. La resistencia eléctrica en las uniones o puntos de contacto entre nanotubos de carbono individuales también puede contribuir al efecto termorresistivo. Los cambios de temperatura pueden afectar la resistencia de contacto debido a la expansión térmica de los CNTs y la matriz polimérica, así como a cambios en la movilidad de los portadores de carga en las interfaces.

Efectos piezorresistivos inducidos térmicamente. Los cambios de temperatura pueden inducir esfuerzos mecánicos en el nanocompuesto debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica de los CNTs y la matriz polimérica. Estos esfuerzos pueden, a su vez, causar un cambio en la resistencia eléctrica del material a través del efecto piezorresistivo, lo que se suma a la respuesta termorresistiva directa.

La contribución relativa de cada uno de estos mecanismos al efecto termorresistivo global depende de varios factores, como el tipo y la concentración de los CNTs, la dispersión de estos en la matriz polimérica, las propiedades térmicas y mecánicas de ambos componentes, y el rango de temperatura de operación. La comprensión de estos mecanismos y su interrelación es crucial para el diseño y la optimización de sensores termorresistivos basados en nanocompuestos poliméricos con CNTs.

Es importante destacar que la investigación en este campo continúa en constante evolución, y nuevos mecanismos y factores pueden ser descubiertos y explorados en el futuro. El desarrollo de modelos teóricos y simulaciones computacionales, junto con la caracterización experimental de nanocompuestos poliméricos bajo diferentes condiciones de temperatura, permitirá una comprensión más profunda de la termorresistividad en estos materiales y su aplicación en sensores inteligentes de próxima generación.

1.4. Matrices poliméricas de los nanocompuestos para dispositivos inteligentes

Las matrices poliméricas de los nanocompuestos utilizados como componentes en dispositivos inteligentes pueden ser de una gran variedad de polímeros, incluso de copolímeros, cuya composición química favorezca la dispersión de las nanopartículas y presenten propiedades semiconductoras, conservando la flexibilidad del material. Una gran cantidad de nanocompuestos poliméricos han sido reportados para la fabricación de dispositivos inteligentes flexibles, entre los más utilizados están el PLA, las poliamidas, el PEDOT, la polianilina, el poliuretano, la policaprolactona, el fluoruro de polivinilideno y sus mezclas con otros termoplásticos como poliésteres, acrílicos, polímeros estirénicos, entre otros. Entre los polímeros poco comunes de utilizar como matrices poliméricas para la fabricación de dispositivos inteligentes, están las poliolefinas, como los polietilenos lineales de alta y baja densidad, el polietileno de baja densidad, el polipropileno y las poliolefinas elastoméricas, ya que son materiales inertes y de alta resistencia a la conducción, sin embargo, la dispersión adecuada de una fase conductora como cierto tipo de nanopartículas puede cambiar sus propiedades de materiales aislantes a semiconductores, teniendo además las ventajas de ser materiales con alta estabilidad química y térmica, alta resistencia mecánica, flexibilidad, y bajo costo(41).

1.4.1 Importancia de las poliolefinas

Entre los polímeros comerciales, las poliolefinas constituyen los materiales de más extensa variedad en grados disponibles. El polipropileno (PP) y los polietilenos (PE) son los polímeros de mayor producción a gran escala debido a su amplio número de aplicaciones. Ambos materiales son ligeros, de alta resistencia mecánica, y capacidad de reciclado. El PP comercial con estructura controlada (isotáctica) presenta una temperatura de fusión de 165 °C, por lo cual es muy utilizado en la fabricación de suministros médicos esterilizables como jeringas y sondas. A diferencia de los PE lineales, los cuales tienen temperaturas de fusión entre 130 y 135 °C, sin embargo, son útiles en aplicaciones no mayores a los 110 °C, presentan alta resistencia química y mecánica, son de fácil acceso, altamente reciclables y más económicos que el PP, inclusive más económicos que cualquier otro tipo de polímero. Por tal motivo desde hace varias décadas, los polietilenos lineales han pasado a convertirse en los materiales más comercializados(42, 43).

1.4.2 Tipos de polietilenos

El polietileno es un polímero vinílico, cuya unidad estructural repetitiva (metileno -CH₂-) es la más simple entre los polímeros, sin embargo, por su estructura (lineal o ramificada) muestra muchas variantes en propiedades físicas como cristalinidad, solubilidad y resistencia mecánica. De acuerdo a su estructura lineal o ramificada, los polietilenos de mayor consumo se representan en la **Figura 2**, donde el polietileno de baja densidad (LDPE) por sus siglas en inglés, (**Figura 2a**) es el que contiene mayor número de ramificaciones (largas y cortas) que generan baja cristalinidad o incrementan la parte amorfa del material. Las estructuras (b) y (c) corresponden a los polietilenos lineales, como el polietileno de alta densidad (HDPE), por sus siglas en inglés, con una estructura prácticamente sin ramificaciones (**Figura 2c**), mostrando ser un material altamente cristalino y de alta resistencia mecánica y química. El tercer tipo de polietileno de mayor consumo, es el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) por sus siglas en inglés. Como se observa en la (**Figura 2b**), su cadena principal es lineal, y contiene ramificaciones de tamaño controlado y homogéneamente distribuidas a lo largo de las mismas. Debido a sus estructuras lineal o ramificada, y densidades específicas, el HDPE y el LDPE presentan propiedades un tanto opuestas, como alta y baja densidad y/o cristalinidad, respectivamente, en tanto que el LLDPE muestra características intermedias entre estos dos materiales, es decir, cristalinidad y densidad, sin

embargo su resistencia mecánica es más parecida al HDPE, por contener cadenas lineales en su estructura principal, y por su menor densidad comparada al HDPE es un material de alta resistencia a la flexión.

El LDPE es comercialmente producido por radicales libres, en cuyo proceso no hay un control del grado y tipo de ramificaciones, generando baja densidad y cristalinidad, pero a pesar de éstas características, este polímero es ampliamente utilizado en la fabricación de películas para bolsas, o botellas desechables, donde no se requiere alta resistencia mecánica, y donde usualmente las películas son reforzadas con cargas de carbonato de calcio.

Por otro lado, los polietilenos lineales (HDPE y LLDPE) son obtenidos mediante polimerizaciones por coordinación cuyos procesos utilizan catalizadores metálicos en concentraciones muy bajas, con los cuales es posible reducir significativamente las ramificaciones, produciendo polímeros de estructuras lineales, altamente cristalinos, en el caso del HDPE. Para la síntesis del LLDPE, el mejor proceso es igualmente a través de polimerizaciones por coordinación con catalizadores metallocenos, pero llevando a cabo copolimerizaciones de etileno y α -olefinas.

Entre las aplicaciones más importantes de los polietilenos lineales, el HDPE se utiliza principalmente en la construcción, como materiales de alta resistencia mecánica, en la fabricación de tuberías de drenaje o tuberías aislantes, en prótesis ortopédicas y en partes automotrices entre muchas otras. Por su parte, el LLDPE se utiliza en la fabricación de películas de alta resistencia para empaque de alimentos especiales, películas de invernadero, tuberías para la agricultura, contenedores de gran volumen fabricados por rotomoldeo, partes automotrices y en general para piezas con alta resistencia a la flexión(44-46).

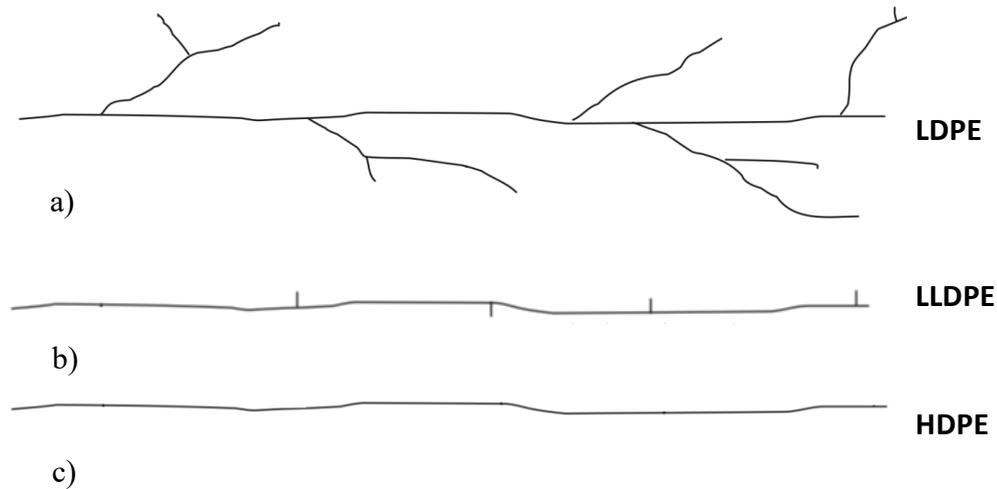


Figura 2. Estructura de los polietilenos lineales y ramificados y sus correspondientes acrónimos en inglés. a) Polietileno de baja densidad (LDPE) b) Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y c) Polietileno de alta densidad (HDPE)(46).

De los tres principales tipos de polietilenos, el LLDPE posee características de resistencia similar al HDPE y propiedades de flexibilidad parecidas al LDPE, lo cual lo hacen ser un material único para diferentes aplicaciones donde se requiere la combinación de ambas propiedades, como en películas y materiales aislantes de alta resistencia a la fricción y al rasgado. Sus propiedades como materiales aislantes son conocidas y esperadas, de acuerdo a su estructura química sin grupos funcionales o conductores, sin embargo, recientemente se ha reportado la obtención de nanocompuestos conductores y semi-conductores eléctricos y/o térmicos con diferentes tipos de nanopartículas a partir de diferentes tipos de polietilenos.

Por lo anterior, en este trabajo se seleccionó estudiar el LLDPE como matriz polimérica y como material potencial para la obtención de nanocompuestos semiconductores flexibles. En el siguiente apartado se describen los detalles más importantes de este polímero(47).

1.4.3. Polietileno lineal de baja densidad

El LLDPE es un copolímero de etileno y una α -olefina que puede ser de cadena corta (C_1 , C_2), mediana (C_4 , C_6) o larga ($> C_8$), la cual se introduce en la cadena principal del polímero de etileno, reduciendo la densidad y cristalinidad del material generando flexibilidad, y en proporciones arriba

del 20 % mol (dependiendo del comonomero), produce propiedades elásticas en los materiales. Entre los comonomeros más utilizados para la obtención de LLDPE se encuentran el propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y el único método con el cual se producen copolímeros homogéneos es mediante polimerizaciones por coordinación con catalizadores metallocenos.[\(47-49\)](#). La **Figura 3** muestra una representación esquemática de la obtención de LLDPE a partir de diferentes comonomeros (α -olefinas) y etileno.

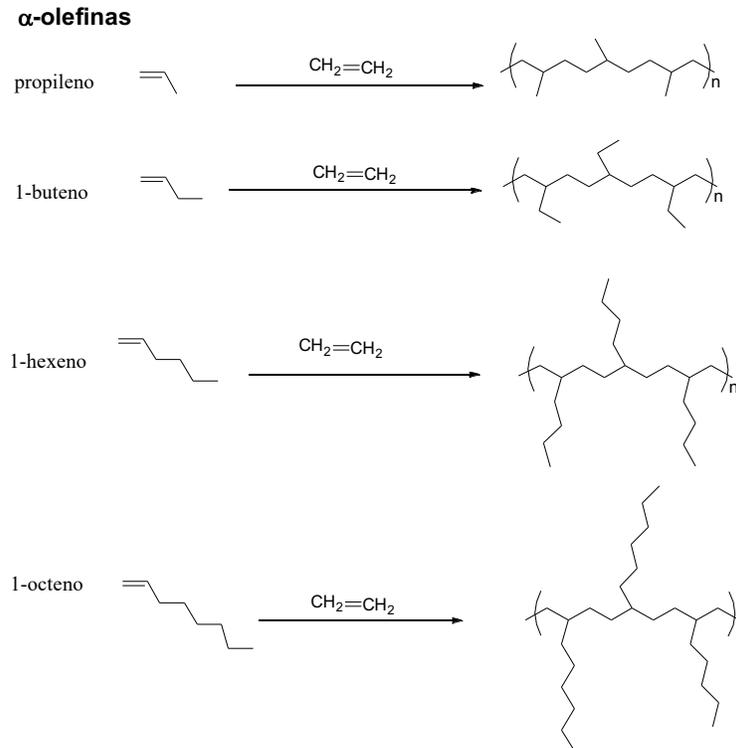


Figura 3. Estructura química de los comonomeros (α -olefinas) más utilizados y representación esquemática de las reacciones de copolimerización en la obtención de LLDPE.

A nivel comercial, los LLDPE más producidos son los copolímeros obtenidos con 1-hexeno y 1-octeno. Las ramificaciones de 4 y 6 carbonos, obtenidas con estos comonomeros, respectivamente, favorecen el deslice de las cadenas sin enredarse, generando materiales altamente procesables y resistentes a la degradación, a la fricción, y altamente resistentes al agrietamiento por tensión y al impacto. Además, tienen un color lechoso translúcido, y presenta buenas propiedades de barrera contra el vapor de agua y el alcohol.

El LLDPE, aunque no es un material conductor de electricidad en su estado puro, presenta algunas propiedades eléctricas interesantes que lo hacen adecuado para ciertas aplicaciones, especialmente

cuando se le incorpora aditivos o se combina con otros materiales. La conductividad eléctrica del LLDPE es extremadamente baja, prácticamente nula. Su resistividad es muy alta, generalmente en el orden de $10^{16} \Omega/\text{cm}$, dependiendo de factores como la pureza del material y las condiciones de procesamiento. Para el LLDPE, la constante dieléctrica típica se encuentra en el rango de 2.2 a 2.4 a temperatura ambiente (alrededor de 20-25 °C). Aunque el LLDPE en su forma pura no es conductor, cuando se combina con ciertos nanomateriales conductores, como grafeno, nanotubos de carbono o nanopartículas de plata, las propiedades eléctricas pueden modificarse para que el material sea conductor o semiconductores.

Tabla 1. Propiedades del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)(47).

| PROPIEDAD | VALORES |
|-----------------------------------|------------------------------|
| DENSIDAD A 20 °C | 940 – 950 kg /m ³ |
| T _g | -70 °C |
| TEMPERATURAS DE APLICACIÓN | -50 -90 °C |
| PUNTO DE FUSIÓN (T _c) | 123 °C |
| CALOR ESPECÍFICO A 20 °C | 2000-2300 °C |
| CONDUCTIVIDAD TÉRMICA A 20 °C | 350 – 395 mW/(mK) |

En la **Tabla 1** se pueden apreciar algunas de las características del LLDPE que lo hacen diferente a los demás polietilenos, como su temperatura de aplicación. La incorporación de comonomero le otorga diferentes propiedades como disminución su densidad específica y cristalinidad sin bajar su resistencia, y por otro lado ser un material de alta resistencia a la flexión. Como se mencionó anteriormente, la obtención del LLDPE mediante polimerizaciones por coordinación, específicamente con catalizadores de sitio único o metallocenos, es el método que garantiza la incorporación homogénea del comonomero, obteniendo materiales de alta calidad y resistencia a la degradación por fricción(50). Los catalizadores de sitio único son conocidos en polimerizaciones por coordinación por dar lugar a la formación de sitios activos con ambientes químicos homogéneos, obteniendo polimerizaciones con poblaciones poliméricas monomodales, ya que la cinética de polimerización es igual en todos los sitios formados.

1.5. Polimerizaciones por Coordinación

Las polimerizaciones por coordinación son reacciones de poliadición de monómeros vinílicos, donde el iniciador es un metal de transición, y a diferencia de otras poliadiciones como las polimerizaciones por radicales libres, el iniciador puede formar más de una cadena polimérica. En

las polimerizaciones por coordinación el sistema catalítico consiste de un catalizador (sal de metal de transición o metalloceno) y un activador (alquilaluminios o aluminóxanos) que al combinarse forman un sistema catiónico, donde la olefina se coordina al centro metálico e inicia la polimerización. Por ser de carácter iónico, los catalizadores de coordinación son sensibles a especies próticas con grupos polares, como el agua, alcoholes, aminas, etc., las cuales reaccionan con el catión iniciador, desactivando el sistema catalítico. Por lo anterior, las polimerizaciones por coordinación están limitadas a ciertos tipos de monómeros inertes, sin grupos funcionales, como el etileno, las α -olefinas y algunos dienos, ya que los monómeros con grupos funcionales destruyen el sistema catalítico y no polimerizan.

Las condiciones de polimerización generalmente son a presiones relativamente bajas entre 1 y 30 atm, temperaturas entre 50 y 90 °C, se utilizan disolventes inertes como medio de reacción, en solución, “*slurry*” o en fase gaseosa. Generalmente las polimerizaciones por coordinación de olefinas se llevan a cabo en *slurry* cuyo término se traduce técnicamente como “lodos”, debido a que la reacción inicia en un disolvente inerte como hexanos o tolueno, donde se encuentra disuelto el monómero a cierta presión, y el polímero producido es insoluble en el medio, formando los “lodos” o *slurry*([51](#)). Al igual que en otras poliadiciones las reacciones de transferencia pueden afectar la actividad y el peso molecular del polímero producido, sin embargo, éstas pueden ser controladas mediante las condiciones de polimerización, la concentración de catalizador y la relación metal de transición-activador.

Un aspecto importante de este tipo de polimerizaciones es que es un método donde es posible llevar a cabo polimerizaciones *in situ* en presencia de diversos tipos de nanopartículas que no contengan alta concentración de grupos funcionales (que desactiven el sistema catalítico). Mediante las polimerizaciones por coordinación se han logrado obtener nanocompuestos de diferentes tipos de polietilenos lineales principalmente HDPE y LLDPE con nanopartículas basadas en nanoestructuras de carbono (CNTs y grafenos)([52](#)). Los nanocompuestos de poliolefinas y nanoestructuras de carbono, obtenidos por coordinación producen materiales altamente homogéneos, comparados con las mezclas físicas, ya que en las polimerizaciones *in situ* se ha reportado que el catalizador se ancla en la superficie de las nanopartículas, donde posteriormente el polímero crece, de tal forma que los rellenos quedan homogénea e íntimamente incorporados en la matriz polimérica([53](#)). El tipo y naturaleza de los nanorellenos o nanopartículas

es muy importante, ya que la presencia y exceso de grupos funcionales como OH, epoxis, aminas o tioles, desactivan el catalizador metálico. Sin embargo, existen varios reportes sobre la obtención exitosa de nanocompuestos de diferentes tipos de polietilenos con CNTs de pared múltiple o sencilla, además de varios tipos de grafenos y óxidos de grafeno, mediante procesos de polimerización por coordinación, donde en algunos casos la actividad de los sistemas no se ve afectada, o inclusive se favorece(54). Lo anterior fue atribuido a la estabilización del sistema catalítico *in situ* el cual al estar anclado en las nanopartículas da lugar al mayor crecimiento de las cadenas poliméricas. El conocimiento a detalle del tipo de nanorellenos, en la obtención de nanocompuestos basado en poliolefinas, ha sido por lo tanto fundamental para la obtención de materiales con dispersiones homogéneas y, por ende, con propiedades mejoradas, en cuanto a resistencia mecánica y térmica, en diferentes proporciones de acuerdo al tipo de polietileno y nanorelleno.

1.6. Nanotubos de carbono y sus propiedades

Los nanotubos de carbono (CNTs) son estructuras cilíndricas huecas compuestas por átomos de carbono unidos en una red hexagonal, donde cada átomo de carbono presenta una hibridación sp^2 , formando tres enlaces covalentes con cada uno de sus carbonos vecinos. Esta configuración electrónica da lugar a la deslocalización de electrones en la estructura, confiriendo a los CNTs sus notables propiedades eléctricas, térmicas, mecánicas y ópticas. Los CNTs se clasifican según el número de capas que los conforman en dos tipos principales:

Nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs): Formados por una sola capa de átomos de carbono (**Figura 4a**), exhibiendo diámetros típicos en el rango de 0.4 a 3 nm (55, 56).

Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs): Compuestos por múltiples capas concéntricas de átomos de carbono (**Figura 4b**), con diámetros que pueden alcanzar hasta 100 nm (55, 56). La distancia entre las capas de grafeno en los MWCNTs es de aproximadamente 0.34 nm, similar a la distancia interplanar en el grafito.

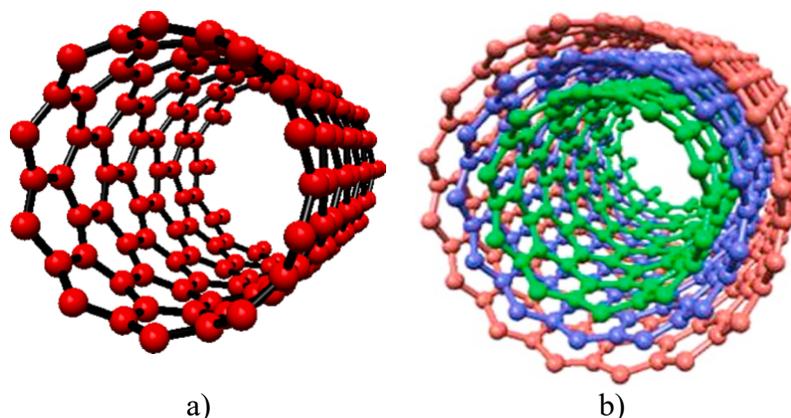


Figura 4. Nanotubos de carbono. a) SWNCT, b) MWCNT(57).

Los CNTs exhiben una combinación única de propiedades que los hacen atractivos para una amplia gama de aplicaciones. Estas propiedades pueden variar según el tipo de nanotubo (SWCNT o MWCNT) y su estructura específica (quiralidad, diámetro, longitud, defectos, etc.). En la **Tabla 2** se resumen algunas de las propiedades más relevantes de los CNTs.

Tabla 2. Propiedades relevantes de los CNTs.

| PROPIEDAD | SWCNTs | MWCNTs | REFERENCIAS |
|------------------------------------|--|--|--------------|
| DIÁMETRO | 0.4 a 3 nm | 2 a 100 nm | (55, 58) |
| LONGITUD | μm a mm | μm a mm | (55, 58) |
| CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA | Hasta ~10 ⁶ S/cm (metálicos), ~10 ² S/cm (semiconductores) | ~10 ⁵ - 10 ⁷ S/cm | (55, 59) |
| DENSIDAD DE CORRIENTE | 10 ⁷ - 10 ⁹ A/cm ² | 10 ⁹ A/cm ² | (55, 60) |
| RESISTENCIA MECÁNICA | Hasta ~100 GPa | 10-63 GPa | (55, 61, 62) |
| MÓDULO DE YOUNG | ~1 TPa | ~0.27 - 0.95 TPa | (62-64) |
| CONDUCTIVIDAD TÉRMICA | 2000 a 6000 W/(m·K) | Hasta 3000 W/(m·K) | (65, 66) |
| ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA | Hasta 2600 m ² /g | Depende del número de capas y diámetro | (55) |
| DENSIDAD | 1.3 a 1.4 g/cm ³ | 1.7 - 2.1 g/cm ³ | (55) |
| OTRAS PROPIEDADES | Alta flexibilidad, estabilidad química y térmica, pueden presentar comportamiento metálico o semiconductor dependiendo de su quiralidad. | Alta estabilidad térmica, buena estabilidad química, exhiben principalmente comportamiento metálico. | (66) |

En el contexto de esta tesis, los CNTs son de particular interés por su capacidad para mejorar las propiedades eléctricas y mecánicas de los polímeros, haciéndolos candidatos ideales para la fabricación de sensores piezorresistivos y termorresistivos.

1.7. Métodos de Incorporación de CNTs en Matrices Poliméricas

La incorporación efectiva de CNTs en matrices poliméricas es un paso crucial para aprovechar sus propiedades únicas en el desarrollo de materiales compuestos avanzados. A lo largo de los años, se han explorado diversas técnicas de procesamiento para lograr una dispersión homogénea y una fuerte interacción entre los CNTs y la matriz polimérica, cada una con sus propias ventajas y desafíos. Dentro de los más explorados, destacan: a) mezclado en solución, b) mezclado en fundido y c) polimerización *in situ*. El método de **mezclado en solución** consiste en dispersar los CNTs en un solvente adecuado, seguido de la mezcla con una solución del polímero. Posteriormente, el solvente se evapora para obtener el nanocompuesto sólido. Aunque este método puede lograr una buena dispersión de los CNTs a bajas concentraciones, presenta limitaciones en la escalabilidad y puede requerir el uso de solventes orgánicos, lo que plantea preocupaciones ambientales. En el método de **mezclado en fundido**, los CNTs se mezclan directamente con el polímero fundido a alta temperatura y esfuerzos de corte. Aunque es un método escalable y adecuado para la producción a gran escala, la alta viscosidad del polímero fundido puede dificultar la dispersión homogénea de los CNTs y aumentar el riesgo de daño a su estructura. En la **polimerización *in situ***, la dispersión de los CNTs en el monómero o una solución de monómeros se prepara antes de la polimerización. El polímero crece en presencia de los CNTs, lo que permite una mejor integración y adherencia interfacial entre los CNTs y la matriz polimérica. Esta técnica ofrece varias ventajas, incluyendo una mejor dispersión de los CNTs, un mayor control sobre la morfología del nanocompuesto, y reducción del daño a los CNTs.

La polimerización *in situ* ha ganado relevancia en la fabricación de nanocompuestos poliméricos con CNTs, especialmente para aplicaciones en sensores piezorresistivos, debido a sus múltiples ventajas, como son la mejor dispersión de los CNTs, control en la formación de redes percolativas más uniformes, reducción del daño estructural a los CNTs y flexibilidad en el diseño de los nanocompuestos.

A pesar de sus ventajas, la polimerización *in situ* también presenta desafíos, como el control de la cinética de polimerización en presencia de los CNTs y la posible formación de defectos en la

matriz. No obstante, su capacidad para producir nanocompuestos con una dispersión homogénea, una buena adhesión interfacial y un control preciso de la morfología la convierte en una técnica atractiva para la fabricación de sensores piezorresistivos.

A continuación, se comparan en la **Tabla 3** las ventajas y desventajas entre los tres tipos de mezclado y algunas de las aplicaciones más comunes de cada una.

Tabla 3. Ventajas y desventajas de los métodos de incorporación de CNTs en matrices poliméricas.

| MÉTODO | VENTAJAS | DESVENTAJAS | APLICACIONES COMUNES |
|-------------------------------|--|---|--|
| MEZCLADO EN SOLUCIÓN | Buena dispersión a bajas concentraciones, fácil implementación | Limitada solubilidad y escalabilidad, uso de solventes orgánicos | Investigación y desarrollo, prototipado |
| MEZCLADO EN FUNDIDO | Escalable, adecuado para producción a gran escala | Dispersión limitada, posible daño a los CNTs | Producción industrial de nanocompuestos |
| POLIMERIZACIÓN IN SITU | Excelente dispersión, control de la morfología, funcionalización, compatible con diversas matrices | Control de la cinética de polimerización, posible formación de defectos | Sensores, actuadores, materiales funcionales |

La elección del método de incorporación de CNTs en matrices poliméricas depende de diversos factores, como el tipo de CNT, la matriz polimérica, las propiedades deseadas del nanocompuesto y la aplicación final. La polimerización *in situ*, con sus ventajas en términos de dispersión y control de la morfología, se presenta como una estrategia prometedora para el desarrollo de sensores piezorresistivos de alto valor agregado basados en nanocompuestos poliméricos. La investigación continua en esta área, junto con el desarrollo de nuevas técnicas de procesamiento y funcionalización de las nanopartículas, permitirá superar las limitaciones actuales y expandir el uso de estos materiales en una amplia gama de aplicaciones tecnológicas.

1.8. Impresión 3D por medio de FFF para fabricación de modelos de nanocompuestos poliméricos

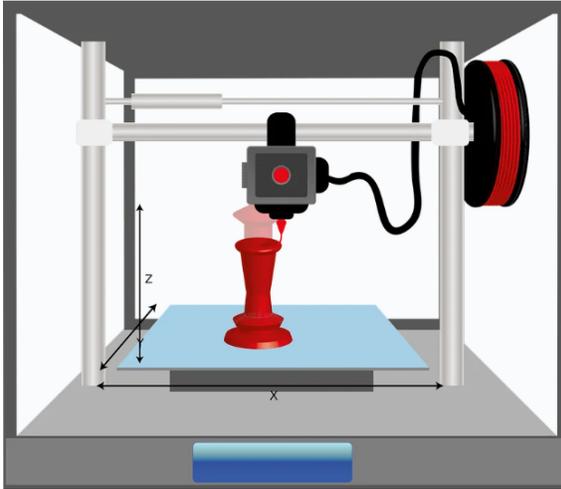
La impresión 3D FDM (Fused Deposition Modeling) o método de depósito en fundido es un proceso de fabricación aditiva que utiliza un filamento de termoplástico para construir objetos en tres dimensiones. Durante la impresión 3D FDM, el filamento se alimenta a través de una boquilla caliente que funde el material y lo deposita capa por capa en un patrón predeterminado para construir el objeto deseado.

En la mayoría de los artículos y documentos científicos, es común encontrar que los nanocompuestos se fabrican mediante el proceso de impresión FDM (Fused Deposition Modeling). Sin embargo, en este trabajo utilizaremos el término "impresión por FFF" (Fused Filament Fabrication o fabricación por fusión de filamento), ya que es más preciso, dado que el material utilizado en este proceso proviene de un filamento. Esta terminología refleja de manera más adecuada el método de fabricación empleado, que se basa en la extrusión de filamentos fundidos para la creación de la pieza final.

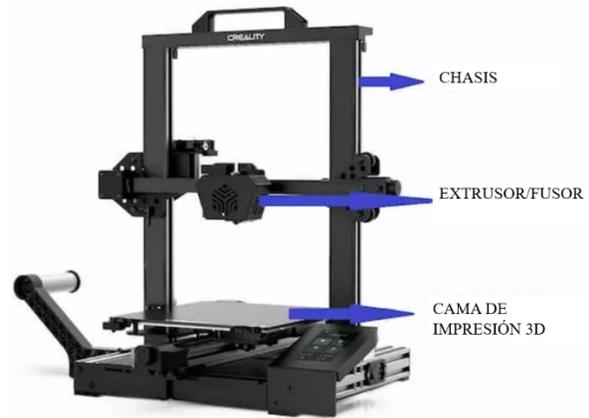
El proceso de impresión comienza con la creación de un modelo digital 3D del objeto deseado en un software de diseño asistido por computadora (CAD). El software luego divide el modelo en capas, y la impresora 3D FFF comienza a imprimir el objeto en capas sucesivas, fusionando las capas previas mientras construye la siguiente capa, hasta lograr el diseño deseado. Es importante en polímeros con rellenos como MWCNT tener en cuenta que no exista una aglomeración de material que pueda producir el atascamiento de la boquilla, que pueda producir una capacidad de impresión deficiente o pérdida de resolución superficial (rugosa).

Existen algunos tratamientos de curados posteriores a la impresión que pueden aumentar el módulo de Young y límite elástico, en el caso de los compuestos grafeno-polímero, independientes de la concentración del grafeno([67](#)).

En la **Figura 5** se presenta un modelo de impresora 3D con los ejes X, Y y Z (**Figura 5a**) y una impresora 3D con las partes más importantes de su estructura (**Figura 5b**).



a)



b)

Figura 5. Modelo de impresora 3D (FFF) con ejes X, Y y Z. b) Impresora 3D con sus partes más importantes.

Algunas de las características más importantes que debe poseer un polímero o nanocompuesto para que sea adecuado para la impresión 3D mediante el proceso de FFF son las siguientes:

Características Físicas:

Diámetro. El filamento debe tener un diámetro consistente y preciso, generalmente 1.75 mm o 2.85 mm, para asegurar una extrusión uniforme.

Redondez. La sección transversal del filamento debe ser lo más circular posible para evitar problemas de alimentación y extrusión.

Densidad. La densidad del material afecta la cantidad de filamento necesaria para imprimir una pieza y su peso final.

Humedad. Los filamentos termoplásticos pueden absorber humedad del ambiente, lo que puede causar problemas durante la impresión. Es importante mantenerlos en un ambiente seco.

Características Mecánicas:

Resistencia a la tracción. El filamento debe tener suficiente resistencia a la tracción para que la pieza impresa no se rompa fácilmente.

Módulo de elasticidad. Esta propiedad determina la rigidez del material y su capacidad para resistir la deformación.

Resistencia al impacto. La resistencia al impacto indica la capacidad del material para absorber energía antes de fracturarse.

Características Térmicas:

Temperatura de transición vítrea (T_g). La T_g es la temperatura a la cual el material pasa de un estado vítreo (rígido) a un estado gomoso (flexible). El filamento debe tener una T_g lo suficientemente alta para que la pieza impresa mantenga su forma a temperatura ambiente.

Temperatura de fusión (T_f). La T_f es la temperatura a la cual el material se funde. Debe ser lo suficientemente baja para que pueda ser procesado por la impresora 3D, pero lo suficientemente alta para que la pieza impresa no se deforme con el calor.

Coefficiente de expansión térmica. Esta propiedad indica cuánto se expande o contrae el material con los cambios de temperatura. Un coeficiente de expansión térmica bajo es deseable para evitar deformaciones en la pieza impresa.

Características Reológicas:

Viscosidad. La viscosidad del material fundido determina la facilidad con la que fluye a través de la boquilla de la impresora. Una viscosidad adecuada es crucial para una extrusión uniforme y la formación de capas bien definidas.

Fluencia. La fluencia describe la deformación del material bajo tensión constante. Un filamento con baja fluencia a la temperatura de impresión ayudará a mantener la dimensionalidad de la pieza.

La impresión 3D ha revolucionado la fabricación y el diseño, ofreciendo una versatilidad sin precedentes en la creación de objetos. Uno de los puntos claves de esta tecnología se encuentra en los polímeros, materiales que han demostrado ser esenciales por sus propiedades únicas y su adaptabilidad a diversas aplicaciones. Entre los más utilizados destacan el PLA([68](#)), conocido por su facilidad de uso y biodegradabilidad; el ABS([69](#)), valorado por su resistencia y durabilidad; y el PETG([70](#)), que combina las mejores características de los anteriores. Otros polímeros, como el TPU([71](#)) y el Nylon([72](#)), aportan flexibilidad y robustez, respectivamente, lo que permite la creación de piezas funcionales y mecánicas. Esta variedad de materiales permite a los diseñadores e ingenieros seleccionar el polímero adecuado para cada proyecto, optimizando así el rendimiento y la sostenibilidad de sus creaciones.

Los polietilenos, y en específico los polietilenos lineales de baja densidad no han sido reportados para su uso en tecnología 3D, tal vez debido a la dificultad de procesar capa con capa, por lo que no existen reportes sobre su impresión 3D. Por lo cual en este trabajo se presenta su uso, cargado de nanotubos de carbono de pared múltiple, para aumentar tanto sus propiedades mecánicas, como las eléctricas, y así poder obtener un prototipo impreso 3D para su uso en materiales que presenten propiedades termorresistivas y piezorresistivas.

1.9. Nanocompuestos de LLDPE con nanopartículas de carbono

La incorporación de nanotubos de carbono en matrices de LLDPE puede ser un desafío debido a la naturaleza hidrofóbica de ambos materiales, por lo cual, para mejorarla, diversos estudios han mostrado que la incorporación de CNTs en matrices de PE mejoran significativamente las propiedades mecánicas del material. Enlazar mencionando los métodos de obtención de nanocompuestos de LLDPE.

Por ejemplo, lo reportado por Beloshenko V. *et al.*, el cual al incorporar MWCNT a la matriz polimérica de LLDPE con 1-octeno (comercial), mediante un mezclador Henschel llevando a una extrusora, observó el aumento del módulo de Young, la tensión de fluencia, la elongación a la rotura y la resistencia al impacto, los cuales están relacionados con una mayor dispersión del nanorelleno, la orientación molecular de la matriz polimérica y un mayor grado de cristalinidad(73).

S. Shi *et al.*(74) prepararon nanocompuestos de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE comercial) con diferentes niveles de carga de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) mediante moldeo por microinyección, en los cuales la resistencia a la tracción, el módulo y la tenacidad de los compuestos con 1 % en peso de MWCNT aumentaron en un 64.1 %, 100 % y 134.6 %, respectivamente.

También se ha estudiado la modificación de la cadena principal de LLDPE con comonómeros para mejorar su interacción con los nanorellenos, como sucedió con Vasileiou, A. *et al.* Quienes produjeron compuestos de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con nanotubos de carbono de pared múltiples (MWCNT) y grafeno térmicamente reducido (TRGO) mediante la técnica de mezclado en estado fundido. Los compuestos se compatibilizaron injertando grupos de piridina

aromática en la cadena principal de LLDPE, obteniendo compuestos con una conductividad eléctrica de 1×10^{-6} S/m(75).

La incorporación de nanopartículas mediante polimerización *in situ* ha demostrado ser más efectiva en la dispersión eficiente de los nanotubos en la matriz polimérica y la obtención de nanocompuestos con propiedades mejoradas, además de que se ha reportado un aumento en la resistencia a la tracción y la rigidez de los compuestos CNT/PE, atribuible a la alta resistencia de los CNTs y su capacidad de formar una red de refuerzo en la matriz polimérica, como el trabajo realizado por A. Castro Pinheiro *et al.*, que incorporó al LLDPE diferentes tipos de nanorellenos (TiO₂, MWCNT, grafito expandido y bohemita) por polimerización *in situ* utilizando un sistema de catalizador de {TpMs}NiCl y Cp₂ZrCl₂, variando el contenido de nanorelleno de 1.30 a 1.80 % en peso, obteniendo un módulo de almacenamiento superior con los MWCNT, lo que sugiere dispersión homogénea en la matriz polimérica(76).

Al polimerizar *in situ*, la actividad catalítica tiende a disminuir al agregar nanorellenos de carbono, como en el trabajo reportado por N. Nabizadeh *et al.*(77), quienes utilizaron este tipo de polimerización, para obtener un nanocompuesto basado en etileno/1-hexeno y nanopartículas de carbono (MWCNT y nanoplaquetas de grafeno) utilizando un catalizador de tipo Ziegler-Natta modificado, activado con trietilaluminio como co-catalizador. Se observó que la actividad de copolimerización disminuyó con la adición de las nanopartículas de carbono al reactor. En los nanocompuestos se observó una disminución de la temperatura de fusión en comparación con el copolímero puro, mientras que el flujo de calor de fusión, la cristalinidad y la densidad aumentaron.

Una de las propiedades eléctricas que se pueden mejorar en los nanocompuestos derivados de LLDPE y MWCNT son las propiedades piezorresistivas y termorresistivas. En los compuestos de CNT/PE, la incorporación de nanotubos de carbono ha demostrado aumentar significativamente la sensibilidad piezorresistiva del material. Los CNTs actúan como refuerzos en la matriz polimérica, proporcionando canales conductores que responden a la deformación mecánica(34). Esto genera un cambio en la resistencia del material, que se puede utilizar para aplicaciones en sensores de presión o tensión. Varios estudios han mostrado que los compuestos CNT/PE exhiben un comportamiento piezorresistivo notable, donde la relación entre la deformación aplicada y el cambio en la resistividad se puede ajustar mediante la concentración de CNTs. Además, se ha observado que la dispersión de los CNTs en la matriz polimérica afecta directamente la magnitud

de la respuesta piezorresistiva, como lo reportado por G. Chen *et al.*, quienes estudian nanocompuestos de polietileno de alta densidad (HDPE)/grafito foliado (FG). Estos nanocompuestos presentaron un comportamiento piezorresistivo mucho más distintivo (respuesta eléctrica bajo presión aplicada), en comparación con los compuestos de polímeros conductores convencionales. Observaron que existe un punto crítico por debajo del cual la resistencia del compuesto disminuye con el tiempo a tensiones fijas más bajas y por encima del cual la resistividad aumenta con el tiempo a tensiones fijas más altas. Este proceso se ve afectado por la tensión aplicada y el contenido de relleno(78).

Las propiedades termorresistivas se refieren al comportamiento de los materiales frente a variaciones de temperatura, particularmente en términos de conductividad térmica y estabilidad. La incorporación de CNTs en el PE mejora significativamente su capacidad para disipar el calor, lo que resulta en una mejor respuesta a cambios térmicos. Los nanotubos de carbono tienen una excelente conductividad térmica, lo que permite que los compuestos CNT/PE gestionen mejor el calor en comparación con el PE puro. Este comportamiento termorresistivo hace que los compuestos sean útiles en aplicaciones donde se requieren materiales con buena conductividad térmica y estabilidad a temperaturas elevadas(79).

Estos nanocompuestos con nanorellenos de carbono y polietileno, han sido utilizados por medio de impresión 3D o fabricación aditiva, la cual ha revolucionado la industria de los materiales, permitiendo la creación de objetos tridimensionales mediante la adición sucesiva de capas de material. El polietileno (PE), particularmente en sus variantes de baja densidad (LDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE), es muy apreciado debido a su bajo costo, facilidad de procesamiento, y buena resistencia mecánica, no obstante, su desempeño en aplicaciones de impresión 3D puede ser limitado por su baja rigidez, escasa resistencia al impacto a temperaturas elevadas y una deficiente adherencia entre capas durante la impresión.

Se encuentran estudios como el caso de P. Verma *et al.*(80) donde presenta nanocompuestos de copolímero aleatorio de polipropileno reforzados con CNTs para la fabricación aditiva de materiales piezorresistivos auto-detectores a través de la fabricación de filamentos fundidos. Los filamentos de materia prima de PPR/CNT se sintetizaron mediante una mezcla de fusión inducida por alto esfuerzo cortante con una carga controlada de CNT de hasta el 8 % en peso para permitir la impresión tridimensional (3D) de compuestos de PP/CNT. Se descubrió que los CNTs mejoran

la cristalinidad (hasta un 6 %) en las piezas impresas con PP, lo que contribuye al efecto general de refuerzo de CNT que aumenta tanto la rigidez como la resistencia (aumentos del 56 % en el módulo y del 40 % en la resistencia con una carga de CNT del 8 % en peso).

Los filamentos para impresión 3D requieren características clave como baja viscosidad durante el proceso de extrusión, buena adherencia entre capas, alta resistencia mecánica y térmica, y baja deformación durante la impresión. Estas propiedades son cruciales para obtener piezas funcionales y duraderas. Para mejorar estas características, se están explorando materiales compuestos, donde el PE puede ser reforzado mediante la incorporación CNTs (81).

La modificación del LLDPE con CNTs ofrece un gran potencial para mejorar las propiedades de este material termoplástico, abriendo la puerta a nuevas aplicaciones tecnológicas. Sin embargo, la dispersión homogénea de los CNTs, la compatibilidad de la interfaz y el costo de producción siguen siendo desafíos importantes. La investigación futura deberá centrarse en optimizar las técnicas de incorporación, mejorar la funcionalización de los CNTs y reducir los costos asociados con la producción de estos materiales compuestos.

Un aspecto crucial que aborda este proyecto radica en la obtención de sensores altamente deformables que cubran las limitaciones de las galgas extensiométricas, las cuales están diseñadas para medir deformaciones de hasta un 3%. Muchos materiales, como los termoplásticos, pueden experimentar deformaciones superiores al 100%, lo cual hace que los sensores tradicionales no sean adecuados para este tipo de materiales. Además, otro desafío significativo es la ausencia de adhesivos específicamente optimizados para la fijación de las galgas extensiométricas sobre las superficies de polímeros inertes como las poliolefinas, lo que limita aún más la precisión y confiabilidad de las mediciones de deformación.

En este trabajo se estudió la síntesis *in situ* de nanocompuestos de LLDPE con nanorellenos de MWCNT con la finalidad de obtener materiales poliméricos con propiedades viscoelásticas apropiadas para su procesamiento por impresión 3D mediante FFF, conservando sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas para su aplicación en sensores piezorresistivos y termorresistivos.

2 HIPÓTESIS

La incorporación de MWCNTs en la copolimerización *in situ* de etileno y 1-octeno permitirá la fabricación de prototipos porosos con propiedades piezorresistivas y termorresistivas mediante impresión 3D, sin comprometer la resistencia mecánica del LLDPE.

3 OBJETIVOS

3.1 General

Desarrollar prototipos porosos de sensores piezorresistivos y termorresistivos por impresión 3D a base de LLDPE y MWCNTs.

3.2 Específicos

- Sintetizar nanocompuestos de LLDPE con diferentes contenidos de MWCNTs por copolimerización *in situ*, hasta alcanzar la percolación eléctrica.
- Evaluar las propiedades fisicoquímicas y morfológicas de los nanocompuestos de MWCNT/LLDPE para establecer relaciones estructura-propiedades.
- Obtener filamentos de MWCNT/LLDPE con características que permitan su impresión en 3D.
- Evaluar las propiedades piezorresistivas y termorresistivas de prototipos porosos obtenidos por impresión 3D.

4 MATERIALES Y MÉTODOS

En la **Figura 6** se resume el esquema general del proyecto, el cual se divide en tres etapas: 1) Síntesis y caracterización de los nanocompuestos de MWCNT/LLDPE, 2) fabricación de filamentos e impresión 3D y 3) caracterización piezorresistiva y termorresistiva. En la primera etapa, se sintetizaron nanocompuestos con 1, 3 y 5% en masa de MWCNTs en un reactor de 600 mL, luego estos materiales se caracterizaron fisicoquímicamente y se midió la conductividad eléctrica. Se eligió uno de los materiales y se procedió a escalar la reacción en un reactor de 1 galón. En la segunda etapa se manufacturaron filamentos para impresión 3D con diámetro uniforme de 1.75 ± 0.2 mm. Se procedió a imprimir los especímenes para la caracterización

eléctrica, piezorresistiva y termorresistiva. Finalmente, en la tercera etapa se procedió con la caracterización piezorresistiva y termorresistiva.

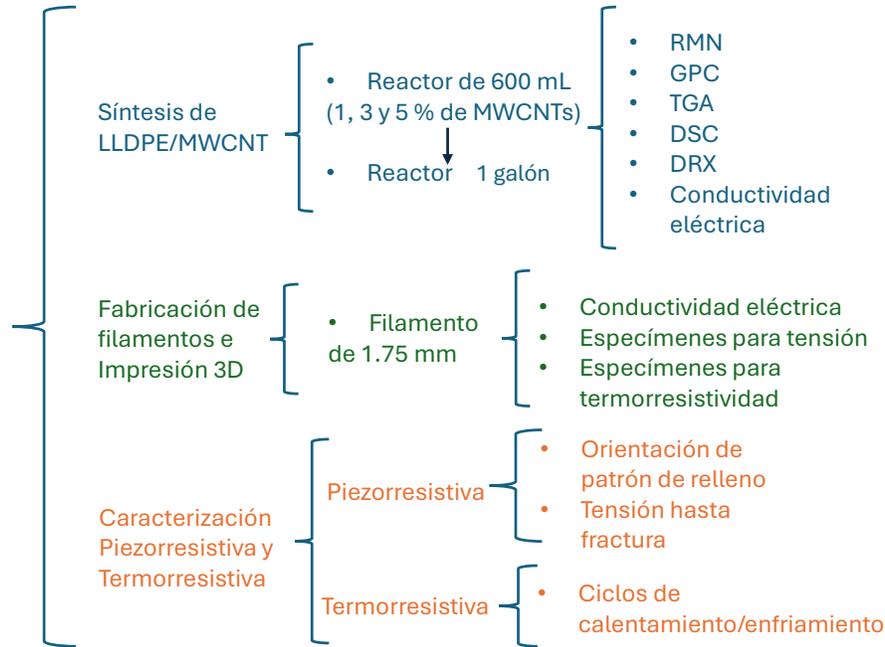


Figura 6. Esquema general de trabajo.

4.1. Materiales

Para la síntesis del LLDPE se empleó etileno de grado CP de Infra, 1-octeno con una pureza del 98% y dicloruro de zirconoceno con pureza del 99%. Se utilizó el metilaluminoxano modificado (MMAO) como cocatalizador (Akzo Nobel). También se empleó tolueno anhidro y desgasificado con argón como disolvente, así como un purificador de impurezas próticas “*scavenger*” (TIBA al 25 % en peso en tolueno de Sigma-Aldrich) para eliminar trazas de humedad. Adicionalmente, se emplearon metanol, ácido clorhídrico y tetracloroetano. Los MWCNTs (NC7000), adquiridos en NanocylTM, tienen un área superficial de 250-300 m²/g, un diámetro promedio de 9.5 nm, una longitud promedio de 1.5 μm y una pureza del 90%. Todas las reacciones de polimerización y copolimerizaciones, así como el tratamiento de los MWCNT se hicieron bajo condiciones de atmósfera inerte en Ar o N₂, en las líneas de Ar-Vacío del manifold de vidrio o en los reactores de polimerización.

4.2. Síntesis exploratoria de nanocompuestos de LLDPE con diferentes contenidos de MWCNTs

La obtención *in situ* de los nanocompuestos MWCNT/LLDPE se probó a tres concentraciones teóricas en % en peso de los MWCNT, 1 % (PE-CNT-1), 3 % (PE-CNT-3) y 5 % (PE-CNT-5) adicionando 5 mL (0.03 mol) de 1-octeno en cada reacción. Previo a la síntesis *in situ* de los nanocompuestos se obtuvo el copolímero (LLDPE) sin nanopartículas, como material de referencia para estimar la cantidad de MWCNT a adicionar en cada copolimerización *in situ*.

Las copolimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor Parr de 600 mL, equipado con sello magnético y control de temperatura (72 °C), se utilizaron 200 mL de tolueno en cada reacción y agitación mecánica de 500 rpm. La línea de alimentación de etileno al reactor está conectada a un flujómetro medidor del consumo de monómero, acoplado a un sistema de adquisición de datos Labview. Como catalizador se utilizó el zirconoceno $n\text{Bu-Cp}_2\text{ZrCl}_2$ activado con metilaluminoxano (MMAO), a una relación Al/ Zr = 250. El catalizador de zirconio se adicionó en una concentración de 2.54×10^{-5} mol, y la presión de etileno se fijó en 42 psi (2.9 bar) durante 10 o 15 minutos de reacción.

En un procedimiento común, el reactor se carga con 200 mL de tolueno, se adicionan 5 mL de 1-octeno y 2 mL de tri-isobutilaluminio (TIBA). La mezcla se agita a 500 rpm, y la solución se satura con 42 psi de etileno durante 1 h a 70 °C, donde el TIBA actúa como purificador del medio de reacción. Después de este tiempo, se libera la presión de etileno hasta 20 psi, y bajo corriente de etileno se adiciona el catalizador zirconoceno, previamente activado con la cantidad correspondiente de MMAO. Inmediatamente se abre la válvula de etileno a 42 psi, y la reacción se lleva a cabo durante el tiempo establecido (10 o 15 minutos).

En las copolimerizaciones *in situ*, la cantidad correspondiente de MWCNT se suspendió en 100 mL de tolueno en un frasco Wheaton, y las nanopartículas se dispersaron en un baño de ultrasonido durante 1 h a 64 °C. La suspensión se vertió en el reactor Parr previamente cargado con el comonómero (5 mL de 1-octeno) y el TIBA (2 mL) en 100 mL de tolueno, y posteriormente se siguió el procedimiento descrito en el párrafo anterior. Al término de la reacción, se cerró la válvula de etileno, la temperatura se estableció en 30 °C, y la presión de etileno se liberó hasta presión atmosférica. Después, bajo atmósfera de nitrógeno se adicionaron 10 mL de metanol acidificado al 10 % en peso con HCl, agitando a 500 rpm durante 30 minutos, para eliminar los residuos de

catalizador y co-catalizador. El copolímero obtenido se descargó del reactor a un vaso de precipitados, se lavó dos veces con 200 mL de metanol y se secó a 60 °C durante al menos 8 h.

El LLDPE y los nanocompuestos se caracterizaron por Resonancia magnética nuclear de carbono en modo *inverse gate* (RMN- ^{13}C), Calorimetría diferencial de barrido (DSC), Análisis termogravimétrico (TGA), Difracción de rayos X (DXR), espectroscopía de Infrarrojo por reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) y Cromatografía por permeación en gel (GPC).

En la **Figura 7** se muestran la imagen del reactor de 600 mL utilizados en la obtención de los copolímeros y en el polímero de referencia, y en la **Tabla 4** se muestra la nomenclatura asignada a los materiales obtenidos en las copolimerizaciones in situ realizadas a tres concentraciones de MWCNT, además del copolímero de referencia sin nanotubos.



Figura 7. Reactor de copolimerización de 600 mL, utilizados en la obtención del copolímero LLDPE y los nanocompuestos MWCNT/LLDPE a diferentes concentraciones de MWCNT.

Tabla 4. Nomenclatura del LLDPE de referencia y los nanocompuestos MWCNT/LLDPE obtenidos en este trabajo.

| MATERIALES SINTETIZADOS: | |
|---------------------------------|------------------------|
| MUESTRA | % PESO ESPERADO |
| PE-REF | (0%) MWCNT |
| PE-CNT-1 | (1%) MWCNT |
| PE-CNT-3 | (3%) MWCNT |
| PE-CNT-5 | (5%) MWCNT |

4.3. Nanocompuestos de MWCNT/LLDPE para la obtención de filamentos imprimibles

La reacción de copolimerización de etileno y 1-octeno en presencia de 5% en peso esperado de MWCNT, se llevó a cabo a mayor escala en un reactor Parr de un galón (3.8 L). El reactor fue previamente tratado a 180 °C y presión reducida de 10^{-1} mm de Hg durante 1 h, para eliminar trazas de humedad y compuestos próticos que puedan interferir con la copolimerización.

Para la copolimerización *in situ* se utilizaron 5 g de MWCNT, los cuales se suspendieron aparte, en un frasco Wheaton de 1L, en 900 mL de tolueno anhidro, y se llevaron al baño de ultrasonido previamente calentado a 64 °C, sonicando la suspensión durante 1 h. Posteriormente, la suspensión con los MWCNT se cargó en el reactor de 1 galón, y el frasco Wheaton se enjuagó con otros 1000 mL de tolueno, para arrastrar todas las nanopartículas, agregando así un total de 1.9 L del disolvente. Después se adicionaron 100 mL de 1-octeno recién destilado con sodio bajo atmósfera inerte, y a continuación se agregaron 10mL de MMAO disuelto en 10 mL de tolueno. La mezcla se agitó a 300 rpm, durante media hora a 70°C bajo atmósfera de 42 psi (2.9 bar) de etileno. Pasado éste tiempo se agregaron 0.01 g del catalizador n-BuCp₂ZrCl₂ previamente activado con 4.7 mL de la solución de MMAO diluida en 5 mL de tolueno. La temperatura se ajustó a 70°C, la agitación a 300 rpm, y se abrió la válvula de etileno a 42 psi por un tiempo de reacción de 1 h. Al término del tiempo establecido para la reacción, se cierra la válvula de alimentación de etileno, se libera la presión del mismo, y se disminuye la temperatura a 25 °C. El copolímero o el nanocompuesto obtenido se descargó en un recipiente de plástico que contenía 2 L de metanol acidificado al 5 % en peso con ácido clorhídrico, el material se filtró y se lavó dos veces más con 2 L de metanol puro. El nanocompuesto obtenido se secó a una temperatura de 60°C en una estufa de vacío por al menos 8 h. En la **Figura 8** se muestra el reactor de 1 galón utilizado para la obtención del copolímero LLDPE (**Figura 8b**) y el nanocompuesto MWCNT/LLDPE (**Figura 8c**), en las copolimerizaciones sin nanopartículas y la copolimerización *in situ*, respectivamente.



a)



b)



c)

Figura 8. a) Reactor de copolimerización de 1 galón b) Material de referencia LLDPE c) Nanocompuesto MWCNT/LDPE con 5 % en peso esperado de MWCNT.

Los prototipos obtenidos de cada filamento fueron nombrados como se muestra en la **Tabla 5**, con las claves en terminación 3D para una mejor identificación y diferenciación de los materiales obtenidos a menor escala.

Tabla 5. Nomenclatura del LLDPE de referencia y el nanocompuesto MWCNT/LLDPE a 5% en peso esperado de MWCNT obtenidos en este trabajo.

| <i>MATERIALES SINTETIZADOS:</i> | |
|--|------------------------|
| MUESTRA | % PESO ESPERADO |
| PE-3D | (0%) MWCNT |
| PE-CNT-3D | (5%) MWCNT |

4.4. Obtención de Filamentos e impresión 3D

Los filamentos para impresión 3D se fabricaron utilizando un sistema de extrusión monohusillo FILABOT X6, equipado con un sistema de enfriamiento por aire y embobinado automático (Figura 9). El husillo empleado presentaba una relación L/D de 24:1. Para la producción de filamentos con un diámetro de 1.75 ± 0.2 mm, se estableció un perfil de temperaturas de 60, 150, 160 y desde la zona de alimentación hasta el dado, manteniendo una velocidad de rotación de 25 rpm.



Figura 9. Sistema de extrusión para la obtención de filamentos para impresión 3D.

Por impresión 3D, se obtuvieron especímenes para ensayos de DMA, conductividad eléctrica, piezorresistividad a tensión monótonica y termorresistividad. Se utilizó una impresora Prusa MK4, equipada con una boquilla de 0.4 mm. Los parámetros de impresión incluyeron una temperatura de extrusión de 190 °C, una temperatura de plataforma de 100 °C, una rapidez de impresión de 45 mm/s, y un diseño con 3 capas de perímetro y sin capas en las partes inferior y superior.

4.5. Caracterización de los nanocompuestos

4.5.1. Resonancia Magnética Nuclear

Se utilizó un espectrómetro Bruker (Billerica, MA, USA), Advance III 400 MHz. Las muestras de entre 40 y 50 mg de LLDPE o nanocompuestos MWCNT/LLDPE fueron disueltas en 2 mL tetracloroetano caliente en tubos de RMN de 5 mm de diámetro, y posteriormente se introdujo un capilar sellado con agua deuterada como referencia externa. Los espectros de RMN de ^{13}C se obtuvieron en modo *inverse gate*, con tiempos de relajación de 20 segundos, por aproximadamente 8 h de barrido.

4.5.2. Cromatografía por permeación de gel de alta temperatura

Se pesaron 25 mg de la muestra del copolímero o los nanocompuestos, y se disolvieron en 15 mL de 1,2,4-Triclorobenceno en un vial con agitación magnética, por 1 h a 170 °C. Después la solución se filtró a través de filtros de acero inoxidable (0.5 μ) para eliminar material insoluble. La solución filtrada de las muestras se inyectó en un equipo de cromatografía de permeación en gel Agilent PL-GPC 220 bajo las siguientes condiciones: temperatura: 140 °C, fase móvil: 1,2,4-Triclorobenceno, volumen de inyección: 200 μ L. Se utilizaron 3 columnas lineales PLgel 10 μ MIXED-B LS 300 x 7.5 mm, y detectores de índice de refracción (IR) y viscosidad.

4.5.3. Calorimetría Diferencial de Barrido

El comportamiento térmico de los materiales se estudió por calorimetría diferencial de barrido utilizando un equipo DSC Discovery 2500 de TA Instrument, las masas de las muestras oscilaron aproximadamente entre 8 a 10 mg y recibieron dos ciclos de calentamiento desde temperatura ambiente (25 °C) hasta 160°C y un ciclo de enfriamiento de 160 °C hasta 30 °C a una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 10 °C/min, en atmósfera de nitrógeno (50 mL/min).

4.5.4. Análisis Termogravimétrico

Los análisis termogravimétricos de los materiales se realizaron en un equipo TGA Discovery 5500 de TA Instruments y se obtuvo la curva térmica TGA de los materiales. Las muestras fueron calentadas desde 25 °C hasta 800 °C a una tasa de calentamiento de 10 °C/min bajo atmósfera inerte (nitrógeno hasta 600 °C y atmósfera de oxígeno hasta 700 °C) con una tasa de calentamiento de 50 mL/min.

4.7. Caracterización morfológica

4.7.1. Microscopía electrónica de barrido

La morfología y dispersión de los MWCNT en los nanocompuestos se analizó por microscopía electrónica de barrido, en un equipo JEOL JSM7401F con un voltaje de aceleración de 5.0 kV, por electrones secundarios (LEI), las muestras procesadas como películas se fracturaron a condiciones criogénicas con nitrógeno líquido, y se recubrieron con una capa de pintura de Au-Pd. La

morfología de las muestras se analizó sobre el corte transversal a una distancia de trabajo (WD) de 6 mm.

4.8. Caracterización eléctrica

La caracterización de la conductividad eléctrica se llevó a cabo en especímenes rectangulares con dimensiones de 15 mm x 7.5 mm x 3 mm (**Figura 10a**). Para evaluar el efecto de la orientación en la conductividad, se imprimieron tres especímenes por muestra, cada uno con un patrón de relleno lineal unidireccional orientado en ángulos de 0, 15, 30 y 45° con respecto al eje X (**Figuras 10b-e**). Antes de las mediciones, los extremos de los especímenes se recubrieron con pintura de plata electroconductora, manteniendo una separación nominal de 12 mm entre los electrodos. La resistencia eléctrica se midió en una configuración de dos puntas, utilizando un electrómetro Keysight modelo B2987A. La conductividad eléctrica volumétrica se obtuvo como:

$$\sigma_e = \frac{l}{RA} \quad (1)$$

donde l es la distancia entre los electrodos, R la resistencia medida y A el área de sección transversal.

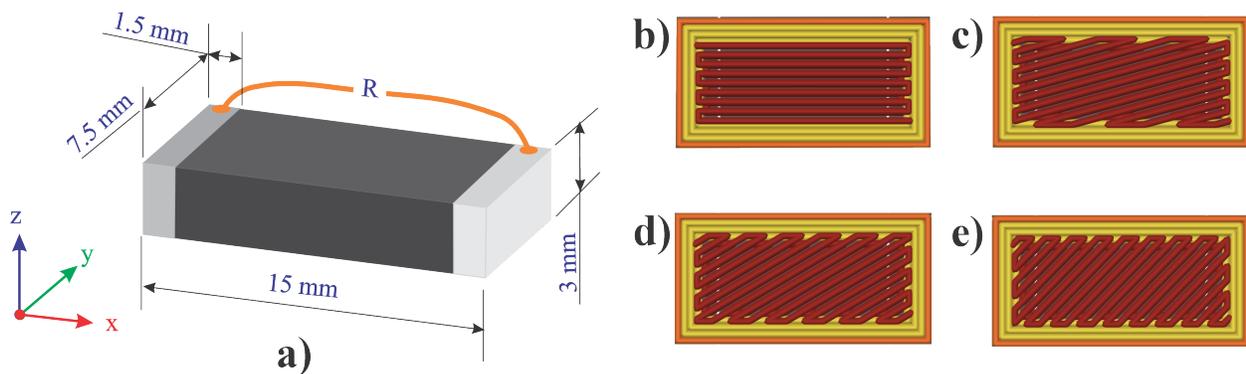


Figura 10. Especimen para medición de conductividad eléctrica. a) dimensiones y configuración de electrodo, b) orientación a 0°, c) 15°, d) 30° y e) 45°.

4.9. Análisis Mecánico Dinámico

La caracterización termomecánica se llevó a cabo mediante análisis mecánico dinámico (DMA) utilizando un equipo DMA Q800. Se emplearon especímenes en configuración de viga simple en

voladizo, sometidos a un modo de carga de flexión con una amplitud de $20\ \mu\text{m}$ y una frecuencia de $1\ \text{Hz}$. Los especímenes eran prismas rectangulares de $35.5\ \text{mm} \times 12.7\ \text{mm} \times 3.2\ \text{mm}$ (**Figura 11a**). El análisis se realizó en un intervalo de temperatura de 40 a $100\ ^\circ\text{C}$, con una tasa de calentamiento de $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$. Se investigó el efecto de la orientación del patrón de relleno rectilíneo en la respuesta termomecánica, considerando ángulos de $0, 15, 30, 45, 60, 75$ y 90° (**Figuras 11b-g**) debido a la asimetría inherente a la configuración de carga en voladizo.

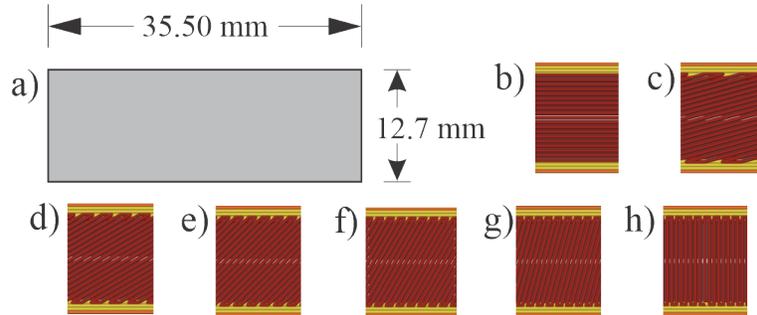


Figura 11. Especimen para DMA. a) Geometría y dimensiones del espécimen, b) patrón de relleno a 0° , c) 15° , d) 30° , e) 45° , f) 60° , g) 75° y h) 90° .

4.10. Caracterización electromecánica a tensión

La caracterización piezorresistiva a tensión se realizó utilizando una máquina de ensayos universales Shimadzu AGX, equipada con una celda de carga de $10\ \text{kN}$ y con control de desplazamiento. Las dimensiones del espécimen y la configuración de los electrodos se detallan en la **Figura 12a**. Se investigó el efecto de la orientación del patrón de relleno, que en este caso fue rectilíneo, en ángulos de $0, 15, 30$ y 45° (**Figuras 12b-e**).

Cada muestra se sometió a ensayos de tensión cuasiestática hasta su fractura, a una tasa de desplazamiento de cabezal de $10\ \text{mm}/\text{min}$. Simultáneamente, se registró la resistencia eléctrica en tiempo real durante la prueba mediante un multímetro de banco Keysight 34460A. A partir de esta caracterización, se determinaron el módulo elástico (E), el esfuerzo de fluencia (σ_f) y el factor de galga (GF). El módulo elástico se calculó como la pendiente en la región lineal elástica de la curva de esfuerzo (σ) vs deformación (ε), mientras que el factor de galga se obtuvo como la pendiente de la curva de cambio de resistencia relativa ($\Delta R/R_0$) vs. ε . Para cada muestra, se ensayaron 5

especímenes, y se reportan los valores promedio y la desviación estándar de cada propiedad medida.

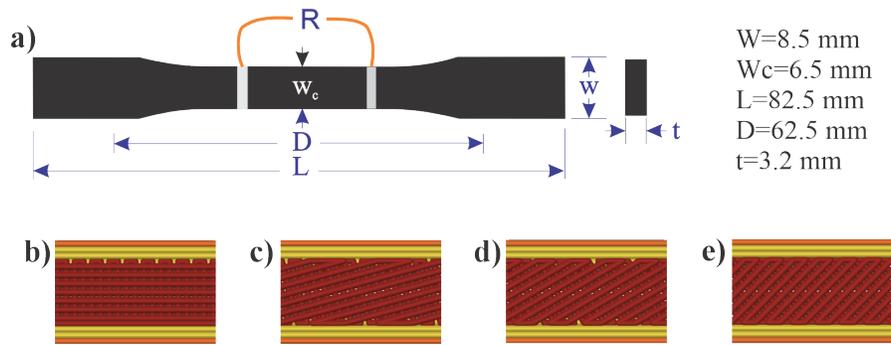


Figura 12. Espécimen para los ensayos electromecánico a tensión. a) dimensiones y configuración de los electrodos, b) patrón rectilíneo a 0° , c) 15° , d) 30° y e) 45° .

4.11. Caracterización de ciclos de calentamiento/enfriamiento

La caracterización de la termorresistividad se realizó llevando el espécimen a ensayos de ciclos de calentamiento/enfriamiento, donde se registró la resistencia eléctrica en tiempo real mediante un electrómetro Keysight B2987A, variando la temperatura de 30 a 60°C . En esta prueba se investigó el efecto de densidad de relleno rectilíneo, variando en porcentajes de 25, 50 y 75%. En la **Figura 13** se esquematizan los especímenes analizados y la configuración de las mediciones. Los especímenes se adherieron en la placa de calentamiento de una impresora 3D empleando una pasta de nitruro de boro (BN) para mejorar la transferencia de calor. Adicionalmente los poros de los especímenes se rellenaron con la pasta de BN, con el mismo propósito. Los electrodos se adherieron a los extremos del espécimen empleando una tinta a base de grafito electroconductor; a un lado del espécimen se fijó un termistor comercial igualmente empleando BN. Tanto los cambios de resistencia eléctrica como la temperatura se adquirieron simultáneamente a través del electrómetro. Los datos obtenidos fueron analizados para estudiar la respuesta termorresistiva. La sensibilidad de los sensores fue medida mediante el coeficiente termorresistivo (α), el cual fue calculada con la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{1}{R_0} \frac{\Delta R}{\Delta T} \quad (2)$$

Donde R_0 es la resistencia eléctrica a una temperatura de referencia y $\Delta R/\Delta T$ es la derivada de la resistencia con respecto a la temperatura.

En la **Figura 13** se presentan tanto los especímenes analizados como el esquema utilizado para llevar a cabo las mediciones. En la parte de la **Figura 13a** se muestra la geometría y las dimensiones de los especímenes, proporcionando una visión detallada de su forma y tamaño. En la parte de la **Figura 13b**, se ilustran los especímenes con diferentes densidades de relleno, lo que permite observar cómo varía su estructura interna según la cantidad de material empleado en su fabricación. Finalmente, en la parte de la **Figura 13c** se presenta el sistema utilizado para realizar las mediciones termorresistivas, que incluye los dispositivos y métodos empleados para evaluar la respuesta térmica de los materiales impresos analizados.

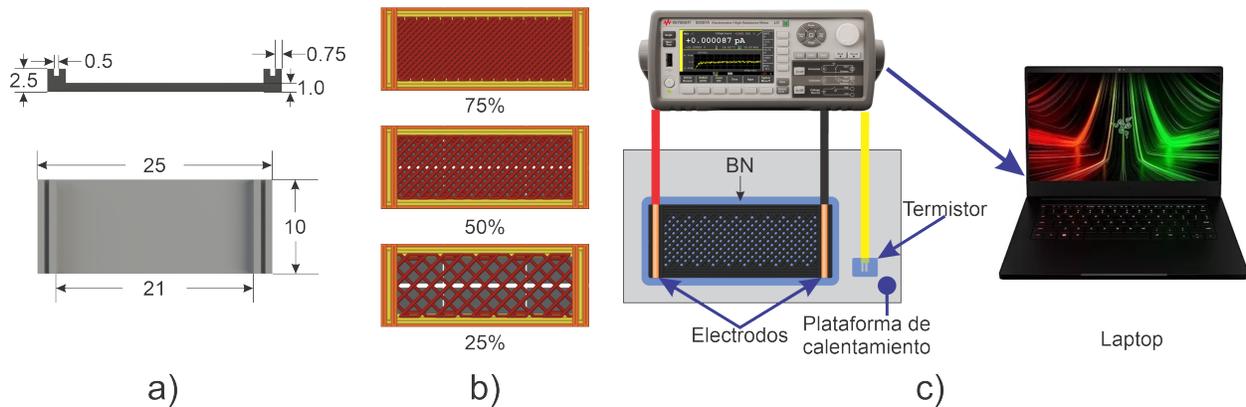


Figura 13. Especímenes analizados y esquema de la medición. a) geometría y dimensiones de los especímenes, b) especímenes con diferentes densidades de relleno, c) sistema de medición termorresistiva.

4.12. Difracción de Rayos X

Los materiales sintetizados se analizaron por DRX en un difractómetro Rigaku Ultima IV, utilizando una fuente monocromática de Cu-K α ($\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$) y un detector D/teX ultra. El intervalo de barrido se estableció entre 10° y 30° en 2θ , con un tamaño de paso de 0.02° . Para la determinación del porcentaje de cristalinidad (X_c), se empleó un método de ajuste de picos basado

en la función Pearson VII, el cual permite separar la contribución de la señal cristalina de la amorfa. X_c se calculó mediante la expresión:

$$X_c = \frac{A_c}{(A_c + A_a)} \times 100 \quad (3)$$

donde A_c representa el área bajo la curva de la señal cristalina y A_a el área correspondiente a la señal amorfa.

4.13. Tratamiento térmico para prototipos 3D

El tratamiento térmico previo al análisis por DSC busca preparar la muestra para obtener datos más claros y representativos sobre sus transiciones térmicas, como la temperatura de fusión, la cristalización, las transiciones de fase o la estabilidad térmica, asegurando que las condiciones experimentales sean las adecuadas para el estudio específico

Los prototipos impresos en 3D fueron sometidos a un tratamiento térmico controlado, que consistió en un aumento gradual de la temperatura desde temperatura ambiente hasta alcanzar una temperatura de 70 °C a una velocidad de 10 °C por minuto. Una vez alcanzada esta temperatura, se procedió a enfriar la muestra, reduciendo la temperatura desde los 70 °C hasta temperatura ambiente. Este proceso fue realizado en una estufa de la marca ThermoScientific.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Nanocompuestos exploratorios de LLDPE con diferentes contenidos de MWCNTs

Se sintetizaron tres nanocompuestos basados en MWCNT/LLDPE, mediante la copolimerización por coordinación *in situ* de etileno y 1-octeno, con concentraciones esperadas del 1, 3, y 5 % en peso de MWCNT. Las concentraciones iniciales se propusieron tomando en cuenta lo reportado en la literatura y la experiencia del grupo de trabajo para obtener materiales compuestos con conductividades similares a la de los semiconductores (82-84).

5.4.1 Caracterización del LLDPE los nanocompuestos MWCNT/LLDPE

Las condiciones y resultados de las reacciones de copolimerización de los nanocompuestos se presentan en la **Tabla 6**, comparando con el copolímero LLDPE sin nanocarga como material de referencia (PE-REF). Cabe señalar que la actividad catalítica en las copolimerizaciones *in situ*, disminuyó por la presencia de las nanopartículas, donde a mayor contenido de MWCNT, la actividad bajó hasta un 34 % en relación con la actividad observada en la reacción para la obtención del PE-REF. Este efecto negativo con el incremento en la concentración inicial de los MWCNT era de esperarse, ya que las nanopartículas bloquean los sitios activos (generan impedimento estérico) disminuyendo la velocidad de polimerización en el sistema, sin embargo, el material obtenido fue suficiente para evaluar las características de los nanocompuestos a diferentes concentraciones. En cuanto a la incorporación de 1-octeno, obtenida mediante el análisis de RMN, en todos los materiales fue muy similar (alrededor del 1 % mol) suficiente para obtener materiales flexibles y resistentes a la vez. El contenido real en % en peso de los MWCNT en los nanocompuestos se determinó por medio del porcentaje de los residuos de TGA cuyos resultados se presentan en la sexta columna de la **Tabla 6**, comparando con el contenido esperado inicial del nanorelleno.

Tabla 6. Copolimerizaciones de etileno y 1-octeno para la síntesis *in situ* de MWCNT/LLDPE.

| MUESTRA | 1-OCTENO* % mol | MWCNT (g) | MWCNT/LLDPE (g) | ACTIVIDAD KGPE/molZr · h | MWCNT** % peso | |
|----------|--------------------|--------------|--------------------|-----------------------------|-------------------|------|
| | | | | | ESPERADO | REAL |
| PE-REF | 1.2 | 0 | 11.6 | 2754 | - | - |
| PE-CNT-1 | 1.0 | 0.53 | 10.4 | 2472 | 1 | 0.95 |
| PE-CNT-3 | 1.3 | 1.5 | 7.76 | 1836 | 3 | 2.2 |
| PE-CNT-5 | 1.0 | 2.5 | 8.9 | 2122 | 5 | 4.2 |

Disolvente tolueno 200 mL; 2.54×10^{-5} mol nBu-Cp₂ZrCl₂; MMAO (4mL) Al/Zr = 250; 2 mL TIBA; 70 °C; 42 psi etileno; 5 mL 1-octeno; 500 rpm; t = 0.166 h; *RMN; **TGA

El porcentaje de incorporación de los MWCNT en la matriz de LLDPE, en todos los nanocompuestos fue menor al esperado, probablemente debido a los tiempos cortos de reacción (10-15 min), que se establecieron en las polimerizaciones *in situ*, y el efecto de la concentración de MWCNT que cambia la cinética de copolimerización en cada reacción. Esto se debe a que en las polimerizaciones *in situ*, no siempre se obtiene el porcentaje estimado, ya que los cambios en las condiciones externas a la reacción, como la cantidad de nanopartículas, cambian la viscosidad del medio o como se mencionó anteriormente, generan impedimento estérico en los sitios activos disminuyendo la producción de polímero.

En todas las reacciones se obtuvieron lotes pequeños de polímero y nanocompuestos entre 8 y 11 g, de acuerdo con lo esperado a nivel laboratorio en el reactor de 600 mL. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por RMN de ¹³C, GPC, TGA, DSC y DRX.

La incorporación del comonomero 1-octeno tanto en los nanocompuestos, como en el material de referencia se determinó por RMN de ¹³C (en modo *inverse gate* para su integración), y las concentraciones correspondientes en % mol se muestran en la **Tabla 6**. En todas las copolimerizaciones se observó alrededor del 1 % mol de incorporación, lo cual hace muy similar en apariencia flexible a los materiales obtenidos, sin embargo, la flexibilidad tiende a disminuir con la incorporación de la carga de MWCNT. La **Figura 14** muestra el espectro de RMN de ¹³C del polietileno de referencia, y la asignación de las señales en un fragmento representativo de la estructura ramificada de la molécula del copolímero (LLDPE). En 30 ppm se observa la señal característica de los metilenos de la cadena principal del copolímero (-CH₂-), la cual es la señal de mayor intensidad, como era de esperarse.

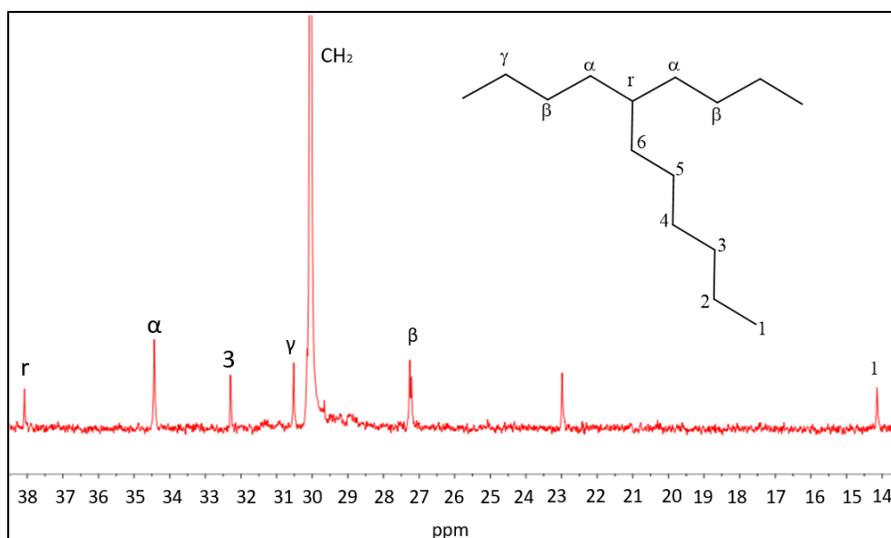


Figura 14. Ampliación del espectro de RMN ^{13}C del copolímero LLDPE (PE-REF) obtenido en modo “*inverse gate*”.

Las señales más pequeñas corresponden a los metilenos cercanos a las ramificaciones, asignados como metilenos alfa (α), beta (β) y gama (γ), mostrados en la estructura de la **Figura 14**, el carbono C-H asignado como (r) es la señal característica del carbono que contiene la ramificación, cuya señal aparece siempre a frecuencias más altas, en este caso a 38 ppm. Por otro lado, la señal de menor frecuencia de desplazamiento es la correspondiente a los carbonos de los grupos metilo (CH_3) de las ramificaciones asignadas con el número 1 en la estructura **Figura 14**. Las asignaciones mostradas tanto en el espectro del material de referencia, así como en los espectros de los nanocompuestos, los cuales se muestran en la información suplementaria, coinciden con lo reportado en la literatura para copolímeros de LLDPE con 1-octeno. Una vez asignadas las señales de los carbonos correspondientes a los metilenos de la cadena principal y al carbono C-H de la ramificación, el % mol de incorporación de las ramificaciones, que corresponden al % mol de incorporación de 1-octeno, se obtiene relacionando los valores de integración de éstas dos señales, mediante la fórmula:

$$\% \text{ mol de 1 octeno} = \frac{I_{CH}}{(I_{CH} + I_{CH_2})} \times 100 \quad (4)$$

Donde I_{CH} es el valor de integración de la señal asignada como r , e I_{CH_2} corresponde al valor de integración de los grupos CH_2 de la cadena principal del copolímero.

Los pesos moleculares del LLDPE y de los nanocompuestos se determinaron por GPC a alta temperatura y los resultados, así como sus correspondientes valores de dispersidad se muestran en la **Tabla 7**. Se puede observar, que los pesos moleculares de los nanocompuestos son muy similares, comparados con los correspondientes pesos del polímero de referencia, y este efecto puede ser atribuido al método de polimerización *in situ*, donde es conocido que el catalizador metalloceno se soporta o enlaza químicamente durante la reacción, con los grupos funcionales superficiales de las nanopartículas (MWCNT), lo cual estabiliza la especie activa dando lugar a la formación de cadenas poliméricas de mayor tamaño(41).

Tabla 7. Pesos moleculares y dispersidad del LLDPE (PE-REF) y los nanocompuestos MWCNT/LLDPE.

| MUESTRA | Mn (g/mol) | Mw (g/mol) | D |
|----------|---------------|---------------|-----|
| PE-REF | 5594 | 16619 | 2.9 |
| PE-CNT-1 | 5999 | 18396 | 3.0 |
| PE-CNT-3 | 4505 | 17080 | 3.7 |
| PE-CNT-5 | 5611 | 16582 | 2.9 |

La dispersidad de los pesos moleculares (D) son características de las polimerizaciones con metallocenos, valores adimensionales entre 2 a 5, y los cromatogramas correspondientes, graficados en la **Figura 15**, son curvas unimodales, igualmente característicos de sistemas de sitio único generados por catalizadores metallocenos. La similitud entre las distribuciones de los pesos moleculares de los nanocompuestos y el copolímero de referencia, sugieren comportamientos cinéticos parecidos entre las reacciones *in situ* en presencia de MWCNT, y la obtención del LLDPE de referencia. Solamente en la muestra PE-CNT-3 obtenida con 3% en peso esperado de MWCNT, se observó una dispersidad más amplia ($D= 3.7$), lo cual puede ser debido a que, bajo éstas condiciones la actividad catalítica disminuyó hasta un 30 % en comparación con la polimerización sin MWCNT. La disminución en la actividad catalítica en presencia de MWCNT se ha atribuido al impedimento estérico de los sitios activos, cuando el catalizador se soporta *in situ* en el nanorelleno, formando dos posibles sitios activos (uno soportado en los MWCNT y el otro en solución) que pueden ser muy similares en su actividad, sin embargo, forman dos poblaciones poliméricas que se traslapan, dando lugar a la obtención de una curva monomodal de mayor

amplitud. Sin embargo, sería necesario realizar un estudio a detalle sobre el consumo de etileno con respecto al tiempo, en cada una de estas reacciones, comparando los pesos moleculares a diferentes tiempos de reacción, tanto en la polimerización de referencia como en las polimerizaciones con MWCNT.

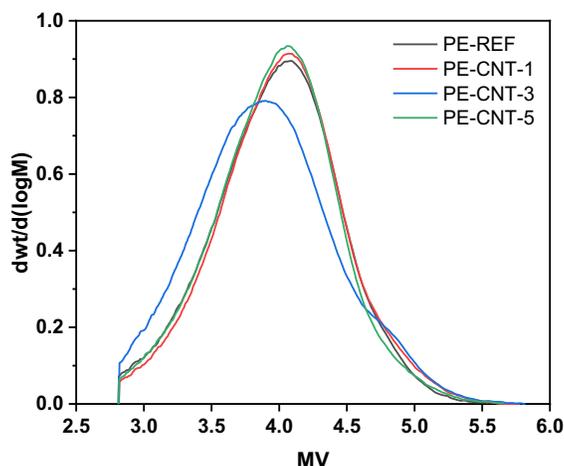


Figura 15. Cromatogramas del copolímero LLDPE (PE-REF) y de los nanocompuestos PE-CNT-1, PE-CNT-3 Y PE-CNT-5.

La **Figura 16** presenta micrografías TEM representativas de los MWCNTs empleados en este proyecto. En la **Figura 16a**, se observa que los MWCNTs presentan una geometría tubular, con orientación aleatoria y diámetros externos de alrededor de 20-30 nm. En muchos casos, los MWCNTs presentan curvaturas a lo largo de su estructura, producto de defectos intrínsecos durante su fabricación. En la **Figura 16b**, se aprecia un acercamiento que permite observar las capas concéntricas de las paredes de los nanotubos. Los MWCNTs presentan defectos en su estructura, que dan lugar a curvaturas, dominios amorfos o cambios en la periodicidad de su estructura idealizada.

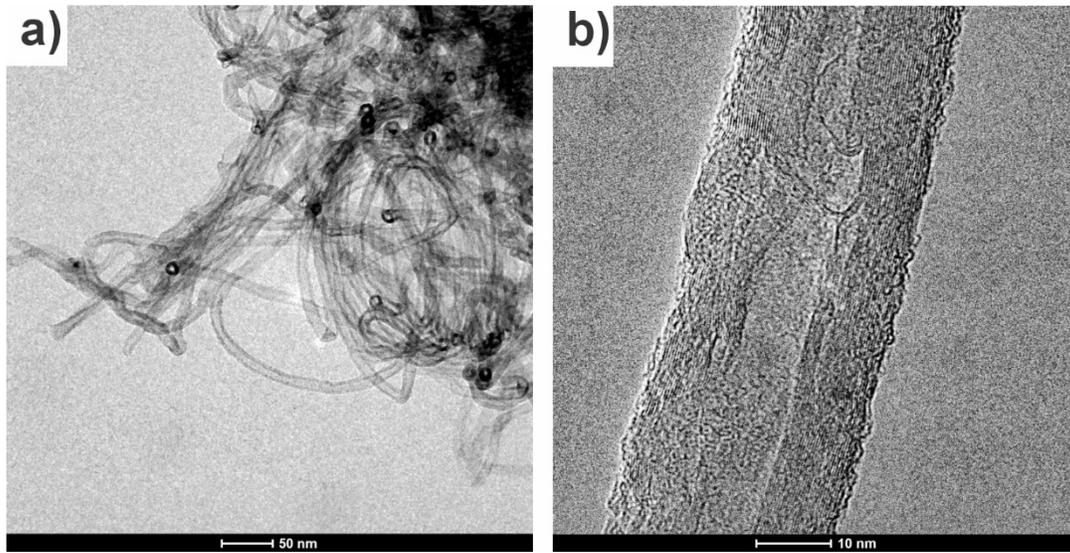


Figura 16. Micrografías TEM representativas de los MWCNTs empleados en este proyecto. a) TEM, b) HRTEM.

En la **Figura 17** se muestran los resultados de los análisis termogravimétricos de la muestra de referencia PE-REF y los nanocompuestos PE-CNT-1, PE-CNT-3 y PE-CNT-5, donde se puede observar que todos los termogramas presentan una etapa de descomposición (**Figura 17a**), además de la etapa de descomposición térmica con el correspondiente porcentaje de residuos. En las curvas se puede ver que los nanocompuestos MWCNT/LLDPE presentan mayor estabilidad térmica, arriba de los 450°C, comparados con el PE-REF sin nanopartículas, como se observa en las curvas de derivada de pérdida de masa, con respecto a la temperatura (**Figura 17b**) donde la pérdida de masa para el PE-REF inicia abajo de los 400 °C. La estabilidad térmica mostrada por los nanocompuestos también cambia en función de la concentración de nanopartículas incorporadas, observando que el nanocompuesto PE-CNT-5 con mayor incorporación de MWCNT (4.2 % en peso) presenta mayor estabilidad térmica en comparación con PE-CNT-1 (0.95 % en peso) y PE-CNT-3 (2.2 % en peso), como era de esperarse por la incorporación del nanorelleno. El aumento en la estabilidad térmica en los nanocompuestos de polietilenos y diferentes nanoestructuras de carbono como los MWCNT, ha sido reportado, tanto en materiales obtenidos en polimerizaciones *in situ*, como en mezclas poliméricas(41). Cuando la dispersión de las nanopartículas es homogénea, éstas actúan como refuerzos, reduciendo la movilidad de las cadenas por la disminución del volumen libre entre las mismas, haciendo que el material requiera de mayor

temperatura para reblandecer o fundir. Además, con la incorporación de las nanopartículas la viscosidad de los nanocompuestos se incrementa, lo cual también influye en la disminución de la movilidad de las cadenas(54). De tal forma que con el incremento en la incorporación de MWCNT hasta un 4.2 % en peso en la matriz de LLDPE, la estabilidad térmica del material aumenta a temperaturas superiores (~ 450 °C).

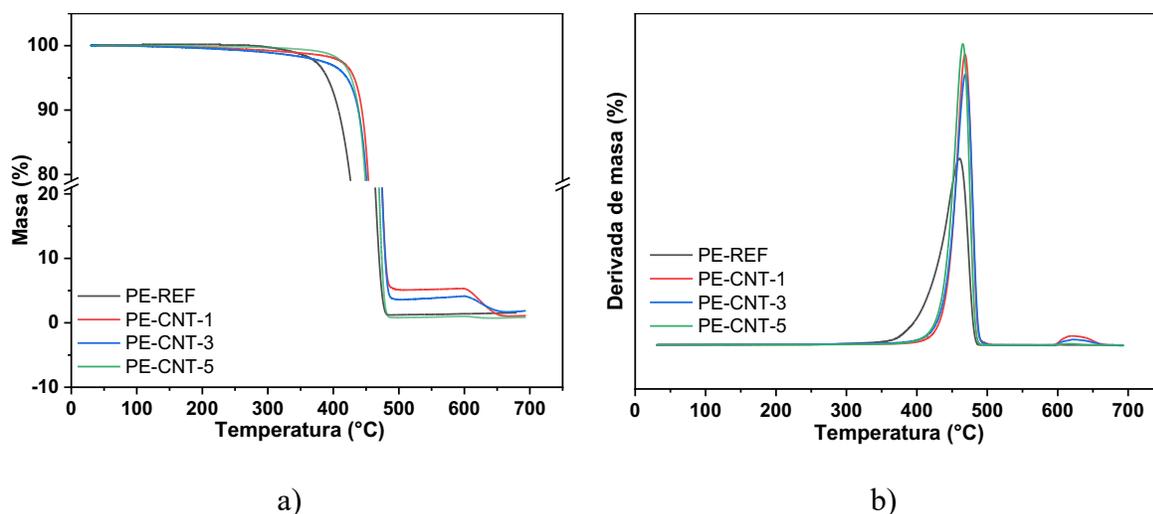


Figura 17. Análisis termogravimétrico del PE-REF y de los nanocompuestos PE-CNT-1, PE-CNT-3 y PE-CNT-5. a) Masa vs temperatura, b) Derivada de pérdida de masa vs temperatura.

En la **Figura 18** se comparan los termogramas de DSC, de los nanocompuestos MWCNT/LLDPE y el PE-REF, los cuales muestran sus temperaturas de cristalización (T_c) y fusión (T_f) en intervalos amplios, T_c entre 80 y 120 °C (**Figura 18a**) y T_f entre 100 y 130 °C (**Figura 18b**), correspondientes a polietilenos lineales de baja densidad, donde a mayor concentración de MWCNT, la T_c y la T_f tienden a aumentar, ya que las partículas se incorporan al polímero, generando sitios de nucleación que favorecen nuevos arreglos lamelares de las cadenas poliméricas al cristalizar o solidificar(82). Además, todos los materiales presentan dos fases cristalinas, las cuales se modifican con el incremento en la incorporación de MWCNT. La fase de menor temperatura de fusión, que se observa en el rango de 70 a 110 °C, se vuelve más pronunciada a medida que aumenta la concentración de MWCNT en los nanocompuestos. En las curvas de enfriamiento, se observa que los picos de cristalización de los nanocompuestos se encuentran ligeramente desplazados a temperaturas mayores en comparación con el PE-REF. Esta diferencia

puede ser atribuida al efecto de nucleación heterogénea de los MWCNTs. Los MWCNTs, al ser incorporados en la matriz polimérica de polietileno, actúan como agentes nucleantes, proporcionando sitios preferenciales para la cristalización del polímero. Las cadenas poliméricas se ordenan en la superficie de los MWCNTs, formando núcleos cristalinos a temperaturas superiores a las que se formarían en ausencia de los nanotubos. Este efecto de nucleación heterogénea se debe a la interacción entre las cadenas poliméricas y la superficie de los MWCNTs. Las interacciones interfaciales, como las fuerzas de van der Waals o las interacciones π - π , favorecen la adsorción de las cadenas poliméricas en la superficie de los nanotubos, lo que facilita su ordenamiento y la formación de núcleos cristalinos. En resumen, el desplazamiento de los picos de cristalización a temperaturas mayores indica que la nucleación heterogénea inducida por los MWCNTs promueve la cristalización del polietileno a temperaturas superiores a las que se observarían en el polietileno puro.

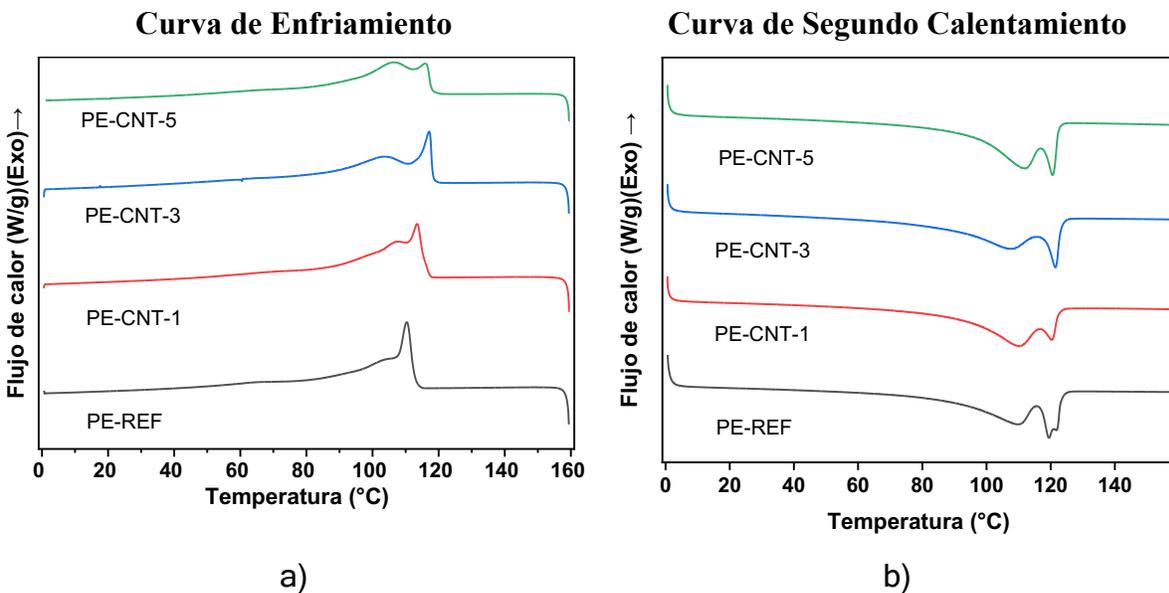


Figura 18. Termogramas obtenidos por DSC del LLDPE (PE-REF) y los nanocompuestos PE-CNT-1, PE-CNT-3 y PE-CNT-5. a) Enfriamiento (T_c) b) Segundo calentamiento (T_f)[\(83\)](#).

5.1.2 Cristalinidad del LLDPE y de los nanocompuestos de MWCNT/LLDPE

En la **Figura 19** se presentan los difractogramas de DRX de las muestras de PE-REF, PE-CNT-1, PE-CNT-3 y PE-CNT-5. La muestra PE-REF, sin CNTs, exhibió una cristalinidad del 52.8%. La adición de una baja concentración de MWCNTs (0.95 % en peso) en la muestra PE-CNT-1 condujo

a un aumento en la cristalinidad, alcanzando un valor de 56.5%. Sin embargo, un incremento adicional en el contenido de MWCNTs en las muestras PE-CNT-3 y PE-CNT-5 (2.2 y 4.2 % en peso, respectivamente) resultó en una disminución de la cristalinidad a 47.8% y 42.3%, respectivamente. El aumento inicial de la cristalinidad en el nanocompuesto PE-CNT-1 puede atribuirse al efecto nucleante de los MWCNTs. Los nanotubos actúan como sitios de nucleación heterogénea, promoviendo la formación de cristales de LLDPE y, por lo tanto, aumentando la cristalinidad total (84, 85). No obstante, la disminución de la cristalinidad observada en las muestras con mayor contenido de MWCNTs (PE-CNT-3 y PE-CNT-5) sugiere que, a concentraciones más elevadas, los nanotubos pueden comenzar a aglomerarse, dificultando la formación de cristales y reduciendo la movilidad de las cadenas de polietileno (86). Además, la alta viscosidad de la mezcla con mayores cargas de CNTs puede limitar la difusión de las cadenas hacia los sitios de nucleación, lo que también contribuye a la disminución de la cristalinidad (86).

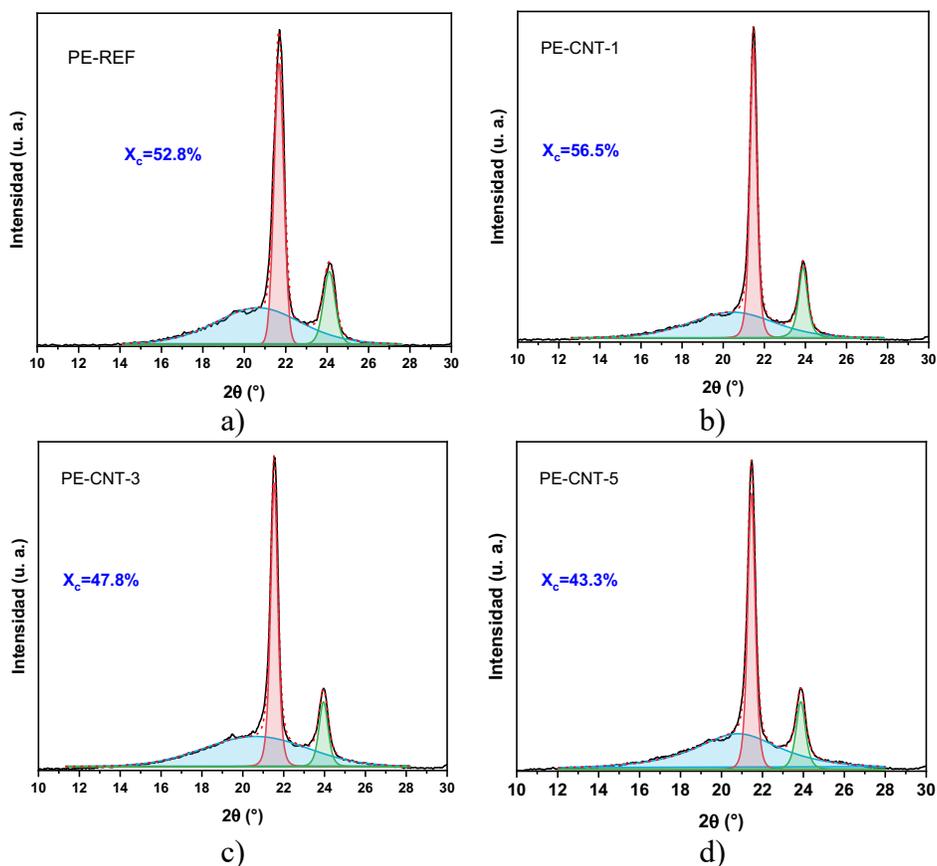


Figura 19. Difractogramas del LLDPE (PE-REF) y nanocompuestos PE-CNT-1, PE-CNT-3 y PE-CNT-5. a) PE-REF, b) PE-CNT-1, c) PE-CNT-3 y d) PE-CNT-5.

5.1.3 Resistencia eléctrica de los nanocompuestos de MWCNT/LLDPE

La resistencia eléctrica de los nanocompuestos obtenidos se determinó en muestras procesadas en forma de películas delgadas de 0.3 mm de espesor, en donde se observó que el nanocompuesto con un contenido de 4.2 % en peso de MWCNT presentó la resistencia eléctrica más baja, del orden de un material semiconductor (1.25 k Ω), a diferencia de los nanocompuestos con 0.95 y 2.2 % en peso de MWCNT, y del material de referencia (**Tabla 8**).

Las condiciones de síntesis del PE-CNT-5 fueron las seleccionadas para llevar a cabo la reacción a mayor escala para la obtención de lotes de nanocompuestos arriba de 100 g, con la finalidad de estudiar las condiciones de procesado por impresión 3D del material y obtener prototipos específicos para analizar sus características químicas y sus propiedades físico-mecánicas y eléctricas.

Tabla 8. Resistencia eléctrica de los nanocompuestos PE-CNT-1, PE-CNT-3 y PE-CNT-5

| MUESTRA | RESISTENCIA ELÉCTRICA |
|----------|-----------------------|
| PE-CNT-1 | 7 G Ω |
| PE-CNT-3 | 4.2 k Ω |
| PE-CNT-5 | 1.25 k Ω |

De los nanocompuestos basados en MWCNT/LLDPE, (sintetizados a tres diferentes concentraciones de MWCNT) se seleccionó la formulación con 5 % en peso esperado de MWCNT, por ser el material con menor resistividad eléctrica, para su escalamiento en el reactor de 1 galón para ser utilizado en la fabricación de filamentos para impresión 3D.

5.2. Obtención y caracterización de prototipos porosos por impresión 3D

A partir del presente apartado se abordará el estudio de los prototipos impresos en 3D obtenidos a partir de la síntesis de LLDPE (polietileno lineal de baja densidad) con nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNTs) al 5% en peso esperado.

En el reactor de 1 galón se sintetizaron dos materiales, el LLDPE de referencia y el nanocompuesto MWCNT/LLDPE con 5% en peso esperado de MWCNTs, en el que se obtuvieron lotes de polímero y nanocompuestos mayores a 100 g. Estos lotes se emplearon para fabricar filamentos

imprimibles con diámetros de alrededor de 1.75 mm. Tras la obtención del filamento, se fabricaron prototipos mediante impresión 3D utilizando la técnica FFF, y se caracterizaron por RMN, GPC, TGA, DSC y SEM. Posteriormente, se imprimieron prototipos porosos por impresión 3D para evaluar su conductividad eléctrica, así como la respuesta piezorresistiva y termorresistiva.

5.2.1 Caracterización de los prototipos obtenidos por impresión 3D

Los prototipos se analizaron por RMN de ^{13}C (en modo *inverse gate*), para determinar la incorporación del comonomero 1-octeno, en el material de referencia (PE-3D) y en el nanocompuesto MWCNT/LLDPE. El contenido experimental o real de MWCNT se obtuvo mediante el análisis de TGA de la muestra con 5% en peso esperado de MWCNTs (PE-CNT-3D), la cual fue determinada en 4 % en peso, de acuerdo con los residuos del termograma de TGA. Los resultados se presentan en la **Tabla 9**, mostrando concentraciones alrededor del 2% mol de incorporación de 1-octeno, siendo la del MWCNT/LLDPE (1.9 % mol) ligeramente menor que en la muestra de referencia, probablemente debido al impedimento estérico en el sitio activo que generan los nanotubos al momento de la reacción(87).

Los prototipos impresos en 3D de LLDPE y MWCNT/LLDPE, obtenidos a esta escala mostraron un mayor porcentaje de incorporación de 1-octeno, comparados con los materiales sintetizados en el reactor de 600 mL. Lo anterior puede ser debido al mayor tiempo de reacción, ya que los otros parámetros se establecieron bajo las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración de catalizador, y relación del catalizador/co-catalizador. La velocidad de agitación también se modificó de 500 a 350 rpm, debido a la relación diámetro/altura del reactor de escalamiento, la cual usualmente se modifica a menores velocidades de agitación al escalar una reacción. Además, el tiempo de polimerización fue más largo (1 h), con la finalidad de obtener mayor cantidad de material (100 g) para preparar filamentos y posteriormente las probetas requeridas por impresión 3D. Sin embargo, de los dos parámetros modificados para el escalamiento, se considera que el tiempo de reacción puede tener una mayor influencia en la obtención de una mayor incorporación de 1-octeno en los LLDPE y MWCNT/LLDPE.

Tabla 9. Copolimerizaciones de etileno y 1-octeno para la síntesis *in situ* de MWCNT/LLDPE en el reactor de 1 galón

| MUESTRA | 1-OCTENO * % mol | MWCNT (g) | MWCNT/LLDPE (g) | ACTIVIDAD KgPE/molZr · h | MWCNT** | |
|-----------|------------------------|--------------|--------------------|-----------------------------|------------------------|------|
| | | | | | % peso ESPERAD O | REAL |
| PE-3D | 2.0 | 0 | 162 | 6363 | - | - |
| PE-CNT-3D | 1.9 | 5 | 131 | 5145 | 5 | 4.06 |

Disolvente tolueno 1.9 L; 2.54×10^{-5} mol *n*Bu-Cp₂ZrCl₂; MMAO (14.7mL) Al/Zr = 250; 70 °C; 42 psi etileno; 100 mL 1-octeno; 300 rpm; t = 1 h; *RMN; **TGA

Los pesos moleculares de los materiales utilizados para la obtención de los prototipos 3D y su dispersidad se calcularon mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) a alta temperatura, los cuales se presentan en la **Tabla 10**.

Tabla 10. Pesos moleculares y dispersidad del LLDPE (PE-3D) y el nanocompuesto MWCNT/LLDPE (PE-CNT-3D).

| MUESTRA | Mn (g/mol) | Mw (g/mol) | Đ |
|-----------|---------------|---------------|-----|
| PE-3D | 11624 | 46690 | 4.0 |
| PE-CNT-3D | 12587 | 60949 | 4.8 |

Se puede observar que los pesos moleculares de las reacciones obtenidas a mayor escala, son mucho más altos que los copolímeros sintetizados en el reactor de 600 mL. Y también se aprecia que los pesos moleculares de los nanocompuestos MWCNT/LLDPE son mayores que el polietileno de referencia. Este efecto ha sido observado para la mayoría de las polimerizaciones por coordinación *in situ*, en presencia de nanopartículas de carbono, y se ha atribuido a la estabilización del sistema catalítico por el impedimento de las nanopartículas, las cuales, por bloqueo de los sitios activos, favorecen el mayor crecimiento de las cadenas poliméricas.

Los valores de Đ son característicos de las polimerizaciones con metallocenos, valores adimensionales entre 2 y 5 con curvas unimodales (**Figura 20**) características de sistemas de sitio único.

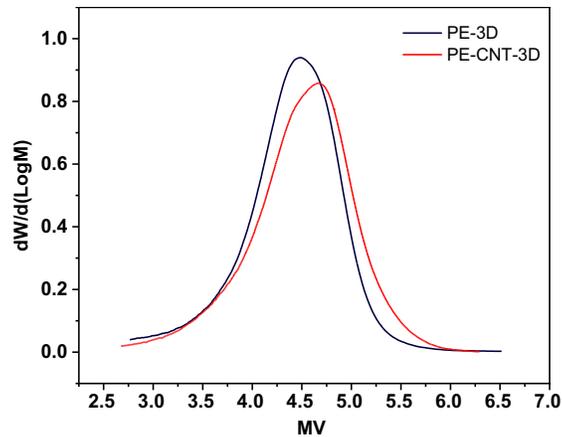


Figura 20. Cromatogramas de los prototipos obtenidos del LLDPE de referencia (PE-3D) y el nanocompuesto MWCNT/LLDPE (PE-CNT-3D).

En la **Figura 21** se muestran los resultados de los análisis termogravimétricos de los prototipos obtenidos del polietileno de referencia PE-3D y el nanocompuesto PE-CNT-3D. Se puede ver que ambos materiales presentan una etapa de descomposición principal, además de la etapa de descomposición térmica que corresponde a los residuos de MWCNT del nanocompuesto, y como era de esperarse solamente trazas de residuos de catalizador en la muestra de referencia (**Figura 21a**). En la **Figura 21b** se comparan las derivadas de pérdida de masa con respecto a la temperatura, observando una ligera mayor estabilidad térmica arriba de los 450°C para el nanocompuesto PE-CNT-3D, sobre el PE-3D sin nanopartículas. En la **Figura 21c** correspondiente a una expansión de la etapa de descomposición térmica del nanocompuesto PE-CNT-3D, se puede ver claramente que la presencia de los nanotubos de carbono corresponde a un porcentaje real del 4% en peso.

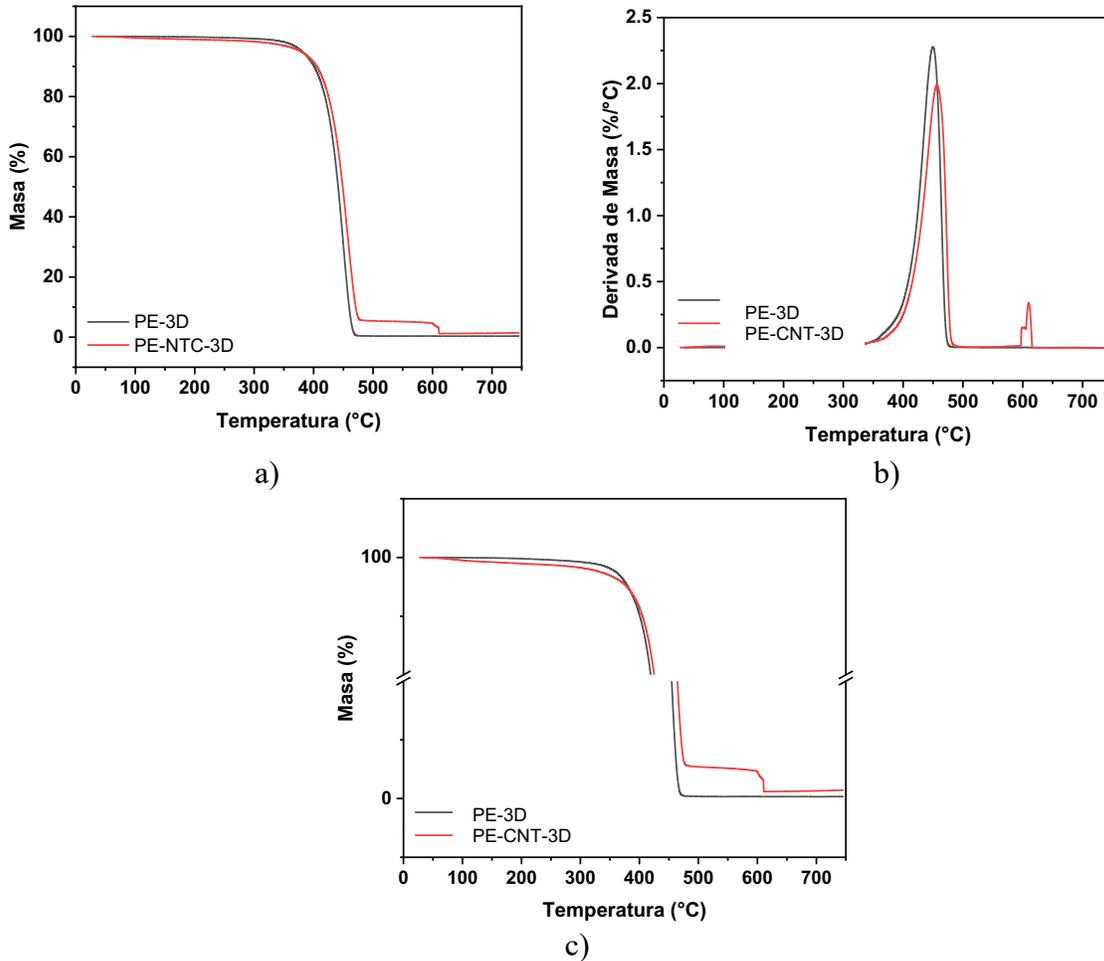


Figura 21. Análisis termogravimétrico del PE-3D y PE-CNT-3D. a) Masa vs temperatura, b) derivada de masa vs temperatura, c) acercamiento de curva Masa vs temperatura.

Del análisis térmico por TGA se puede resaltar que los termogramas del PE-3D así como el del PE-CNT-3D, obtenidos como prototipos por impresión 3D muestran comportamientos y estabilidad térmica muy similar a las muestras sin procesamiento FFF (materiales obtenidos a menor escala) como era de esperarse, ya que el procesamiento por éste método no influye en posibles cambios de cristalinidad microestructural de las muestras.

5.2.2 Tratamiento térmico y caracterización por DSC de los prototipos obtenidos por impresión 3D

Los prototipos fabricados mediante impresión 3D, utilizando materiales desarrollados por medio de polimerización *in situ*, fueron sometidos a un procedimiento de tratamiento térmico controlado y gradual. Este tratamiento térmico permitió evaluar las propiedades térmicas de los materiales

sintetizados. Posteriormente, se realizaron análisis mediante DSC y TGA, con el objetivo de caracterizar en detalle los cambios térmicos asociados, como las transiciones de fase, la estabilidad térmica y otros parámetros relevantes en el comportamiento de los polímeros obtenidos. Los termogramas se presentan en la **Figura 22** mostrando el primer calentamiento (**Figura 22a**) y enfriamiento (**Figura 22b**) del LLDPE (PE-3D) y el LLDPE con tratamiento térmico (PE-3D 'Tt.'), así como el nanocompuesto MWCNT/LLDPE (PE-CNT-3D) y el nanocompuesto con tratamiento térmico (PE-CNT-3D 'Tt.'). Dicha comparación entre el primer ciclo de calentamiento y el enfriamiento resulta fundamental para comprender las propiedades térmicas y el comportamiento del material bajo diferentes condiciones. El primer calentamiento permite identificar las características térmicas del material en su estado inicial, tal como fue sintetizado o procesado, incluyendo eventos como la temperatura de transición puntos de fusión (T_f) y fenómenos irreversibles, como la eliminación de impurezas o tensiones residuales. Por otro lado, el enfriamiento proporciona información sobre la capacidad del material para cristalizar (T_c) o reorganizar su estructura en condiciones controladas. Esta comparación permite distinguir entre procesos térmicos reversibles e irreversibles, identificar diferencias en las temperaturas de transición asociadas a la histéresis térmica y evaluar cómo el material responde a ciclos térmicos, lo que es crucial para caracterizar su estabilidad térmica y comportamiento estructural. En la **Figura 22a** se muestran las endotermas de fusión del material de referencia y el nanocompuesto con y sin tratamiento térmico. Se observa un desplazamiento de los picos de fusión hacia temperaturas más bajas en el material tratado térmicamente. Este comportamiento puede estar asociado a cambios estructurales inducidos por el tratamiento, como una reorganización de las cadenas poliméricas que conduce a la formación de cristales más pequeños y perfectos, o a la eliminación de esfuerzos internos generadas durante el proceso de impresión 3D. Dicho corrimiento indica que el tratamiento térmico afecta significativamente las propiedades térmicas del material, lo que puede ser relevante para su desempeño en aplicaciones específicas.

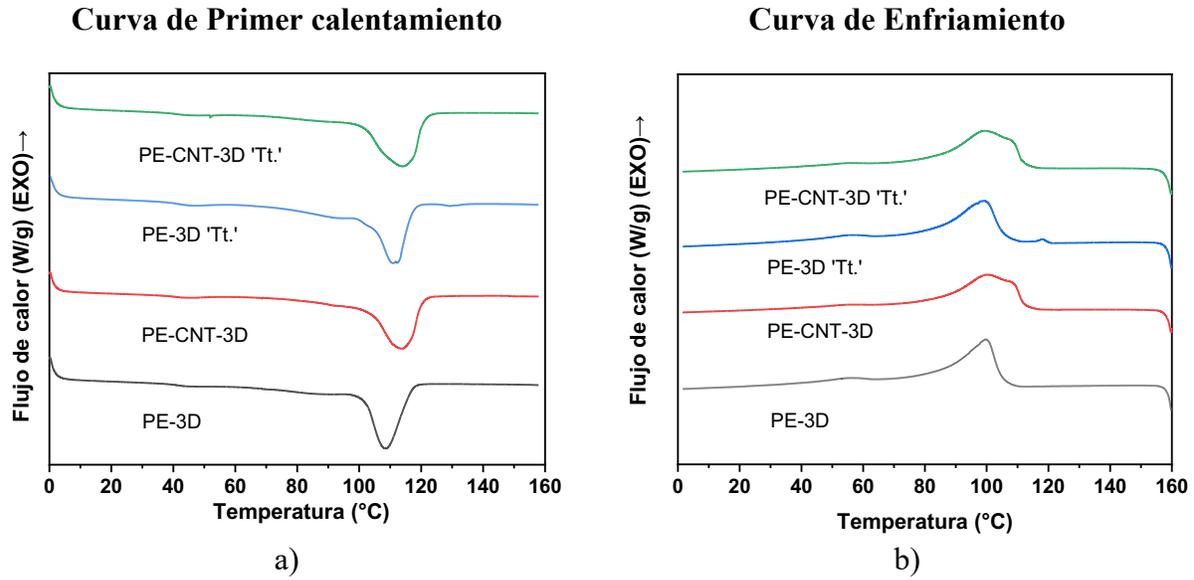


Figura 22. Termogramas obtenidos por DSC del LLDPE (PE-3D) sin tratamiento térmico y el LLDPE con tratamiento térmico (PE-3D 'Tt.'), el nanocompuesto MWCNT/LLDPE (PE-CNT-3D) sin tratamiento térmico y el nanocompuesto con tratamiento térmico (PE-CNT-3D 'Tt.'). a) Primer calentamiento de las cuatro muestras b) Enfriamiento de las cuatro muestras.

En la curva de enfriamiento (**Figura 22b**), se evidencia la formación de una nueva fase lamelar en el LLDPE tratado térmicamente, lo que sugiere que el tratamiento induce una reorganización estructural significativa en el material base. En contraste, en los nanocompuestos analizados no se observa un cambio evidente entre la muestra original y la muestra sometida al tratamiento térmico. Este comportamiento indica que la incorporación de nanopartículas puede estabilizar la estructura térmica del material, limitando la formación de nuevas fases o alteraciones significativas en su morfología lamelar durante el proceso de enfriamiento.

5.3. Propiedades de los prototipos obtenidos por impresión 3D

5.3.1 *Análisis superficial por SEM*

La **Figura 23** muestra la superficie de un prototipo obtenido por impresión 3D sometido a fractura criogénica. La **Figura 23a**, representativa de la sección transversal del espécimen fracturado, revela un espesor de capa de $\sim 100 \mu\text{m}$. En la **Figura 23b**, se observa el detalle de las capas orientadas tanto paralela (zona 1) como perpendicularmente a la dirección de fractura. En la

Figura 23c (zona 1), se aprecian MWCNTs embebidos en la matriz polimérica con una distribución de orientaciones aleatoria. Sin embargo, en la **Figura 23d** (zona 2), los MWCNTs visibles exhiben una orientación preferencial perpendicular a la dirección de fractura, es decir, paralela a la dirección de impresión. Esta observación confirma que el procesamiento del nanocompuesto de MWCNT/LLDPE mediante impresión 3D induce una alineación de los MWCNTs en la dirección de flujo durante la extrusión.

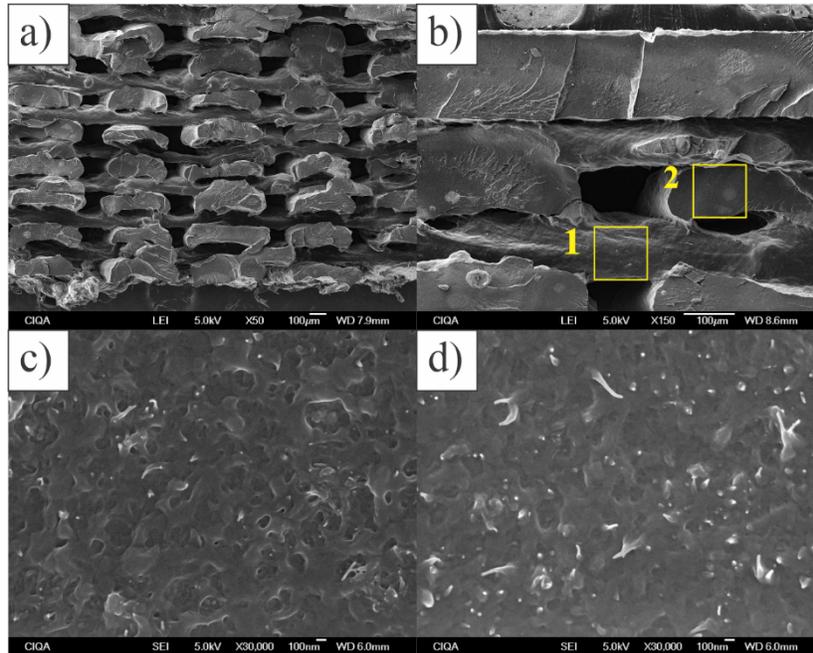


Figura 23. Micrografías SEM del nanocompuesto PE-CNT-3D obtenido por impresión 3D a base de MWCNT/LLDPE. a) perfil del corte criogénico, b) detalle del corte en el plano z-y, c) fractura en dirección paralela del plano z-y en la zona 1) y d) zona 2 (perpendicular a la dirección de fractura).

5.3.2 Conductividad eléctrica de los prototipos obtenidos por impresión 3D

Los resultados de conductividad eléctrica de los prototipos fabricados por impresión 3D a partir del nanocompuesto de MWCNT/LLDPE, en función de la orientación del patrón de relleno, se muestran en la **Figura 24**. Se observa que todas las muestras exhibieron conductividades en el orden de 10^{-2} S/m, independientemente de la orientación del patrón de relleno. Este comportamiento es consistente con la teoría de la percolación, que establece que, por encima del umbral de percolación, la conductividad eléctrica en nanocompuestos de este tipo está determinada principalmente por el contacto entre MWCNTs adyacentes y, en menor medida, por efectos de

tunelamiento. La orientación del patrón de relleno, en este caso, no parece tener un impacto significativo en la formación de la red conductora de MWCNTs, lo que resulta en una conductividad eléctrica similar para todas las orientaciones estudiadas.

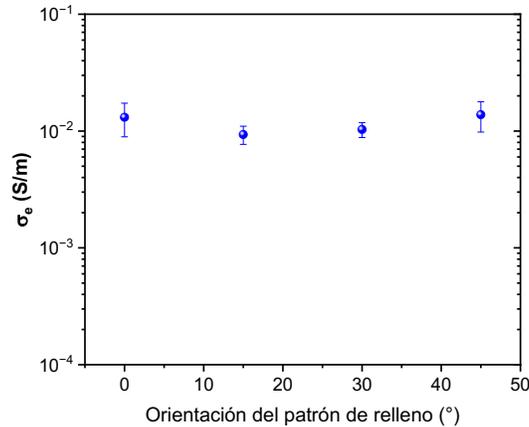


Figura 24. Conductividad eléctrica de los prototipos obtenidos por impresión 3D, en función de la orientación del patrón de relleno.

5.3.3 Análisis mecánico dinámico

La **Figura 25** muestra la evolución del módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura para las piezas impresas en 3D, tanto para PE-3D que es el LLDPE puro (**Figura 25a**) como para el nanocompuesto PE-CNT-3D, nanocompuesto formado por MWCNT/LLDPE (**Figura 25b**), a diferentes ángulos de orientación del patrón de relleno (0, 15, 30, 45, 60, 70 y 90°). Como se esperaba, todas las muestras exhiben una disminución en el valor de E' con el incremento de la temperatura, un comportamiento característico de los polímeros semicristalinos debido a la mayor movilidad de las cadenas poliméricas y la consecuente reducción de las fuerzas intermoleculares a mayores temperaturas. La marcada dependencia del E' con la orientación del patrón de relleno, resalta la anisotropía mecánica inherente a las piezas fabricadas por impresión 3D.

La incorporación de MWCNTs en la matriz de LLDPE produce un aumento sustancial en E' y en todas las orientaciones le otorga mayor estabilidad dimensional en función de la temperatura, lo que confirma su efectividad como agente de refuerzo (**Figura 25b**). Este incremento en la rigidez se atribuye a la alta resistencia mecánica y la capacidad de los MWCNTs para transferir eficientemente la carga aplicada a la matriz polimérica. El análisis de la **Figura 25c** revela cómo

la mejora en E' inducida por la incorporación de MWCNTs al LLDPE se ve influenciada por la orientación del patrón de relleno durante la impresión 3D. En patrones de relleno con ángulos mayores (90° , 75° , 60°), el incremento en E' muestra una tendencia similar tanto para el LLDPE puro como para el nanocompuesto. Sin embargo, al disminuir el ángulo de orientación hacia 0° , la mejora en el E' se vuelve significativamente más pronunciada en los nanocompuestos MWCNT/LLDPE. Este comportamiento resalta un efecto sinérgico entre la alineación de los MWCNTs y la orientación de las cadenas poliméricas en la dirección de impresión, resultando en un refuerzo mecánico superior al esperado por la simple suma de las contribuciones individuales. Específicamente, mientras que en las muestras a 90° el E' aumenta de 93 MPa (LLDPE puro) a 110 MPa (MWCNT/LLDPE), en las muestras a 0° el incremento es mucho más notable, pasando de 223 MPa a 338 MPa, lo que representa un aumento del 45%. Estos resultados subrayan la importancia crucial de la orientación en la impresión 3D de nanocompuestos, demostrando que la alineación de los MWCNTs en la dirección de la carga maximiza su capacidad de refuerzo y permite obtener materiales con propiedades mecánicas superiores.

Estos resultados son consistentes con la literatura previa, que reporta mejoras en las propiedades mecánicas de polímeros reforzados con CNTs. Sin embargo, la novedad de este trabajo radica en la combinación de la preparación de los nanocompuestos mediante polimerización *in situ* y su procesamiento por impresión 3D. La polimerización *in situ* ayuda a obtener nanocompuestos con una mejor dispersión de los MWCNTs en la matriz, y mediante la impresión 3D se pueden obtener prototipos de sensores con control en la porosidad, el patrón de relleno, la densidad aparente y la sensibilidad. Esta estrategia ofrece la posibilidad de diseñar materiales con propiedades mecánicas a la medida, adaptadas a aplicaciones específicas, aprovechando la anisotropía inherente al proceso de impresión 3D.

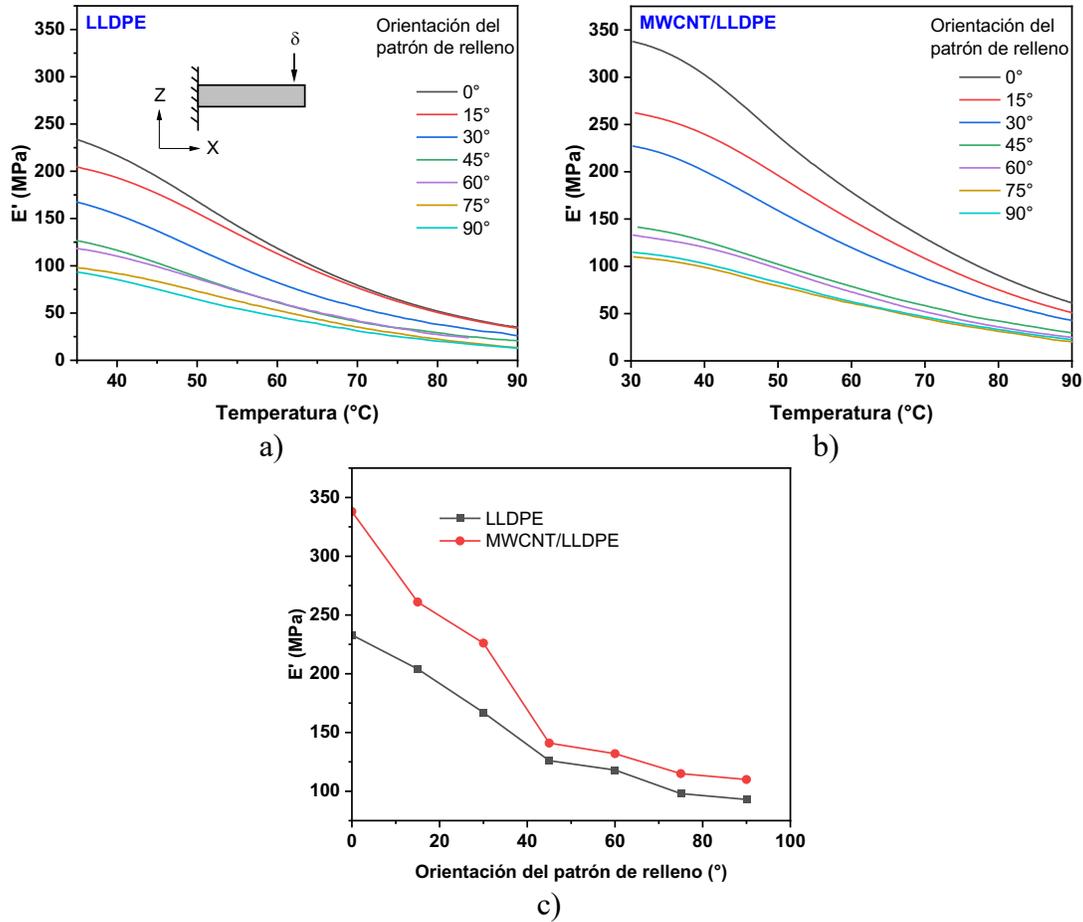


Figura 25. Módulo de almacenamiento de las piezas impresas en 3D en de la orientación de impresión del patrón de relleno. a) piezas de LDDPE puro, b) piezas de MWCNT/LLDPE y c) E' medido a 35 °C en función del ángulo de impresión.

5.3.4 Propiedades mecánicas a tensión

En la **Figura 26** se presentan los resultados de los ensayos de tensión cuasiestática realizados en especímenes de LLDPE puro y nanocompuestos MWCNT/LLDPE fabricados mediante impresión 3D. Las curvas esfuerzo-deformación (σ - ϵ) muestran el comportamiento mecánico característico del LLDPE, con una región elástica lineal a bajos niveles de deformación ($\epsilon < 5\%$), seguida de una zona de fluencia ($5\% \leq \epsilon < 10\%$) y una región de deformación plástica ($\epsilon \geq 10\%$) hasta la fractura. Se obtuvo el módulo elástico (E), la resistencia a la fluencia (σ_y) y la resistencia a la tensión (σ_{max}) para analizar el efecto de la incorporación de MWCNTs y la orientación de impresión en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos.

La **Figura 26b** muestra los valores E del LLDPE puro y del nanocompuesto MWCNT/LLDPE. Se observa un aumento significativo del E en los especímenes de MWCNT/LLDPE en comparación con el LLDPE puro, con incrementos que oscilan entre un 35% (orientación de 45°) y un 56% (orientación de 0°), dependiendo de la orientación de impresión. Este comportamiento se atribuye a la interacción entre los MWCNTs y la matriz de LLDPE. Los MWCNTs, con su alta resistencia a la tensión (~60 GPa) y módulo elástico (~0.95 TPa), actúan como refuerzo a nivel nanométrico, restringiendo la movilidad de las cadenas poliméricas y aumentando la rigidez del material. La eficiencia de este refuerzo depende de la dispersión y orientación de los MWCNTs en la matriz. Una buena dispersión permite una transferencia de carga efectiva entre la matriz y el refuerzo, lo que aumenta el E . Por otro lado, la orientación de los MWCNTs también juega un papel importante en la eficiencia del refuerzo. Cuando los MWCNTs están alineados en la dirección de la carga aplicada, se maximiza su capacidad de refuerzo. Además, la presencia de los MWCNTs durante la polimerización in situ puede inducir un aumento en la masa molecular del LLDPE(54). En este caso, el nanocompuesto presenta un mayor peso molecular ($M_w \sim 61,000$ g/mol) en comparación con el LLDPE puro ($M_w \sim 46,700$ g/mol), lo que promueve un mayor entrelazamiento molecular y una mayor resistencia a la deformación, resultando en un E más alto. La orientación del patrón de impresión rectilíneo influye en la alineación de los MWCNTs y las cadenas poliméricas, afectando al E . Se observa un efecto sinérgico entre la alineación de los MWCNTs y la orientación de las cadenas poliméricas en la dirección de impresión, especialmente en las orientaciones de 0° y 15°, donde se obtienen los mayores valores de E para el nanocompuesto (264 MPa y 262 MPa, respectivamente). En contraste, el E del LLDPE puro en estas orientaciones es de 195 MPa y 196 MPa, respectivamente. Esta diferencia resalta la importancia de la orientación de impresión en la optimización de las propiedades mecánicas.

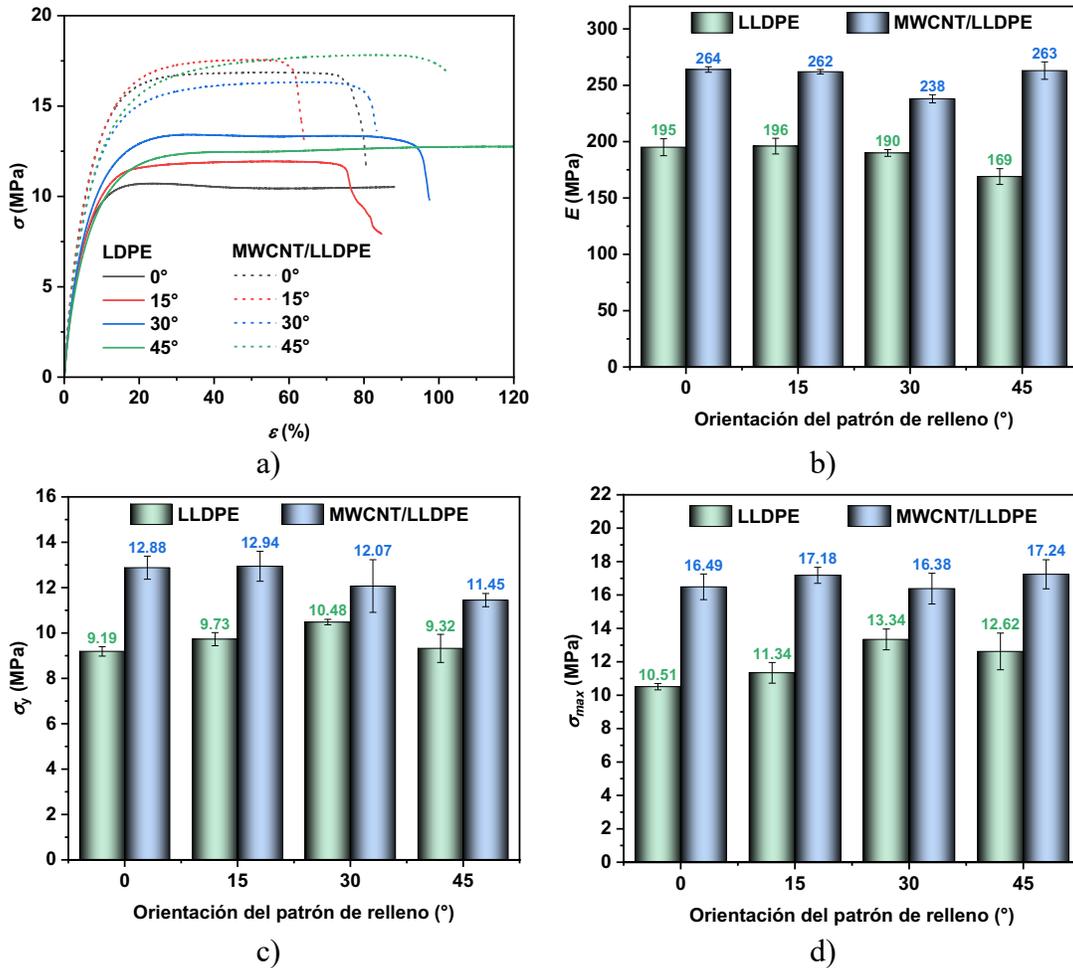


Figura 26. Propiedades mecánicas a tensión de especímenes de LLDPE y del nanocompuesto MWCNT/LLDPE obtenidas por impresión. a) Curvas σ – ε representativas, b) E , c) σ_y y d) σ_{max} .

Los valores promedio de la σ_y del LLDPE y del nanocompuesto MWCNT/LLDPE se presentan en la **Figura 26c**. Se observa que todas las muestras de MWCNT/LLDPE impresas en 3D presentan valores de σ_y superiores a los del LLDPE, independientemente de la orientación del patrón de relleno. Este comportamiento confirma el efecto de refuerzo de los MWCNTs, que actúan como partículas de refuerzo en el nanocompuesto, aumentando la resistencia del material a la deformación plástica. Si bien la presencia de los MWCNTs es el factor dominante en el aumento de σ_y , la orientación del patrón de relleno también tiene un efecto, aunque menos pronunciado que en el módulo elástico. Los valores de σ_y para las muestras de LLDPE impresas con patrones de relleno orientados a 0°, 15°, 30° y 45° son 9.19, 9.73, 10.48 y 9.32 MPa, respectivamente. Estos valores relativamente similares sugieren que la orientación de impresión tiene una influencia limitada en la resistencia a la fluencia del LLDPE puro. Por otro lado, para el nanocompuesto se

observa una ligera disminución en σ_y a medida que aumenta el ángulo de orientación: 12.88, 12.94, 12.07 y 11.45 MPa para las muestras impresas a 0° , 15° , 30° y 45° , respectivamente. Esta tendencia puede estar relacionada con la alineación de los MWCNTs en la dirección de impresión. A medida que el ángulo de orientación aumenta, la eficiencia de los MWCNTs para restringir la deformación plástica puede verse ligeramente reducida. La **Figura 26d** muestra la σ_{max} del LLDPE puro y del nanocompuesto MWCNT/LLDPE. Al igual que en σ_y , las muestras de MWCNT/LLDPE presentan mejoras significativas con respecto al polímero puro. La diferencia más notable se observa en la muestra impresa a 45° , donde se obtuvo un aumento del 55% con respecto al LLDPE puro. Este resultado sugiere que la orientación de impresión a 45° puede ser particularmente efectiva para maximizar la σ_{max} del nanocompuesto.

Los resultados demuestran que la incorporación de MWCNTs en la matriz de LLDPE, junto con la orientación del patrón de impresión durante la fabricación aditiva, influyen significativamente en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos. El aumento de E , la σ_y y la σ_{max} se atribuye principalmente a la interacción entre los MWCNTs y la matriz de LLDPE. Esta interacción incluye el refuerzo a nivel nanométrico, el aumento de la masa molecular y la orientación inducida por la impresión 3D. Estos hallazgos resaltan la importancia de comprender la interacción entre los MWCNTs y la matriz polimérica a diferentes escalas para diseñar nanocompuestos MWCNT/LLDPE impresos en 3D con propiedades mecánicas optimizadas para aplicaciones específicas.

5.3.5 Respuesta piezorresistiva de los nanocompuestos de MWCNT/LLDPE

La **Figura 27** muestra la respuesta piezorresistiva de un espécimen impreso en 3D con una densidad de relleno del 70%, patrón rectilíneo y orientación a 45° con respecto a la dirección de aplicación de la carga. El acoplamiento electromecánico se evidencia al graficar en conjunto las curvas de esfuerzo (σ) vs deformación (ϵ) y cambio relativo de resistencia ($\Delta R/R_0$) vs deformación (ϵ). Esta superposición de curvas permite observar la correlación entre la deformación mecánica y la respuesta eléctrica del sensor. En esta figura se observa que en la zona lineal elástica ($\epsilon < 5\%$) la respuesta piezorresistiva también presentó una respuesta lineal positiva, seguido se observa un incremento súbito en la respuesta $\Delta R/R_0$ a $\epsilon \sim 7\%$, lo cual coincide con la zona de fluencia, luego se observa una zona plana con valores de $\Delta R/R_0$ de 2500%. Sin embargo, a mayores niveles de deformación, la adquisición de datos se vio limitada por la capacidad del multímetro. La respuesta

piezorresistiva del material, se debe a la alteración de la red percolativa de CNTs. Esta red, que facilita la conducción eléctrica a través del material, se ve afectada por tres mecanismos principales: la ruptura de caminos electroconductores, el efecto túnel y la resistencia de contacto entre nanotubos adyacentes. A bajos niveles de deformación, en la región elástica, la variación en la resistencia eléctrica se atribuye principalmente a la deformación de la red percolativa. En esta etapa, los CNTs adyacentes se separan entre sí, lo que aumenta la resistencia de contacto y disminuye la conductividad eléctrica. A medida que la deformación aumenta y se alcanza la región plástica, el efecto túnel se convierte en el mecanismo dominante. El efecto túnel, un fenómeno cuántico que permite el transporte de electrones entre nanotubos adyacentes sin que estos estén en contacto directo, se ve afectado por la distancia entre los nanotubos. Al aumentar la deformación, la distancia entre los nanotubos también aumenta, lo que reduce la eficiencia del efecto túnel y, en consecuencia, incrementa la resistencia eléctrica. Este efecto explica el aumento súbito de la resistencia eléctrica observado en la deformación plástica, que llega a ser tan alto que supera la capacidad de medición del multímetro.

Los prototipos de sensores desarrollados exhibieron una alta sensibilidad a la deformación mecánica, con factores de galga (FG) superiores a 150. Estos valores son significativamente mayores que los observados en sensores comerciales fabricados con metales, que típicamente presentan $FG \sim 3$. La alta sensibilidad de los sensores, si bien deseable en términos de respuesta a la deformación, puede resultar en una baja relación señal-ruido. Esta baja relación señal-ruido dificulta el análisis estadístico de los datos y la obtención de conclusiones categóricas sobre la respuesta piezorresistiva. En futuras investigaciones, se propone optimizar la preparación de los especímenes, con el fin de mejorar la relación señal-ruido y profundizar en el estudio de los fenómenos que influyen en la respuesta piezorresistiva.

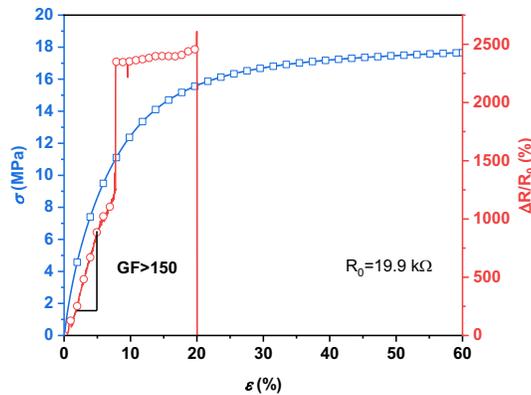


Figura 27. Respuesta piezorresistiva a tensión de un espécimen impreso en 3D, con patrón de relleno rectilíneo, orientación del patrón a 45°.

5.3.6 Respuesta termorresistiva de los nanocompuestos de MWCNT/LLDPE

La **Figura 28** presenta los resultados de la respuesta termorresistiva de los prototipos impresos en 3D. En la **Figura 28a** se muestra la respuesta termorresistiva típica de un ciclo de calentamiento/enfriamiento de los prototipos. El comportamiento termorresistivo de los prototipos de MWCNT/LLDPE impresos en 3D se caracteriza por una respuesta positiva, es decir, un aumento en la resistencia eléctrica con el incremento de la temperatura. Este fenómeno se puede atribuir principalmente a los cambios en la red conductora de MWCNTs dentro de la matriz de polietileno; estos cambios en la red percolativa están a su vez asociados a la expansión térmica, el efecto túnel y la resistencia de contacto(88). Al aumentar la temperatura, la matriz de LLDPE se expande, lo que provoca un aumento en la distancia entre los MWCNTs. Este aumento en la separación entre los nanotubos dificulta el flujo de electrones a través de la red conductora, resultando en un incremento de la resistencia eléctrica(88). Por otro lado, los electrones pueden transportarse entre nanotubos adyacentes mediante un proceso conocido como efecto túnel(89). La eficiencia de este proceso depende de la distancia entre los nanotubos y la altura de la barrera de potencial entre ellos. Al aumentar la temperatura, la distancia entre los nanotubos aumenta, lo que reduce la probabilidad de que los electrones atraviesen la barrera de potencial por efecto túnel, contribuyendo al aumento de la resistencia eléctrica. Finalmente, la resistencia eléctrica en la interfaz entre los MWCNTs también puede verse afectada por la temperatura. Al aumentar la

temperatura, la resistencia de contacto entre los nanotubos puede aumentar, lo que contribuye al incremento de la resistencia eléctrica total del material compuesto(90).

Dado que las curvas $\Delta R/R_0$ vs ΔT de los prototipos porosos no mostraron un comportamiento lineal, se realizaron ajustes lineales por partes, dividiendo cada curva en dos regiones, como se muestra en la **Figura 28b**. De esta forma, se obtuvieron dos coeficientes termorresistivos, α_1 y α_2 . El ajuste lineal se consideró válido cuando el valor del coeficiente de determinación (R^2) fue mayor a 0.98, lo que asegura un buen ajuste de los datos a las rectas.

Este método de ajuste, que consiste en aproximar una curva no lineal mediante múltiples segmentos lineales, se ha empleado en otros trabajos recientes, como el de Medina *et al.*(91) con compuestos de materiales grafénicos y polipropileno, donde la respuesta termorresistiva se ajustó en tres regiones lineales. Esta estrategia permite analizar con mayor precisión el comportamiento termorresistivo en diferentes intervalos de temperatura, capturando las variaciones en la sensibilidad del material. En otros trabajos, la respuesta termorresistiva tiene un comportamiento no lineal que es necesario emplear ajustes de mayor orden matemático para poder caracterizarla, como es el caso de Dan Liu *et al.*(92), donde aun empleando un modelo propuesto por ellos el ajuste tuvo una R^2 de 0.84.

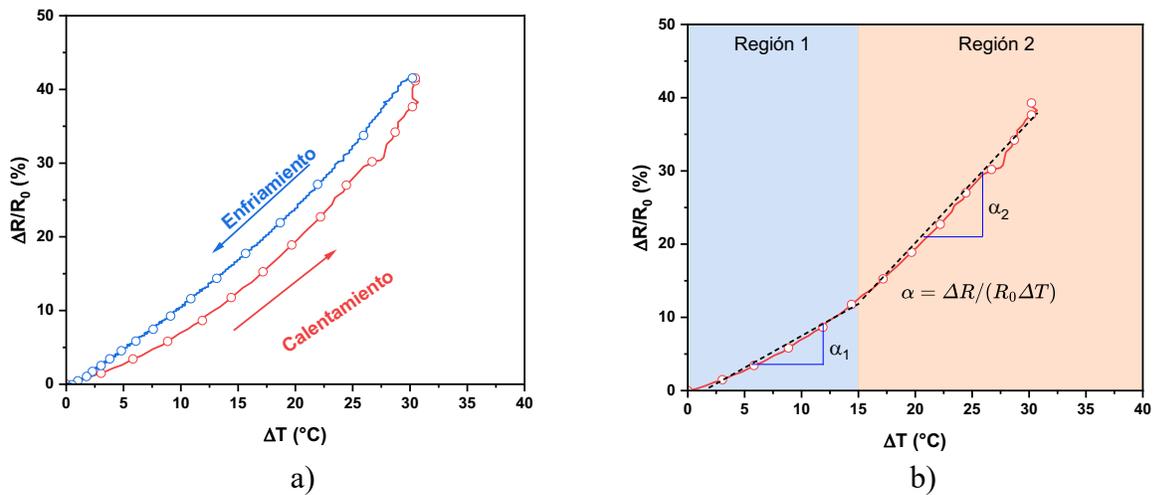


Figura 28. Respuesta termorresistiva de los prototipos impresos en 3D. a) Respuesta termorresistiva típica de un ciclo de calentamiento/enfriamiento de los prototipos. b) Ajuste de curvas $\Delta R/R_0$ vs ΔT .

La **Figura 29** presenta los resultados de tres ciclos de calentamiento/enfriamiento de prototipos con patrón rectilíneo impresos en 3D a diferentes densidades de relleno. El análisis de la termorresistividad revela la influencia de la densidad de relleno en la histéresis, la sensibilidad y

la reproducibilidad de los sensores. Los prototipos con una densidad de relleno del 25% (**Figura 29a**) exhibieron una alta reproducibilidad entre ciclos de calentamiento/enfriamiento, presentando una respuesta consistente en las tres mediciones. La histéresis observada puede ser atribuida a la menor conductividad térmica del LLDPE/MWCNT en comparación con los termistores metálicos o cerámicos. Esta diferencia en la conductividad térmica implica que se requieren tasas de calentamiento/enfriamiento adecuadas para minimizar el desfase entre el cambio de temperatura y la respuesta del sensor. Es importante destacar que la estructura porosa de los prototipos se relleno con nitruro de boro (BN) para mejorar la transferencia de calor entre la fuente y los prototipos. Los prototipos con una densidad de relleno del 50% (**Figura 29b**) mostraron una menor histéresis, probablemente debido a un menor tamaño de poro en comparación con los prototipos con 25% de relleno. Un menor tamaño de poro permite un mayor contacto con el nitruro de boro, lo que a su vez incrementa la conductividad térmica efectiva del material compuesto. En prototipos con una densidad de relleno del 75% (**Figura 29c**), los poros más pequeños limitan la infiltración de la pasta de BN, dificultando la transferencia de calor y aumentando el retraso entre el estímulo térmico y la respuesta eléctrica. Este comportamiento resalta la importancia de optimizar la densidad de relleno para equilibrar la conductividad térmica y la infiltración del BN. Los coeficientes α de los prototipos impresos en 3D con diferentes densidades de relleno se resumen en la **Figura 29d**. Se puede observar que la variabilidad en las mediciones entre ciclos es baja, con desviaciones estándar de 0.014 a 0.078, lo que indica una alta precisión en las mediciones. Con respecto a los valores de los coeficientes α , se observa mientras que los valores de α_1 se encuentra en un intervalo de 0.868-666 %/°C los valores de α_2 están entre 1.660 a 1.115 %/°C, es decir que los valores promedio de los coeficientes α_2 son aproximadamente el doble que los de α_1 , lo cual sugiere una mayor sensibilidad del sensor en el intervalo de temperatura de 45 a ~70°C (ΔT de 15-35°C). Cabe mencionar, que, en la mayoría de los trabajos encontrados en la literatura, los valores α son menores que 1, mientras en este proyecto se alcanzaron valores de α de hasta 1.660 %/°C, lo cual sugiere que los sensores desarrollados en este proyecto son competitivos con otros sistemas polímero/relleno electroconductor([88](#), [91](#)).

En cuanto a la sensibilidad de los sensores en función de la densidad de relleno, se observa que para aquellos con 25% y 50% de relleno ambos exhiben prácticamente los mismos valores. Sin embargo, para aquellos impresos con 75% de patrón de relleno, se observa una disminución considerable. Esto puede deberse a la mayor cantidad de material en la muestra, la cual requiere

de mayor tiempo para responder al estímulo térmico. Los resultados demuestran el acoplamiento térmico-eléctrico (termorresistivo) de los prototipos impresos en 3D, con buena reproducibilidad entre ciclos. Estos hallazgos sugieren el potencial de los nanocompuestos MWCNT/LLDPE como sensores térmicos flexibles. Sin embargo, para ampliar el conocimiento sobre el tema es crucial realizar estudios adicionales para evaluar la estabilidad a largo plazo y la influencia de factores ambientales como la humedad y la presión en la respuesta del sensor.

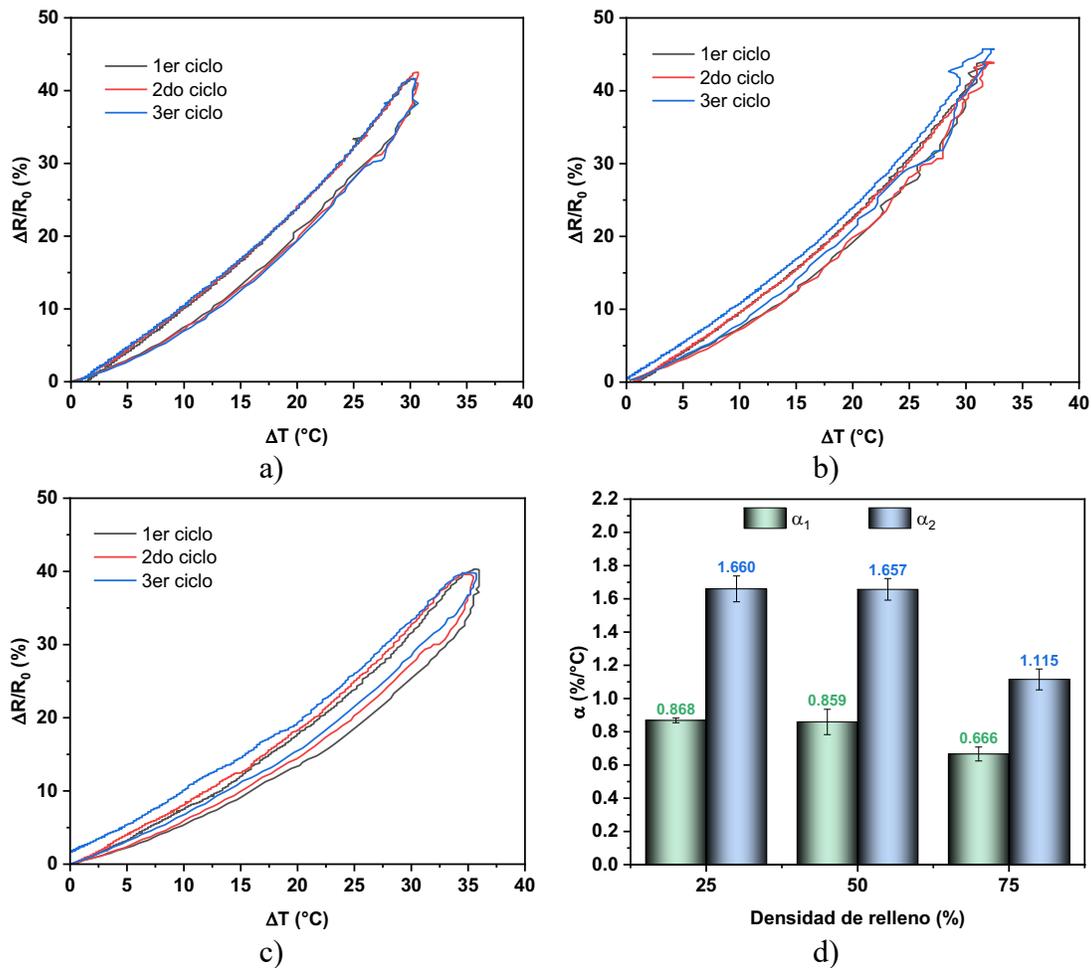


Figura 29. Respuesta termorresistiva ante tres ciclos de calentamiento/enfriamiento de prototipos impresos en 3D con diferentes densidades de relleno. a) 25% de relleno, b) 50% de relleno, c) 70% de relleno y d) coeficientes α .

6 CONCLUSIONES

Empleando la técnica de copolimerización *in situ* de etileno y 1-octeno se sintetizaron nuevos nanocompuestos a base de LLDPE y MWCNTs a diferentes concentraciones teóricas (1, 3 y 5%). Los nanocompuestos obtenidos en el laboratorio siempre presentaron menores contenidos de MWCNTs con respecto a los contenidos planteados inicialmente. En todos los nanocompuestos la incorporación de 1-octeno fue de 1-1.9% mol, muy similares al LLDPE sin MWCNTs (1.2-1.9% mol). Aunque se observó una disminución en la actividad catalítica del sistema zirconoceno/MAO de hasta el 30% debido a la presencia de los MWCNTs, la cinética de las polimerizaciones no se vio afectada significativamente. Por su parte, la distribución de las masas moleculares de todos los materiales tuvo un comportamiento unimodal con dispersidades 2-5, característicos de sistemas de coordinación de sitio único. Se observó un aumento en las masas moleculares en los nanocompuestos en comparación con el LLDPE puro, lo cual fue asociado a impedimento de los MWCNTs que, por bloqueo de sitios activos, y disminución de reacciones de transferencia o terminación, favorece un mayor crecimiento de las cadenas poliméricas. La presencia de MWCNTs en el polímero aumenta su estabilidad térmica, con incrementos de hasta 50°C en su degradación en comparación con el LLDPE puro. Se observó un incremento en la cristalinidad de los nanocompuestos con menor contenido de MWCNTs, lo cual se asoció a su efecto nucleante. A mayores concentraciones, los MWCNTs limitan la movilidad de las cadenas poliméricas, disminuyendo la cristalinidad. El análisis morfológico de los prototipos impresos en 3D evidenció una distribución uniforme de los MWCNTs en la matriz polimérica, con una alineación preferencial de los MWCNTs en la dirección de impresión. La conductividad eléctrica de los prototipos impresos estuvo en el orden de 10^{-2} S/m independientemente de la orientación de impresión del patrón de relleno. Con respecto al comportamiento termomecánico, se observó que los prototipos impresos a base del nanocompuesto presentaron un incremento considerable en el módulo de almacenamiento (E') con respecto al LLDPE. El mayor E' (~ 340 MPa) lo presentó el nanocompuesto impreso con orientación de relleno a 0° , mientras que su contraparte de LLDPE obtuvo un $E' \sim 220$, lo cual representa un aumento de $\sim 45\%$. También se observaron aumentos significativos en el módulo elástico a tensión, esfuerzo de fluencia y resistencia mecánica en las muestras impresas con el nanocompuesto en comparación con el LLDPE. La respuesta piezorresistiva de los prototipos impresos en 3D mostraron alta sensibilidad con factores de galga

mayores a 150 en la zona elástica lineal ($\epsilon < 5\%$). Finalmente, la respuesta termorresistiva de los prototipos de sensores presentó reproducibilidad tras ciclos de calentamiento y enfriamiento. Los sensores con contenido de relleno de 25 y 50% tuvieron sensibilidades similares, con valores de coeficientes termorresistivos (α) de ~ 1.66 mientras que aquellos con contenido de relleno del 75% fue de $\alpha = 1.11$. Este trabajo demuestra el potencial de la copolimerización in situ y la impresión 3D para la fabricación de sensores piezorresistivos y termorresistivos mejorados, los cuales pueden ser utilizados en dispositivos inteligentes. La impresión 3D, con su versatilidad en el diseño y la fabricación de estructuras tridimensionales complejas, abre nuevas posibilidades en el desarrollo de materiales inteligentes de nueva generación.

7. REFERENCIAS

1. Zhu M, Sun Z, Zhang Z, Shi Q, He T, Liu H, et al. Haptic-feedback smart glove as a creative human-machine interface (HMI) for virtual/augmented reality applications. *Science Advances*. 2020;6(19):eaaz8693.
2. Guo X, Hong W, Zhang T, Li H, Zhu T, Hong Q, et al. Highly Stretchable, Responsive Flexible Dual-Mode Magnetic Strain Sensor. *Advanced Materials Technologies*. 2023;8(5):2201439.
3. Li Y, Chen Y, Yu H, Tian L, Wang Z. Portable and smart devices for monitoring heavy metal ions integrated with nanomaterials. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2018;98:190-200.
4. Wang Y, Das B, Thorn TDS, Huo S, Evans J, Newton M, et al. Towards highly homogeneous self-regulating heating of smart nanocomposites. *Applied Materials Today*. 2024;39:102292.
5. Kausar A. Chapter 10 - Multipurpose shape memory nanocomposites: sensors, actuators, supercapacitors, electronics, and smart textiles. In: Kausar A, editor. *Shape Memory Polymer-Derived Nanocomposites*; Elsevier; 2024. p. 213-36.
6. Mishra S, Saha B. Graphene- polymer nanocomposite-based wearable strain sensors for physiological signal Monitoring: Recent progress and challenges. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2024;31:101174.
7. Li J-W, Chen H-F, Liu Y-Z, Wang J-H, Lu M-C, Chiu C-W. Photocurable 3D-printed AgNPs/Graphene/Polymer nanocomposites with high flexibility and stretchability for ECG and EMG smart clothing. *Chemical Engineering Journal*. 2024;484:149452.
8. Liu T, Wang Y, Eyller A, Zhong W-H. Synergistic effects of hybrid graphitic nanofillers on simultaneously enhanced wear and mechanical properties of polymer nanocomposites. *European Polymer Journal*. 2014;55:210-21.
9. Azam MU, Schiffer A, Kumar S. Mechanical and piezoresistive behavior of selectively laser sintered MWCNT/UHMWPE nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2023;173:107701.
10. Xie M, Qian G, Yu Y, Chen C, Li H, Li D. High-performance flexible reduced graphene oxide/polyimide nanocomposite aerogels fabricated by double crosslinking strategy for piezoresistive sensor application. *Chemical Engineering Journal*. 2024;480:148203.
11. Ma Q, Xing D, Hao B, Ma P-C. Interfacial engineering strategy to improve the piezoresistive performance of polymer nanocomposites via chemical bonding of carbon nanotubes on graphene. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2023;174:107730.
12. Guo X, Hong W, Hu B, Zhang T, Jin C, Yao X, et al. Human touch sensation-inspired, ultrawide-sensing-range, and high-robustness flexible piezoresistive sensor based on CB/MXene/SR/fiber nanocomposites for wearable electronics. *Composite Structures*. 2023;321:117329.
13. Bahl S, Nagar H, Singh I, Sehgal S. Smart materials types, properties and applications: A review. *Materials Today: Proceedings*. 2020;28:1302-6.

14. Su M, Song Y. Printable Smart Materials and Devices: Strategies and Applications. *Chem Rev.* 2022;122(5):5144-64.
15. Ding H, Tan P, Fu S, Tian X, Zhang H, Ma X, et al. Preparation and application of pH-responsive drug delivery systems. *J Control Release.* 2022;348:206-38.
16. Xia Y, He Y, Zhang F, Liu Y, Leng J. A Review of Shape Memory Polymers and Composites: Mechanisms, Materials, and Applications. *Adv Mater.* 2021;33(6):e2000713.
17. Verma P, Schiffer A, Kumar S. Thermo-resistive and thermo-piezoresistive sensitivity of carbon nanostructure engineered thermoplastic composites processed via additive manufacturing. *Polymer Testing.* 2021;93:106961.
18. Wang S, Urban MW. Self-healing polymers. *Nature Reviews Materials.* 2020;5(8):562-83.
19. Duan ZH, Jiang YD, Tai HL. Recent advances in humidity sensors for human body related humidity detection. *Journal of Materials Chemistry C.* 2021;9(42):14963-80.
20. Sánchez-Somolinos C. Light-Sensitive Azobenzene-Containing Liquid Crystalline Polymers. *Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series.* Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2020. p. 1-31.
21. Sekhar MC, Veena E, Kumar NS, Naidu KCB, Mallikarjuna A, Basha DB. A Review on Piezoelectric Materials and Their Applications. *Crystal Research and Technology.* 2022;58(2):2200130.
22. Nag A, Mukhopadhyay SC. Fabrication and implementation of carbon nanotubes for piezoresistive-sensing applications: A review. *Journal of Science-Advanced Materials and Devices.* 2022;7(1):100416.
23. Singh P, Perween S. Magnetostrictive Material-Based Smart Materials, Synthesis, Properties, and Applications. *Smart Materials for Science and Engineering*2024. p. 135-50.
24. Choi SB, Li WH, Yu M, Du HP, Fu J, Do PX. State of the art of control schemes for smart systems featuring magneto-rheological materials. *Smart Materials and Structures.* 2016;25(4):043001.
25. He F, Lei Q, Zhao XP, Yin JB. Polyelectrolyte-based electrorheological materials. *Polymer.* 2022;254:125042.
26. Arab Hassani F, Shi Q, Wen F, He T, Haroun A, Yang Y, et al. Smart materials for smart healthcare– moving from sensors and actuators to self-sustained nanoenergy nanosystems. *Smart Materials in Medicine.* 2020;1:92-124.
27. Liu X, Miao J, Fan Q, Zhang W, Zuo X, Tian M, et al. Recent Progress on Smart Fiber and Textile Based Wearable Strain Sensors: Materials, Fabrications and Applications. *Advanced Fiber Materials.* 2022;4(3):361-89.
28. Basheer A. Advances in the smart materials applications in the aerospace industries. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology.* 2020;92(7):1027-35.
29. Mukherjee A, Deepmala, Srivastava P, Sandhu JK. Application of smart materials in civil engineering: A review. *Materials Today: Proceedings.* 2023;81:350-9.

30. Ji F, Sun ZX, Hang TY, Zheng JJ, Li XP, Duan GG, et al. Flexible piezoresistive pressure sensors based on nanocellulose aerogels for human motion monitoring: A review. *Composites Communications*. 2022;35:101351.
31. Kim DH, Kim B, Park JO. Implementation of a piezoresistive MEMS cantilever for nanoscale force measurement in micro/nano robotic applications. *Ksme International Journal*. 2004;18(5):789-97.
32. Dong C, Ye Y, Liu XM, Yang Y, Guo WZ. The Sensitivity Design of Piezoresistive Acceleration Sensor in Industrial IoT. *Ieee Access*. 2019;7:16952-63.
33. Ku-Herrera JJ, Avilés F, Seidel GD. Self-sensing of elastic strain, matrix yielding and plasticity in multiwall carbon nanotube/vinyl ester composites. *Smart Materials and Structures*. 2013;22(8):085003.
34. Fiorillo AS, Critello CD, Pullano SA. Theory, technology and applications of piezoresistive sensors: A review. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2018;281:156-75.
35. Zheng Q, Lee J-h, Shen X, Chen X, Kim J-K. Graphene-based wearable piezoresistive physical sensors. *Materials Today*. 2020;36:158-79.
36. Gong S, Zhu ZH. On the mechanism of piezoresistivity of carbon nanotube polymer composites. *Polymer*. 2014;55(16):4136-49.
37. Haghgoo M, Ansari R, Hassanzadeh-Aghdam MK, Jang SH, Nankali M. Simulation of the role of agglomerations in the tunneling conductivity of polymer/carbon nanotube piezoresistive strain sensors. *Composites Science and Technology*. 2023;243:110242.
38. Tang ZH, Li YQ, Huang P, Wang H, Hu N, Fu SY. Comprehensive evaluation of the piezoresistive behavior of carbon nanotube-based composite strain sensors. *Composites Science and Technology*. 2021;208:108761.
39. Yi Y, Wang B, Liu XY, Li CP. Flexible piezoresistive strain sensor based on CNTs-polymer composites: a brief review. *Carbon Letters*. 2022;32(3):713-26.
40. Li M, Qiao J, Zhu CF, Hu YM, Wu KJ, Zeng S, et al. Gel-Electrolyte-Coated Carbon Nanotube Yarns for Self-Powered and Knittable Piezoionic Sensors. *Acs Applied Electronic Materials*. 2021;3(2):944-54.
41. Barreira-Pinto R, Carneiro R, Miranda M, Guedes RM. Polymer-Matrix Composites: Characterising the Impact of Environmental Factors on Their Lifetime. *Materials (Basel)*. 2023;16(11).
42. Sauter DW, Taoufik M, Boisson C. Polyolefins, a Success Story. *Polymers [Internet]*. 2017; 9(6).
43. Posch W. 3 - Polyolefins. In: Kutz M, editor. *Applied Plastics Engineering Handbook*. Oxford: William Andrew Publishing; 2011. p. 23-48.
44. Malkan SR. 9 - Improving the use of polyolefins in nonwovens. In: Ugbolue SCO, editor. *Polyolefin Fibres*: Woodhead Publishing; 2009. p. 288-315.
45. Yao Z, Seong HJ, Jang Y-S. Environmental toxicity and decomposition of polyethylene. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2022;242:113933.

46. Khanam PN, AlMaadeed MAA. Processing and characterization of polyethylene-based composites. *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*. 2015;1(2):63-79.
47. Hynčik L, Kochová P, Špička J, Bońkowski T, Cimrman R, Kaňáková S, et al. Identification of the LLDPE Constitutive Material Model for Energy Absorption in Impact Applications. *Polymers (Basel)*. 2021;13(10).
48. Xie G, Zhang X, Li T, Li L, Liu G, Zhang A. Preparation of linear low-density polyethylene from ethylene by tandem catalysis of iron and titanium non-metallocene catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2014;383-384:121-7.
49. An M, Cui B, Duan X. Preparation and applications of linear low-density polyethylene. *Journal of physics Conference series*. 2022;2229(1):12009.
50. Kaminsky W. Metallocene Catalysts. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 2015. p. 1-25.
51. Thakur AK, Gupta SK, Chaudhari P. Slurry-phase ethylene polymerization processes: a review on multiscale modeling and simulations. 2022;38(5):539-68.
52. Cruz-Aguilar A, Navarro-Rodríguez D, Pérez-Camacho O, Fernández-Tavizón S, Gallardo-Vega CA, García-Zamora M, et al. High-density polyethylene/graphene oxide nanocomposites prepared via in situ polymerization: Morphology, thermal, and electrical properties. *Materials Today Communications*. 2018;16:232-41.
53. Kaminsky W, Funck A. In Situ Polymerization of Olefins with Nanoparticles by Metallocene-Catalysis. *Macromolecular Symposia*. 2007;260:1-8.
54. Miranda CC, Camacho OP, Colunga GM, Zamora MG, Hernández MTR, Padilla VC, et al. In situ polymerization of ethylene with functionalized multiwalled carbon nanotubes using a zirconocene aluminohydride system in solution. *Polymer Engineering & Science*. 2023;63(3):959-71.
55. Harris PJF. *Carbon Nanotube Science*. Cambridge: Cambridge University Press; 2010.
56. Rümmelel MH, Ayala P, Pichler T. Carbon Nanotubes and Related Structures: Production and Formation. *Carbon Nanotubes and Related Structures* 2010. p. 1-21.
57. Rathinavel S, Priyadharshini K, Panda D. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*. 2021;268:115095.
58. Torres T. Carbon Nanotubes and Related Structures. Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications. Edited by Dirk M. Guldi and Nazario Martín. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011;50(7):1473-4.
59. Joselevich E, Dai H, Liu J, Hata K, Windle A. Carbon Nanotube Synthesis and Organization. In: Jorio A, Dresselhaus G, Dresselhaus MS, editors. *Carbon Nanotubes. Topics in Applied Physics*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2007. p. 101-65.
60. Mann D, Javey A, Kong J, Wang Q, Dai HJ. Ballistic transport in metallic nanotubes with reliable Pd ohmic contacts. *Nano Letters*. 2003;3(11):1541-4.
61. Wong EW, Sheehan PE, Lieber CM. Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*. 1997;277(5334):1971-5.

62. Yu MF, Lourie O, Dyer MJ, Moloni K, Kelly TF, Ruoff RS. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*. 2000;287(5453):637-40.
63. Salvétat JP, Kulik AJ, Bonard JM, Briggs GAD, Stockli T, Metenier K, et al. Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes. 1999. p. 161-5.
64. Treacy MMJ, Ebbesen TW, Gibson JM. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*. 1996;381(6584):678-80.
65. Berber S, Kwon YK, Tomanek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Phys Rev Lett*. 2000;84(20):4613-6.
66. Kim P, Shi L, Majumdar A, McEuen PL. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Phys Rev Lett*. 2001;87(21):215502.
67. Markandan K, Lai CQ. Enhanced mechanical properties of 3D printed graphene-polymer composite lattices at very low graphene concentrations. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2020;129:105726.
68. Beg MDH, Pickering KL, Akindoyo JO, Gauss C. Recyclable hemp hurd fibre-reinforced PLA composites for 3D printing. *Journal of Materials Research and Technology*. 2024;33:4439-47.
69. Ogul H, Gultekin B, Bulut F, Us H. A comparative study of 3D printing and sol-gel polymer production techniques: A case study on usage of ABS polymer for radiation shielding. *Nuclear Engineering and Technology*. 2024;56(6):1943-9.
70. Alarifi IM. PETG/carbon fiber composites with different structures produced by 3D printing. *Polymer Testing*. 2023;120:107949.
71. Diaz-Merchan JA, Español-Castro C, Martinez-Ovalle SA, Vega-Carrillo HR. Bolus 3D printing for radiotherapy with conventional PLA, ABS and TPU filaments: Theoretical-experimental study. *Applied Radiation and Isotopes*. 2023;199:110908.
72. Das JP, Divakaran N, Y A, T P M, Mohanty S. Fabrication of 3D printing extrusion-based Nylon 12/Bi₂O₃ composite filaments for thermal interface device application. *Journal of Manufacturing Processes*. 2023;85:885-93.
73. Beloshenko V, Voznyak A, Vozniak I, Savchenko B. Effects of orientation ordering of low-density polyethylene—multi-walled carbon nanotubes composites determined by severe plastic deformation. *Polymer Engineering & Science*. 2019;59(4):714-23.
74. Shi S, Wang L, Pan Y, Liu C, Liu X, Li Y, et al. Remarkably Strengthened microinjection molded linear low-density polyethylene (LLDPE) via multi-walled carbon nanotubes derived nanohybrid shish-kebab structure. *Composites Part B: Engineering*. 2019;167:362-9.
75. Vasileiou A, Docoslis A, Kontopoulou M. A comparison of LLDPE-based nanocomposites containing multi-walled carbon nanotubes and graphene. *AIP Conference Proceedings*. 2015;1664(1).
76. Castro Pinheiro A, Casagrande A, Jr O. Linear Low-Density Polyethylene Nanocomposites by In Situ Polymerization Using a Zirconium-Nickel Tandem Catalyst System. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2014;52.

77. Nabizadeh N, Zohuri G, Khoshsefat M, Ramezani N, Ahmadjo S. Ethylene/1-Hexene Copolymerization and Synthesis of LLDPE/Nanocarbon Composite through In Situ Polymerization. *Polymer Science - Series B*. 2018;60:122-9.
78. Chen G, Lu J, Lu W, Wu D, Wu C. Time-dependence of piezo-resistive behavior for polyethylene/foiled graphite nanocomposites. *Polymer International*. 2005;54(12):1689-93.
79. Dinh T, Phan HP, Qamar A, Woodfield P, Nguyen NT, Dao DV. Thermoresistive Effect for Advanced Thermal Sensors: Fundamentals, Design Considerations, and Applications. *Journal of Microelectromechanical Systems*. 2017;26(5):966-86.
80. Verma P, Ubaid J, Varadarajan KM, Wardle BL, Kumar S. Synthesis and Characterization of Carbon Nanotube-Doped Thermoplastic Nanocomposites for the Additive Manufacturing of Self-Sensing Piezoresistive Materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2022;14(6):8361-72.
81. Ji Y, Luan C, Yao X, Fu J, He Y. Recent Progress in 3D Printing of Smart Structures: Classification, Challenges, and Trends. *Advanced Intelligent Systems*. 2021;3(12):2000271.
82. Li D, Zhou L, Wang X, He L, Yang X. Effect of Crystallinity of Polyethylene with Different Densities on Breakdown Strength and Conductance Property. *Materials*. 2019;12.
83. Cran M, Bigger S, Scheirs J. Characterizing blends of linear low-density and low-density polyethylene by DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry - J THERM ANAL CALORIM*. 2005;81:321-7.
84. Major Adamne A, Belina K. Crystallization and Melting Properties of Polypropylenes Containing Multiwall Carbon Nanotube. *AIP Conference Proceedings*. 2011;1353(1):773-8.
85. Wei Z, Song P. Crystallization Behavior of Semicrystalline Polymers in the Presence of Nucleation Agent. In: Thomas S, Arif P M, Gowd EB, Kalarikkal N, editors. *Crystallization in Multiphase Polymer Systems*: Elsevier; 2018. p. 433-69.
86. Spitalsky Z, Tasis D, Papagelis K, Galiotis C. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*. 2010;35(3):357-401.
87. Trujillo M, Arnal ML, Müller AJ, Laredo E, Bredeau S, Bonduel D, et al. Thermal and Morphological Characterization of Nanocomposites Prepared by in-Situ Polymerization of High-Density Polyethylene on Carbon Nanotubes. *Macromolecules*. 2007;40(17):6268-76.
88. Avilés F. Thermoresistivity of Carbon Nanostructures and their Polymeric Nanocomposites. *Advanced Materials Interfaces*. 2023;10(31):2300218.
89. Monea BF, Ionete EI, Spiridon SI, Ion-Ebrasu D, Petre E. Carbon Nanotubes and Carbon Nanotube Structures Used for Temperature Measurement. *Sensors [Internet]*. 2019; 19(11).
90. Chu K, Lee S-C, Lee S, Kim D, Moon C, Park S-H. Smart conducting polymer composites having zero temperature coefficient of resistance. *Nanoscale*. 2015;7(2):471-8.
91. Medina C, Balam A, Avilés F. Thermoresistive properties of multilayer graphene sheet/polypropylene composites using four dissimilar fillers. *Materials Today Communications*. 2024;41:110903.

92. Liu D, Liu R, Ping S, Zhang S, Liu G. Cyclic thermoresistivity of resin-based carbon fiber bars modified with mixed carbon powder and nano-silica. *Materials Research Express*. 2023;10(2):025601.