

Impresión 3D y 4D de materiales compuestos multifuncionales modificados con nanoestructuras de carbono

Autor:

Alejandro Cortés Fernández

Directores:

Alberto Jiménez Suárez

Mónica Campo Gómez

**Programa de Doctorado en Tecnologías Industriales: Química,
Ambiental, Energética, Electrónica, Mecánica y de los Materiales**

Escuela Internacional de Doctorado

2021



TESIS DOCTORAL

**Impresión 3D y 4D de materiales
compuestos multifuncionales modificados
con nanoestructuras de carbono**

Autor:

Alejandro Cortés Fernández

Directores:

Alberto Jiménez Suárez

Mónica Campo Gómez

**Programa de Doctorado en Tecnologías Industriales: Química,
Ambiental, Energética, Electrónica, Mecánica y de los Materiales**

Escuela Internacional de Doctorado

2021

Agradecimientos

En primer lugar, querría agradecer a mis directores, Alberto y Mónica, la oportunidad de realizar esta Tesis Doctoral y por guiarme, ayudarme y apoyarme incondicionalmente a lo largo de estos años.

Por otro lado, agradecer a Silvia su incansable desempeño en la búsqueda de financiación y nuevas ideas, su capacidad de liderazgo y la confianza depositada en mí.

I would like to acknowledge Prof. Marco Sangermano for giving me the opportunity to work with you at Politecnico di Torino. Thank you so much for your hospitality during my research stay. I am looking forward eating sushi, pizza and paella with you and the guys. Grazie mille.

A su vez, agradecer a Alejandro Ureña y al Ministerio de Economía y Competitividad la ayuda predoctoral [pejd-2016/ind-2879] que me permitió comenzar la Tesis Doctoral.

A todos los compañeros del área de Ciencia e Ingeniería de los Materiales por su ayuda directa o indirecta. En especial, a Xoanxo y Alberto por enseñarme tantísimo durante estos años. Sin duda, habéis sido, sois y seréis un modelo a seguir para mí. Gracias también por todo al resto de compañeros y amigos de la antigua Antesala 009: Najib, Sonia, Nuria, Juan Pablo y Osiris. Fue bonito mientras duró.

Querría agradecer también el apoyo y compañía de mis amigos dentro y fuera de la Universidad. En especial, a David, Xiky, Elvira, Canty y Arantxa. Por supuesto, agradecer la paciencia, ayuda y apoyo de mi novia, Marta, durante todo el proceso. Gracias por aguantarme y estar siempre ahí en los buenos y no tan buenos momentos.

Por último, y no por ello menos importante, agradecer a mi familia los valores y la educación que me han transmitido. A mis padres, Fran y María, y a mi hermana Clara, gracias por escucharme, aconsejarme y apoyarme siempre.

De nuevo, gracias a todos.

Sin vosotros este trabajo no hubiera sido posible.

Resumen

Las tecnologías de fabricación aditiva (AM) han logrado atraer en los últimos años el interés tanto de la comunidad científica como de la industria debido a las ventajas que estas presentan frente a las tecnologías de fabricación tradicionales. Entre ellas, la posibilidad de obtener componentes de geometría compleja en una única pieza sin uniones, ofreciendo prácticamente una total libertad en el diseño de dichos componentes. A su vez, la AM ofrece la posibilidad de personalización e incluso la obtención de piezas únicas sin incrementar significativamente los costes de fabricación, además de recortar eslabones de la cadena productiva.

Sin embargo, por el momento la variedad de materiales disponibles para las tecnologías de AM es limitada, siendo prácticamente inexistente la disponibilidad de materiales comerciales que permitan la obtención de estructuras inteligentes y/o multifuncionales. En este contexto, el desarrollo de materiales compuestos multifuncionales de matriz polimérica para tecnologías de AM supone un reto tecnológico de gran interés en el marco de la industria 4.0.

La presente Tesis Doctoral se enmarca en el desarrollo de materiales inteligentes para AM, basados en materiales compuestos multifuncionales de matriz termoestable dopados con nanoestructuras de la familia del carbono, como los nanotubos de carbono (CNT) y las nanoplaquetas de grafeno (GNP). En este sentido, se han desarrollado materiales multifuncionales para dos tecnologías de AM: *Direct Write (DW)* y *Digital Light Processing (DLP)*.

En cuanto a la tecnología DW, adecuada para resinas de elevada viscosidad, se empleó para desarrollar satisfactoriamente circuitos impresos con capacidad de monitorización de la salud estructural (SHM) y calentamiento por efecto Joule para llevar a cabo tratamientos de post-curado autónomo y operaciones de anti-hielo y deshielo. El circuito optimizado logró alcanzar una temperatura media de 121 °C por efecto Joule, siendo capaz de eliminar una capa de hielo de 2.5 mm de espesor en un tiempo de 3.5 minutos. A su vez, el sistema fue capaz de compensar la temperatura media de la zona incrementando el voltaje aplicado al

circuito en función del daño detectado en este a partir de la monitorización en tiempo real de la resistencia eléctrica del circuito. Este comportamiento permitiría activar el proceso de deshielo en servicio con la potencia mínima requerida en función del estado/daño del sistema.

Por otro lado, la tecnología DLP, adecuada para resinas de baja viscosidad, se empleó para desarrollar satisfactoriamente nanocomposites de geometría compleja con capacidad de SHM y calentamiento por efecto Joule para aplicaciones de impresión 4D, donde la cuarta dimensión es un cambio dimensional o de propiedades en el tiempo. En este contexto, se estudió la capacidad de memoria de forma activada térmicamente en función del método de calentamiento empleado, siendo estos: estufa convencional, lámpara infrarroja y efecto Joule.

El empleo de la lámpara infrarroja logró incrementar en un 94 % la velocidad de recuperación de la forma permanente para los nanocomposites en comparación con las probetas sin dopar debido a la mayor absorción de la radiación infrarroja por parte de los CNT. A su vez, la velocidad de recuperación mediante lámpara infrarroja fue un 80 % superior a la obtenida mediante estufa convencional debido a la menor eficiencia de esta última por la propia naturaleza del calentamiento por convección.

Finalmente, el calentamiento por efecto Joule mostró una eficiencia en la recuperación de forma por encima del 75 %, siendo esta ligeramente inferior a la obtenida en estufa o con lámpara infrarroja debido al calentamiento heterogéneo causado por la presencia de agregados de CNT. Sin embargo, la relativa elevada eficiencia en la recuperación de forma, combinada con la posibilidad de activar remota y selectivamente la recuperación de forma en distintas regiones de la probeta individualmente, así como la mayor velocidad de calentamiento en comparación con el resto de fuentes de calentamiento empleadas, hacen del calentamiento por efecto Joule una de las tecnologías más prometedoras e innovadoras para el desarrollo de materiales inteligentes con capacidad de memoria de forma.

Esta Tesis Doctoral se ha presentado como un compendio de artículos, expuestos en 8 capítulos que abarcan desde el Capítulo 3 hasta el Capítulo 10. Los artículos presentados quedan citados a continuación en orden de aparición en la presente memoria:

- I. Cortés A, Jiménez-Suárez A, Campo M, Ureña A and Prolongo S G 2020 3D printed epoxy-CNTs/GNPs conductive inks with application in anti-icing and de-icing systems *Eur. Polym. J.* **141** 110090
- II. Cortés A, Sánchez-Romate X F, Jiménez-Suárez A, Campo M, Prolongo M G, Ureña A and Prolongo S G 2021 3D printed anti-icing and de-icing system based on CNT/GNP doped epoxy composites with self-curing and structural health monitoring capabilities *Smart Mater. Struct.* **30** 025016
- III. Cortés A, Jiménez-Suárez A, Campo M, Ureña A and Prolongo S G 2021 Electrically activated CNT/GNP doped Anti-icing and De-Icing Systems: a comparison study of 3D printed circuits versus coatings *Submitted to Journal*
- IV. Cortés A, Jiménez-Suárez A, Campo M, Ureña A and Prolongo S G 2021 Arrangement of new heating circuits by UV-Assisted Direct Write 3D printing of photocurable nanocomposites *Submitted to Journal*
- V. Cortés A, Sánchez-Romate X F, Jiménez-Suárez A, Campo M, Ureña A and Prolongo S G 2020 Mechanical and strain-sensing capabilities of carbon nanotube reinforced composites by digital light processing 3D printing technology *Polymers* **12** 975
- VI. Cortés A, Sánchez-Romate X F, Jiménez-Suárez A, Campo M, Esmaeili A, Sbarufatti C, Ureña A and Prolongo S G 2021 Complex Geometry Strain Sensors Based on 3D Printed Nanocomposites: Spring, Three-Column Device and Footstep-Sensing Platform *Nanomaterials* **11** 1106
- VII. Cortés A, Aguilar J L, Cosola A, Sánchez-Romate X F, Jiménez-Suárez A, Sangermano M, Campo M, Prolongo S G 2021 4D-Printed Resins and Nanocomposites Thermally Stimulated by Conventional Heating and IR-Radiation *Submitted to Journal*
- VIII. Cortés A, Sánchez-Romate X F, Aguilar J L, Jiménez-Suárez A, Campo M, Prolongo S G 2021 Electrothermally Triggered Selective Shape Memory Capabilities of CNT doped nanocomposites by Digital Light Processing *Submitted to Journal*

Abstract

Additive Manufacturing (AM) technologies have attracted the interest from both scientific community and industry in recent years due to the advantages that these technologies present with regard to the traditional manufacturing ones. One of these advantages is the ability to obtain complex geometry parts in one single piece without assembly operations, allowing an almost total freedom design of those parts. Moreover, AM gives the possibility of obtaining customized and even unique parts without significantly increasing manufacturing costs as well as simplifying the supply chain.

However, there is a lack of available materials for AM processes at present times, being the availability of commercial smart and/or multifunctional materials for AM almost nonexistent. In this context, the development of multifunctional polymer matrix composite materials for AM technologies is still a challenge of great interest in the industry 4.0 framework.

This Ph.D. Thesis focuses on the development of smart materials for AM processes, based on multifunctional thermoset matrix nanocomposites filled with carbon nanostructures, as carbon nanotubes (CNTs) and graphene nanoplatelets (GNP). In this sense, multifunctional materials were developed for two different AM technologies: Direct Write (DW) and Digital Light Processing (DLP).

Regarding DW technology, suitable for high viscosity inks, was used for successfully developing 3D-printed circuits with structural health monitoring (SHM) and Joule heating capabilities, enabling their use for self-post-curing or anti-icing and de-icing purposes. The optimized circuit reached an average temperature increment of around 121 °C by Joule heating, being able to remove a 2.5 mm thick ice layer in 3.5 minutes. Furthermore, the system was able to compensate the average temperature of the region by increasing the applied voltage to the circuit as a function of damage, which was detected by means of real-time monitoring of the electrical resistance of the circuit.

On the other hand, Digital Light Processing technology, suitable for low viscosity inks, was used for successfully developing complex geometry nanocomposites with SHM and Joule heating capabilities for shape

memory purposes. In this regard, the thermally induced shape memory capability was studied as a function of the heating method: conventional oven, infrared lamp and Joule heating.

An increase in shape recovery speed of 94 % was obtained for nanocomposite specimens with regard to the undoped specimens when using the infrared lamp due to the higher absorption of the infrared radiation by CNTs. In addition, shape recovery speed increased by 80 % when using the infrared lamp instead of the conventional oven, which reduces the efficiency of the process due to the nature of convection heating.

Finally, the shape recovery efficiency via Joule heating showed values above 75 %, being these values slightly lower in comparison with the other heating methods due to a heterogeneous heating caused by the presence of CNT aggregates. However, the reasonable values of shape recovery efficiency, combined with the ability to remotely and selectively activate the shape recovery in different regions of the specimen individually, as well as the higher heating speed compared to the other heating sources used in this study, make Joule heating one of the most promising and innovative technologies for the development of smart materials with shape memory capability.

This Ph.D. Thesis has been presented as a compendium of articles presented in 8 chapters, from Chapter 3 to Chapter 10, which are cited below:

- I. Cortés A, Jiménez-Suárez A, Campo M, Ureña A and Prolongo S G 2020 3D printed epoxy-CNTs/GNPs conductive inks with application in anti-icing and de-icing systems *Eur. Polym. J.* **141** 110090
- II. Cortés A, Sánchez-Romate X F, Jiménez-Suárez A, Campo M, Prolongo M G, Ureña A and Prolongo S G 2021 3D printed anti-icing and de-icing system based on CNT/GNP doped epoxy composites with self-curing and structural health monitoring capabilities *Smart Mater. Struct.* **30** 025016
- III. Cortés A, Jiménez-Suárez A, Campo M, Ureña A and Prolongo S G 2021 Electrically activated CNT/GNP doped Anti-icing and De-Icing Systems: a comparison study of 3D printed circuits versus coatings *Submitted to Journal*

- IV. Cortés A, Jiménez-Suárez A, Campo M, Ureña A and Prolongo S G 2021 Arrangement of new heating circuits by UV-Assisted Direct Write 3D printing of photocurable nanocomposites *Submitted to Journal*
- V. Cortés A, Sánchez-Romate X F, Jiménez-Suárez A, Campo M, Ureña A and Prolongo S G 2020 Mechanical and strain-sensing capabilities of carbon nanotube reinforced composites by digital light processing 3D printing technology *Polymers* **12** 975
- VI. Cortés A, Sánchez-Romate X F, Jiménez-Suárez A, Campo M, Esmaeili A, Sbarufatti C, Ureña A and Prolongo S G 2021 Complex Geometry Strain Sensors Based on 3D Printed Nanocomposites: Spring, Three-Column Device and Footstep-Sensing Platform *Nanomaterials* **11** 1106
- VII. Cortés A, Aguilar J L, Cosola A, Sánchez-Romate X F, Jiménez-Suárez A, Sangermano M, Campo M, Prolongo S G 2021 4D-Printed Resins and Nanocomposites Thermally Stimulated by Conventional Heating and IR-Radiation *Submitted to Journal*
- VIII. Cortés A, Sánchez-Romate X F, Aguilar J L, Jiménez-Suárez A, Campo M, Prolongo S G 2021 Electrothermally Triggered Selective Shape Memory Capabilities of CNT doped nanocomposites by Digital Light Processing *Submitted to Journal*

Tabla de contenidos

Capítulo 1. Introducción y objetivos	3
1.1. La manufactura aditiva o Impresión 3D	3
1.1.1. Definición y características básicas	3
1.1.2. Etapas principales del proceso productivo por impresión 3D .	6
1.1.3. Impresión 3D de materiales compuestos de matriz polimérica	7
1.1.4. Retos, limitaciones y dificultades	13
1.2. Nanocomposites fotocurables de matriz termoestable para impresión 3D	16
1.2.1. Matrices fotocurables para impresión 3D	17
1.2.2. Nanorrefuerzos y sus aplicaciones en la impresión 3D de materiales compuestos de matriz termoestable	21
1.3. Aplicaciones de los materiales compuestos de matriz termoestable dopados con nanoestructuras basadas en carbono fabricados mediante tecnologías de impresión 3D	23
1.3.1. Monitorización de la salud estructural	25
1.3.2. Sistemas anti-hielo y deshielo	29
1.3.3. Impresión 4D: Memoria de forma	32
1.4. Objetivos	35
1.5. Referencias	38
Capítulo 2. Materiales y métodos	63
2.1. Impresión 3D mediante <i>Direct Write</i>	63
2.1.1. Materiales	63
2.1.2. Proceso de fabricación	65
2.1.3. Estudios realizados	68
2.2. Impresión 3D mediante <i>Digital Light Processing</i>	80

2.2.1. Materiales.....	80
2.2.2. Proceso de fabricación	83
2.2.3. Estudios realizados	85
2.3. Caracterización	91
2.3.1. Caracterización morfológica.....	91
2.3.2. Caracterización eléctrica	94
2.3.3. Caracterización termoeléctrica	96
2.3.4. Caracterización térmica.....	101
2.3.5. Caracterización termomecánica.....	102
2.3.6. Caracterización mecánica.....	103
2.3.7. Caracterización electromecánica (SHM)	104
2.3.8. Caracterización reológica	106
2.3.9. Caracterización de la capacidad de memoria de forma	106
2.4. Referencias	112
Capítulo 3. 3D printed epoxy-CNTs/GNPs conductive inks with application in Anti-icing and De-Icing Systems...	117
3.1. Introduction.....	117
3.2. Materials and methods	119
3.2.1. Materials.....	119
3.2.2. 3D printing of electrically conductive circuits	120
3.2.3. Characterization	121
3.2.4. Design of experiments for ADIS optimization	122
3.3. Results and discussion	123
3.3.1. ADIS optimization by Taguchi DOE.....	123
3.3.2. Characterization of optimized ADIS	127
3.3.3. De-icing test of the optimized ADIS	129
3.4. Conclusions.....	130
3.5. Acknowledgements	131

3.6. References.....	131
Capítulo 4. 3D printed anti-icing and de-icing system based on CNT/GNP doped epoxy composites with self-curing and structural health monitoring capabilities	139
4.1. Introduction.....	140
4.2. Materials and methods	143
4.2.1. Materials	143
4.2.2. 3D printed circuits preparation.....	143
4.2.3. Self-heating test: evaluation of self-post-curing performance	145
4.2.4. Cycling self-heating test: evaluation of ADIS performance.	146
4.2.5. Electromechanical tests: evaluation of SHM performance .	147
4.2.6. Temperature compensation tests: evaluation of combined SHM, ADIS and self-heating performances	147
4.3. Results and discussion	148
4.3.1. Microstructural analysis.....	148
4.3.2. Self-heating test: evaluation of self-post-curing performance	149
4.3.3. Cycling self-heating test	151
4.3.4. Electromechanical tests: evaluation of SHM performance .	152
4.3.5. Temperature compensation tests: evaluation of combined SHM, ADIS and self-heating performances	154
4.4. Conclusions.....	156
4.5. Acknowledgements	157
4.6. References.....	157
Capítulo 5. Electrically activated CNT/GNP doped Anti-icing and De-Icing Systems: a comparison study of 3D printed circuits versus coatings	165

5.1. Introduction.....	165
5.2. Materials and methods	166
5.2.1. Materials.....	166
5.2.2. Manufacturing of nanocomposite specimens.....	166
5.2.3. Characterization	167
5.3. Results and discussion	168
5.3.1. Electrical and electrothermal characterization	168
5.3.2. De-icing test.....	170
5.4. Conclusions.....	171
5.5. Acknowledgements	172
5.6. References.....	172
Capítulo 6. Arrangement of new heating circuits by UV-Assisted Direct Write 3D printing of photocurable nanocomposites	175
6.1. Introduction.....	175
6.2. Materials and methods	178
6.2.1. Materials.....	178
6.2.2. 3D printing of electrically conductive circuits	178
6.2.3. Characterization	180
6.3. Results and discussion	182
6.3.1. Study of 3D printing quality.....	182
6.3.2. Electrical conductivity	183
6.3.3. Self-heating by Joule’s effect.....	185
6.4. Conclusions.....	187
6.5. Acknowledgements	188
6.6. References.....	188

Capítulo 7. Mechanical and Strain-Sensing Capabilities of Carbon Nanotube Reinforced Composites by Digital Light Processing 3D Printing Technology 195

- 7.1. Introduction..... 195**
- 7.2. Materials and methods 197**
 - 7.2.1. Materials 197
 - 7.2.2. Manufacturing of the nanocomposite specimens 198
 - 7.2.3. Characterization 199
 - 7.2.4. Electromechanical tests 201
- 7.3. Results and discussion 202**
 - 7.3.1. Dispersion state analysis 202
 - 7.3.2. Electrical conductivity 204
 - 7.3.3. Mechanical properties 206
 - 7.3.4. Structural Health Monitoring 209
- 7.4. Conclusions..... 211**
- 7.5. References..... 212**

Capítulo 8. Complex Geometry Strain Sensors Based on 3D Printed Nanocomposites: Spring, Three-Column Device and Footstep-Sensing Platform 219

- 8.1. Introduction..... 220**
- 8.2. Materials and methods 222**
 - 8.2.1. Materials 222
 - 8.2.2. DLP Printing of Nanocomposites..... 222
 - 8.2.3. Characterization 223
- 8.3. Results and Discussion 225**
 - 8.3.1. Electrical conductivity 225
 - 8.3.2. Structural Health Monitoring 226
 - 8.3.3. Sensitivity of different complex geometry sensors..... 227

8.3.4. Morphology and properties of nanocomposites	230
8.4. Conclusions.....	233
8.5. Acknowledgments	234
8.6. References.....	234
Capítulo 9. 4D-Printed Resins and Nanocomposites Thermally Stimulated by Conventional Heating and IR-Radiation	241
9.1. Introduction.....	241
9.2. Materials and methods	243
9.2.1. Materials.....	243
9.2.2. Manufacturing of 3D-printed specimens	244
9.2.3. Characterization of mixtures and nanocomposites	244
9.3. Results and discussion	248
9.3.1. 3D-printing of thermosetting resins and nanocomposites ..	248
9.3.2. Thermally stimulated shape memory by conventional oven	251
9.3.3. Infrared radiation stimulated shape memory	254
9.4. Conclusions.....	256
9.5. Acknowledgements	257
9.6. References.....	258
Supporting information	261
Capítulo 10. Electrothermally Triggered Selective Shape Memory Capabilities of CNT doped nanocomposites by Digital Light Processing.....	265
10.1. Introduction.....	266
10.2. Materials and methods	268
10.2.1. Materials.....	268
10.2.2. Manufacturing of nanocomposite specimens.....	268
10.2.3. Characterization of mixtures and nanocomposites	269

10.2.4. Selective SM capability test	270
10.3. Results and discussion.....	272
10.3.1. thermomechanical characterization: evaluation of the T_{trans}	272
10.3.2. Analysis of the dispersion state	272
10.3.3. Electrical conductivity and strain monitoring	274
10.3.4. Thermoelectrical characterization: evaluation of self-heating capabilities	276
10.3.5. Selective shape memory triggered by Joule's heating.....	277
10.4. Conclusions.....	281
10.5. Acknowledgements.....	281
10.6. References.....	281
Capítulo 11. Discusión general de resultados.....	289
11.1. Nanocomposites impresos mediante <i>Direct Write</i>	289
11.1.1. Optimización del comportamiento como ADIS.....	291
11.1.2. Caracterización del ADIS optimizado	292
11.1.3. Capacidad de post-curado autónomo por efecto Joule.....	293
11.1.4. Capacidad de deshielo del ADIS optimizado	293
11.1.5. Monitorización de la salud estructural (SHM) y capacidad de compensación de la temperatura del ADIS en caso de fallo.....	294
11.1.6. Comparativa de ADIS impresos en 3D frente a recubrimientos	295
11.1.7. Desarrollo y caracterización de ADIS impresos en 3D mediante la tecnología UV- <i>Direct Write</i>	297
11.2. Nanocomposites impresos mediante <i>Digital Light Processing</i>	299
11.2.1. Estudio del grado de dispersión alcanzado y la estabilidad del mismo en función del tipo y contenido de CNT	301
11.2.2. Estudio de la conductividad eléctrica y el calentamiento por efecto Joule en función del tipo y contenido de CNT	304

11.2.3. Estudio de las propiedades mecánicas en función del tipo y contenido en CNT.....	306
11.2.4. Monitorización de la salud estructural: Fabricación de sensores de geometría compleja	307
11.2.5. Memoria de forma	308
11.3. Referencias	318
Capítulo 12. Conclusiones/<i>conclusions</i>	325
Índice de Figuras.....	333
Índice de Tablas.....	343
Anexo I. Planos.....	347

Capítulo 1.

Introducción y objetivos

Capítulo 1. Introducción y objetivos

1.1. La manufactura aditiva o Impresión 3D

1.1.1. Definición y características básicas

La manufactura aditiva (AM) se define por la *American Society for Testing and Materials* (ASTM) como el conjunto de procesos de fabricación para obtener objetos a partir de un modelo tridimensional, generalmente capa por capa, al contrario de la manufactura sustractiva, como el mecanizado tradicional [1].

Actualmente, a pesar de que el término correcto que engloba dichas tecnologías es “manufactura aditiva”, se emplea comúnmente el término “impresión 3D” tanto a nivel académico como en la industria. En la presente memoria ambos términos se utilizarán indistintamente.

A pesar de que la impresión 3D es una tecnología relativamente reciente, desde 1984 que Charles Hull patentó la estereolitografía [2], se han desarrollado multitud de variantes que engloban distintos tipos de materiales y tecnologías (Figura 1.1). Algunas de estas técnicas se desarrollarán en sucesivos apartados de la presente memoria.

Additive Manufacturing (AM) Processes															
Process	Laser Based AM Processes						Extrusion Thermal	Material Jetting	Material Adhesion	Electron Beam					
	Laser Melting		Laser Polymerization												
Process Schematic															
Name	Material	SLS		DMD		SLA		FDM		3DP		LOM		EBM	
		SLM		LENS		SGC		Robocasting		IJP		SFP			
		DMLS		SLC		LTP				MJM					
				LPD		BIS				BPM					
						HIS				Thermojet					
Bulk Material Type		Powder		Liquid		Solid									

Figura 1.1. Clasificación de las principales tecnologías de AM en función de la naturaleza del material de partida [3].

En este sentido, tanto la comunidad científica como la industria reconocen a la AM como una de las tecnologías de fabricación más prometedoras debido a sus numerosas ventajas frente a los procesos de fabricación tradicionales. Algunas de las ventajas más relevantes se exponen a continuación [3–8]:

- Capacidad de personalización: Debido a que la AM no requiere del uso de moldes o utillaje para la fabricación de piezas, la capacidad de personalización de estas e incluso la fabricación de piezas únicas es una de las mayores ventajas de la AM. En este sentido, no es necesario amortizar la gran inversión necesaria en utillaje típica de los procesos de fabricación tradicionales como, por ejemplo, el moldeo por inyección.
- Capacidad de fabricación de piezas de geometría compleja sin uniones: del mismo modo, al no requerir el uso de moldes que puedan limitar la extracción de la pieza tras el proceso de fabricación, es posible fabricar objetos con casi total libertad geométrica. De este modo, es posible obtener productos mejorados, topológicamente optimizados para mantener las prestaciones reduciendo la masa de la pieza.
- Reducción de deshechos de material: de acuerdo con las anteriores ventajas, la posibilidad de optimizar la geometría y la posibilidad de no usar utillaje permite reducir al máximo el desperdicio de material durante el proceso.
- Simplicidad operacional de los equipos: generalmente los equipos de AM presentan un manejo y mantenimiento sencillo, lo cual supone una inversión baja en formación de operarios y tareas de mantenimiento.
- Bajo coste inicial: la inversión inicial necesaria para la obtención del producto final es considerablemente baja en comparación con otros procesos de manufactura industrial tradicionales. En general, para la obtención del producto final, en el caso de la AM tan solo es necesario el equipo de impresión 3D y, dependiendo de la tecnología y el acabado requerido, es posible que se requiera un equipo adicional para el post-procesado de la pieza.
- Reducción del tiempo de desarrollo de producto: prototipado rápido. Gracias al bajo coste inicial y a la capacidad de personalización que presenta la AM, es comúnmente empleada para la realización de prototipos del producto final a bajo coste y en tiempos significativamente reducidos en comparación con el prototipado mediante tecnologías de manufactura tradicionales.
- Reducción de eslabones de la cadena de suministro y tendencia al inventario cero. En los procesos de manufactura tradicional la producción se encuentra generalmente deslocalizada,

fabricándose los distintos componentes de un producto en diferentes fábricas para finalmente transportarse para una etapa de ensamblaje final y entrega al distribuidor. Sin embargo, la AM recorta eslabones de la cadena productiva, ya que la materia prima puede ser directamente procesada en su forma final por parte del fabricante, reduciendo costes de almacenaje y transporte.

Debido a las numerosas ventajas que presenta la AM frente a los procesos de fabricación tradicionales, el número de publicaciones científicas relacionadas con la fabricación aditiva ha crecido exponencialmente en las últimas décadas (Figura 1.2).

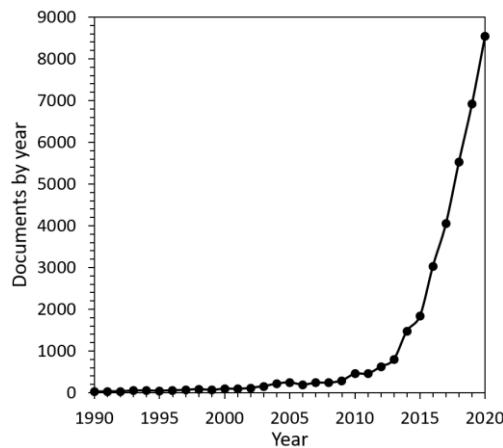


Figura 1.2. Documentos publicados por año desde 1990 hasta 2020 relacionados con la manufactura aditiva [9].

En resumen, la AM no es una tecnología sustitutiva de las técnicas de fabricación tradicionales, sino que se presenta como una tecnología adicional, con una cuota de mercado que el resto de tecnologías disponibles no logra cubrir [10–12]. En este sentido, la AM es la tecnología idónea para la fabricación de piezas únicas, personalizadas o en pequeñas series de fabricación, que además presenten una elevada complejidad geométrica. Por ello, la AM destaca en diferentes sectores como la educación [13,14], diseño [15,16], sensorización [17,18], industria farmacéutica [19,20] y biomédica [21,22], alimentaria [23,24], electrónica [25,26], robótica [27,28], aeroespacial [29,30], automoción [31,32] y oceanográfica [33], entre otros.

1.1.2. Etapas principales del proceso productivo por impresión 3D

El proceso de fabricación de una pieza mediante AM se puede dividir en varias etapas (Figura 1.3) [34]. En primer lugar, se obtiene un modelo tridimensional de la pieza mediante diseño asistido por ordenador (CAD), el cual se ha de exportar generalmente en la extensión *STL*. Dicha extensión, proveniente de las siglas en inglés *Standard Triangle Language*, transforma la superficie exterior del modelo tridimensional de la pieza en una malla de elementos triangulares [35]. Es generalmente necesaria esta extensión para que el programa informático de laminación reconozca la geometría tridimensional de la pieza que se desee fabricar, aunque existen programas específicos que permiten trabajar con extensiones diferentes. Mediante este programa informático de laminación, la pieza es dividida en diferentes láminas o capas en función del espesor de capa que se desee emplear durante el proceso de impresión 3D. Por otro lado, la mayoría de estos programas permiten modificar otros parámetros relevantes del proceso de impresión como son la orientación de la pieza, la temperatura o la velocidad, entre otros [36]. A continuación, se exporta el archivo resultante generalmente en la extensión *GCODE*, la cual es interpretable por el equipo de impresión. Finalmente, se procede al propio proceso de impresión, mediante el cual la pieza final es fabricada capa a capa hasta completar la geometría tridimensional. Adicionalmente, pueden realizarse diferentes etapas de post-procesado según las necesidades de la pieza. Entre ellos, post-procesados de tipo estético como la eliminación de soportes o con fines de mejora de propiedades como tratamientos de post-curado ultravioleta y/o térmico [37–39].

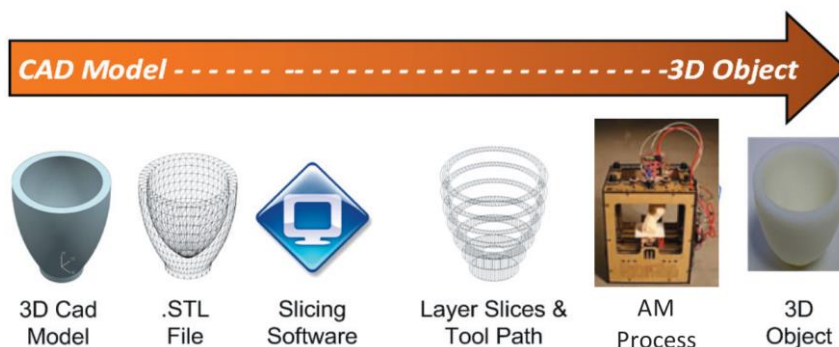


Figura 1.3. Etapas típicas del proceso de impresión 3D [34].

1.1.3. Impresión 3D de materiales compuestos de matriz polimérica

En la actualidad, la impresión 3D permite la fabricación de piezas con multitud de materiales. Entre ellos, materiales metálicos como acero inoxidable [40], aleaciones de aluminio [41], titanio [42] o superaleaciones base níquel [43] y materiales cerámicos como alúmina [44], zircona [45] o carburo de silicio [46]. Por otro lado, en cuanto a polímeros termoplásticos, los más comúnmente empleados son el ácido poliláctico (PLA) [47–49] y el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) [50–52], aunque también se emplean polímeros como el nylon [53], policarbonato (PC) [54], poliuretano termoplástico (TPU) [55] o poliéter éter cetona (PEEK) [56], entre otros. Finalmente, en cuanto a polímeros termoestables, predominan los de tipo fotocurable. Más específicamente resinas acrílicas [57–59], epoxídicas [60–62], o redes interpenetradas (IPN) combinando ambos tipos anteriormente mencionados [63–65].

Sin embargo, la mayoría de productos obtenidos mediante tecnologías de impresión 3D se emplean como prototipos conceptuales en lugar de componentes funcionales debido a su baja resistencia mecánica o a la falta de funcionalidades [66], lo cual supone una desventaja que dificulta la introducción de las tecnologías de fabricación aditiva en la industria [67,68]. En este sentido, los materiales compuestos de matriz polimérica se presentan como excelentes candidatos para solventar los problemas anteriormente mencionados [69], permitiendo una mejora de las propiedades mecánicas además de ofrecer diversas funcionalidades.

Las tecnologías de impresión 3D más desarrolladas actualmente para la fabricación de materiales compuestos de matriz polimérica se muestran en la Figura 1.4 [70].

La tecnología de modelado por deposición fundida (FDM), Figura 1.4a, es una de las tecnologías más accesibles y sencillas, la cual consiste en la extrusión de un filamento de polímero termoplástico en estado semifundido, capa a capa, hasta obtener una estructura tridimensional con la geometría deseada.

Los refuerzos típicos empleados para la fabricación de materiales compuestos mediante la tecnología FDM son los nanotubos de carbono (CNT), nanoplaquetas de grafeno (GNP), partículas de cobre, montmorillonita, sílice y fibras cortas de carbono, vidrio o kevlar [71,72]. Recientemente, la tendencia a la fabricación sostenible ha propiciado el

empleo de refuerzos naturales como la madera, el cáñamo o el lino [73]. En este sentido, la adición del refuerzo se realiza con el objetivo de aumentar las propiedades mecánicas, eléctricas o térmicas, generalmente [74]. Algunos de los equipos de impresión cuentan con varios cabezales, lo cual permite imprimir componentes con diferentes colores o propiedades distribuidas selectivamente en su volumen [75,76]. Otra variante del proceso se conoce como coextrusión, la cual permite embeber fibra continua, generalmente fibra de carbono, vidrio o kevlar en el filamento durante el proceso de extrusión a través de la boquilla, ofreciendo componentes de excelentes propiedades mecánicas [77].

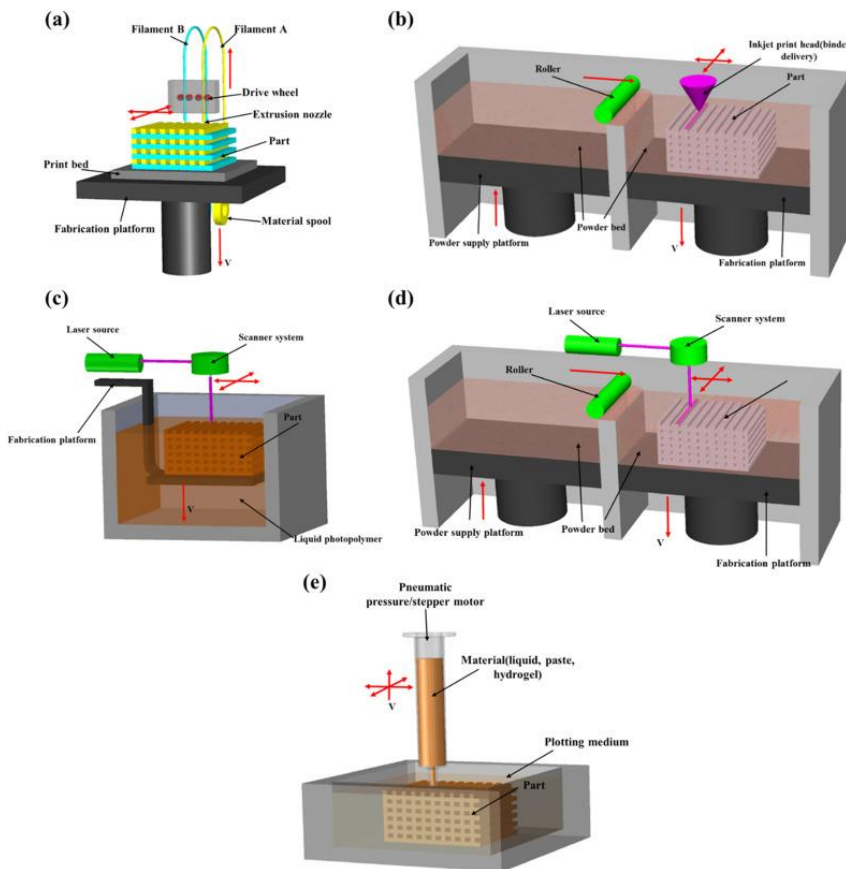


Figura 1.4. Tecnologías más comúnmente empleadas para la fabricación aditiva de materiales compuestos de matriz polimérica. (a) modelado por deposición fundida (FDM), (b) *Binder Jetting* (BJ), (c) Fotopolimerización líquida (*Vat Photopolymerization*), (d) Fusión/Sinterización Selectiva por Laser (SLM/SLS) y (e) *Direct Write* (DW) [70].

La tecnología *Binder Jetting* (BJ), Figura 1.4b, está basada en la aplicación selectiva de un ligante sobre una cama de polvo del material que se desea unir, capa a capa. Tras finalizar cada capa, la plataforma de construcción desciende ligeramente y se extiende una nueva capa de polvo con la ayuda de un rodillo. El proceso se repite sucesivamente hasta obtener la geometría tridimensional deseada. Generalmente, las piezas obtenidas requieren de tratamientos de post-curado debido a su elevada fragilidad [78]. La versatilidad que ofrece la tecnología *Binder Jetting*, permite la obtención de piezas poliméricas [79], metálicas [80] y cerámicas [81], siendo común en estos últimos dos casos un post-tratamiento de sinterización para eliminar el ligante y producir la densificación de las piezas [82].

Sin embargo, la investigación en materiales compuestos de matriz polimérica con la tecnología *Binder Jetting* es realmente limitada, debido a la baja precisión dimensional y propiedades que ofrece esta tecnología frente a sus competidoras [83]. Algunas de ellas se basan en obtener componentes conductores eléctricos a partir de grafito y nylon en polvo [84] o mediante la dispersión de grafeno en el ligante aplicado posteriormente sobre polvo de PVA [85]. Por otro lado se investiga en el empleo de materiales compuestos biodegradables reforzados con materiales ecológicos como conchas de moluscos, huesos de frutas o cáscara de arroz [86]. Una variante interesante del proceso es la desarrollada por HP, conocida como *Multijet Fusion*, en el cual la cámara que contiene el polvo termoplástico se encuentra a una temperatura inmediatamente por debajo del punto de fusión del mismo. En esta tecnología, se añaden simultáneamente dos agentes: el primero, de color negro y denominado agente de fusión, permite una mayor absorción de la radiación proveniente de una lámpara infrarroja, elevando la temperatura por encima del punto de fusión. El segundo agente, de color blanco y denominado agente de detalle, reduce la temperatura de la zona ofreciendo una gran precisión dimensional de las piezas impresas [87].

En cuanto a las tecnologías basadas en la fotopolimerización líquida (*Vat Photopolymerization*), Figura 1.4c, son posiblemente las más extendidas y desarrolladas tanto en la industria como a nivel de investigación para la obtención de piezas que requieran un mejor acabado y mayor grado de detalle. La más característica, la estereolitografía (SLA) [88], consiste en el curado de un polímero fotocurable en estado líquido y de baja viscosidad mediante la energía proveniente de un láser que barre

un patrón 2D correspondiente a una sección transversal del objeto que se desee fabricar. A continuación, la plataforma de construcción se mueve hacia arriba o hacia abajo (dependiendo de si la configuración del equipo de impresión es de tipo *Bottom-Up* o *Top-Down*, respectivamente) para permitir que la resina vuelva a llenar el espacio entre la fuente de radiación láser y la plataforma de construcción, dando comienzo a un nuevo ciclo de impresión hasta completar la geometría tridimensional de la pieza. La tecnología *Digital Light Processing* (DLP) es una variante que emplea un proyector digital de alta resolución como fuente de radiación UV o visible [89,90]. Esto permite el aumento de la velocidad de impresión con respecto a la SLA, ya que cada capa cura simultáneamente en lugar de puntualmente mediante el barrido con un haz láser [91]. Por otro lado, otra tecnología más reciente, denominada *Continuous Liquid Interface Production* (CLIP), permite la impresión 3D del objeto de manera continua en lugar de capa a capa, mejorando así las propiedades mecánicas y el acabado superficial [92], aumentando aún más la velocidad de impresión. Esto se debe a la formación de una delgada capa de oxígeno entre la resina y la cuba gracias a la membrana permeable al oxígeno de esta última que evita la adhesión entre ambas, de modo que la tecnología CLIP no requiere una etapa de despegue tras imprimir cada capa. La micro-estereolitografía (MSL) es otra variante que emplea un objetivo de alta apertura numérica (NA) para concentrar el haz láser en un pequeño volumen, alcanzando resoluciones en torno a 100 nm [93]. Finalmente, la tecnología *Dynamic-Optical-Projection Stereolithography* (DOPsL) [94] emplea el mismo principio de lentes que la MSL para concentrar el haz de luz UV, en este caso proveniente de un proyector digital de alta resolución.

Los refuerzos típicamente usados son muy diversos, ya que como se ha expuesto anteriormente, las tecnologías basadas en la fotopolimerización líquida son las más extendidas en investigación. Algunos de estos son [70,95] los CNT, GNP, nanopartículas de plata, titanato de bario o magnetita, así como partículas micrométricas de alúmina para dotar al material de propiedades eléctricas y electrónicas o partículas micrométricas de diamante para la mejora de la conductividad térmica. A su vez, se han empleado nanopartículas de sílice, alúmina o celulosa para la mejora de las propiedades mecánicas o nanopartículas de hidroxipatita, titanio o nanofibras de sepiolita con fines biomédicos.

Por otro lado, las tecnologías fusión selectiva por láser (SLM) y sinterización selectiva por láser (SLS), Figura 1.4d, son similares a la

tecnología *Binder Jetting* anteriormente mencionada. Sin embargo, en lugar de emplear un ligante para generar la unión de las partículas, se emplea la energía de un haz laser que logre la fusión o sinterización (para SLM y SLS, respectivamente) de las partículas presentes en la cama de polvo [96].

En este caso, la investigación reciente con materiales compuestos de matriz polimérica impresos en 3D mediante las tecnologías SLS y SLM trata de dopar matrices termoplásticas como el nylon, el poliéter éter cetona (PEEK) o el poliéter cetona cetona (PEKK) con refuerzos metálicos como partículas micrométricas de aluminio para mejorar la resistencia mecánica, además de la conductividad eléctrica y térmica [97]. A su vez, el uso de refuerzos cerámicos como alúmina, zircona, titania y sílice para la mejora de propiedades mecánicas o titanato de bario, con propiedades piezorresistivas para sensorización y recolección de energía. Finalmente, es también común el uso de refuerzos basados en carbono como los CNT, nanofibras de carbono, grafeno o grafito para la mejora de la absorción de la energía láser y el consecuente aumento de la velocidad de procesado o la mejora de las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas.

Finalmente, la tecnología *Direct Write* (DW), Figura 1.4e, se basa en la extrusión de una pasta viscosa a través de una jeringa presurizada. El cabezal móvil deposita una primera capa de material, correspondiente a una sección transversal del objeto que se desea imprimir. A continuación, el cabezal asciende una distancia correspondiente a la altura de capa definida previamente por el programa de laminación para comenzar a imprimir la siguiente capa. El proceso se repite sucesivamente hasta obtener la geometría tridimensional deseada. La ventaja de la tecnología *Direct Write* con respecto a otras tecnologías de manufactura aditiva, es la posibilidad de imprimir con resinas poliméricas termoestables de elevada viscosidad, aunque también es posible la impresión de resinas de baja viscosidad con el equipo adecuado [98]. Una variante de la tecnología se basa en el empleo de un medio de trazado (*plotting medium*) que sustente la pieza durante el proceso de impresión hasta que finalice la reacción de curado [99]. Por otro lado, la tecnología *UV-Assisted Direct Write*, incorpora un cabezal de luz UV para la impresión de resinas fotocurables mediante dicha tecnología [100]. Otra de las variantes, conocida como *Liquid Deposition Modeling* (LDM) o *Solvent-cast 3D Printing* (SC-3DP), se diferencia de la tecnología precursora en que la solidificación de la tinta se produce a partir de la evaporación de un solvente volátil [101]. Por último,

la incorporación de varios cabezales al equipo de impresión permite la obtención de piezas con varios materiales, con propiedades diversas, distribuidos selectivamente en el volumen de la pieza impresa [102].

Algunos de los trabajos de investigación más recientes con materiales compuestos de matriz polimérica llevados a cabo con la técnica *Direct Write* se basan en el desarrollo de electrolitos con conductividad eléctrica mejorada mediante el dopado con plaquetas de nitruro de boro hexagonal [103] o la fabricación de componentes electrónicos y dispositivos funcionales [104] gracias a la adición de nanopartículas eléctricamente conductoras de la familia del carbono como los CNT y las GNP, el empleo de nanorrefuerzos metálicos conductores como los nanohilos de plata u óxidos metálicos como LiFePO_4 (LFP) and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) para la fabricación de electrodos, debido a sus excelentes propiedades electrónicas. De nuevo, dentro del marco de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) hay un gran interés por parte de la comunidad científica en el empleo de materiales naturales. Algunos ejemplos son el estudio de H. Baniasadi et al. [105], basado en hidrogeles de aloe vera dopados con nanofibras de celulosa o el estudio de D. Mondal et al. [106] basado en aceite de soja epoxidado acrilado (AESO), dopado con *nanorods* de hidroxiapatita.

Por otro lado, también se han encontrado publicaciones científicas con materiales compuestos fabricados mediante otras tecnologías de impresión 3D como *PolyJet*. Es una de las tecnologías que ofrece una mayor precisión y acabado superficial del mercado. Sin embargo, la elevada inversión inicial necesaria y la complejidad de la tecnología supone una barrera para el desarrollo de nuevos trabajos de investigación [107]. Esta tecnología eyecta selectivamente pequeñas gotas de polímero fotocurable, generalmente de varios materiales y/o colores, las cuales son curadas mediante radiación UV capa a capa hasta completar la geometría tridimensional deseada. Algunas de las recientes investigaciones con materiales compuestos de matriz polimérica impresos mediante la tecnología *PolyJet* son el estudio de M. Krivec et al. [108] basado en el dopado de matrices fotocurables con nanopartículas de plata para la obtención de chips de identificación por radiofrecuencia (RFID) o el estudio de F. Ulu et al. [109] basado en el empleo de materiales comerciales para la distribución selectiva de regiones flexibles en matrices rígidas, analizando las propiedades mecánicas.

1.1.4. Retos, limitaciones y dificultades

Como se ha expuesto anteriormente, la impresión 3D presenta grandes ventajas frente a las tecnologías tradicionales de fabricación. Sin embargo, es importante destacar algunas de las limitaciones y dificultades que presentan las tecnologías de fabricación aditiva, poniendo especial atención a la impresión 3D con materiales compuestos de matriz polimérica.

En primer lugar, el volumen máximo de fabricación que presentan los equipos de impresión 3D es generalmente reducido, de media $20 \times 20 \times 20 \text{ cm}^3$, por lo que se requiere el uso de equipos muy específicos para la fabricación de componentes de grandes dimensiones [110]. Además, de cara a una mayor implementación a nivel industrial, resulta de gran importancia optimizar el número y la disposición de las piezas en la plataforma de impresión para reducir tiempos de fabricación y costes [111]. Otros de los problemas relacionados con la implementación industrial de la manufactura aditiva son la elevada inversión inicial de los equipos de impresión 3D de altas prestaciones, la falta de suministradores de material y repuestos o la falta de personal cualificado tanto para las etapas de diseño como de fabricación [112].

En cuanto al pre-procesado, en la actualidad, existen diversos programas informáticos (*HyperWorks*, *Within Enhance*, *ANSYS*, *OptiMatter* o *Materialise Magics*) que permiten simular algunos de los procesos de fabricación aditiva. Sin embargo, no incluyen todas las tecnologías disponibles en el mercado y cuentan con bases de datos limitadas de materiales e impresoras. Además, cada programa ofrece distintas posibilidades como optimización topológica, optimización de los parámetros de impresión, orientación de las piezas, generación de soportes o la predicción y minimización de tensiones residuales, entre otros. Por tanto, el desarrollo de mejores programas informáticos de simulación de procesos de fabricación aditiva es aún necesario [113]. Además, en la industria de la manufactura aditiva, es común la necesidad de emplear un programa de diseño para generar el archivo *STL*, que únicamente contiene información de la superficie del modelo tridimensional y otro programa distinto, de laminación, para generar el archivo de extensión *GCODE* interpretable por el equipo de impresión. Por ello, es necesario la estandarización del proceso usando un único formato que contenga la información de la geometría, textura, color, materiales,

relleno y demás parámetros relevantes del proceso de fabricación. El formato *Additive Manufacturing File Format* (AMF) ha sido creado por la *American Society for Testing and Materials* y el Organismo Internacional de Normalización (ISO) con dicho fin [114].

En este sentido, es de gran importancia comprender las limitaciones de diseño de las piezas, que varía en gran medida en función de la tecnología de impresión 3D empleada (Figura 1.5). Como ejemplo, la generación de estructuras de soporte en FDM es necesaria cuando el ángulo con la vertical es superior a 45°, mientras que en SLA el uso de soportes es necesario prácticamente para cualquier geometría [110].

Además, es necesario tener en cuenta la orientación de la pieza durante el proceso de fabricación en función de las solicitaciones mecánicas del producto final, ya que, la disposición en capas, inherente para los procesos de fabricación aditiva, provoca la aparición de concentradores de tensiones en los valles entre capas [115]. Por tanto, las piezas obtenidas mediante tecnologías de manufactura aditiva son inherentemente anisótropas.

	Supported Walls	Unsupported Walls	Support & Overhangs	Embossed & Engraved Details	Horizontal Bridges	Holes
						
Fused Deposition Modeling	0.8 mm	0.8 mm	45°	0.6 mm wide & 2 mm high	10 mm	Ø2 mm
Stereo-lithography	0.5 mm	1 mm	support always required	0.4 mm wide & high		Ø0.5 mm
Selective Laser Sintering	0.7 mm			1 mm wide & high		Ø1.5 mm
Binder Jetting	2 mm	3 mm		0.5 mm wide & high		Ø1.5 mm

Figura 1.5. Consideraciones de diseño en función de la tecnología de impresión 3D. Adaptado de [110].

Otro de los problemas inherentes relacionados con la estructura en capas de los componentes fabricados mediante las tecnologías de fabricación aditiva son las intercaras formadas entre capas durante el proceso de

fabricación, las cuales pueden debilitarse por la aparición de poros generados al quedar aire atrapado cuando se deposita una capa sobre la anterior [116]. Además, es común que las piezas obtenidas mediante estas tecnologías presenten un acabado superficial rugoso, ya que se genera un efecto escalera por la estructura de capas, el cual es más pronunciado y visible cuanto mayor es el ángulo con la vertical [117]. Este efecto puede reducirse mediante el empleo de capas adaptativas, que reducen el espesor de capa al aumentar el ángulo con la vertical [118]. Algunos de los problemas geométricos específicos de las tecnologías basadas en fotopolimerización líquida se exponen a continuación [111,119]. En cuanto a DLP, el efecto de voxelización, que se debe al curado en pequeñas unidades hexaédricas correspondientes a los píxeles del proyector digital de luz de estos equipos. En cambio, para la tecnología SLA, se plantea el problema de cómo optimizar el barrido con el haz láser para obtener un mejor acabado superficial y, a su vez, evitar la concentración de tensiones residuales.

Por todo ello, para un mejor acabado superficial, es generalmente necesario llevar a cabo etapas de post-procesado como granallado, pulido o suavizado (al vapor o por inmersión con disolventes) [110,111]. En el caso de necesidad de empleo de estructuras de soporte, estas han de ser eliminadas mediante métodos mecánicos o mediante disolventes específicos en el caso de usar soportes solubles [110,120]. En las tecnologías basadas en la fotopolimerización líquida, como DLP y SLA, es necesario realizar etapas de post-curado UV y/o térmico para mejorar y alcanzar las propiedades mecánicas finales de la pieza [37]. Además, el post-curado reduce el efecto de concentración de tensiones, ya que la resina sin curar presente en la superficie de la pieza cubre los valles entre capas [38].

Otras consideraciones relativas a la fotopolimerización líquida son, en primer lugar, evitar la sub- o sobre-exposición a la radiación UV, lo cual provocaría un defecto o exceso de material en relación a la geometría deseada, respectivamente [121]. A su vez, es altamente recomendable el empleo de resinas de baja viscosidad (máximo 5 Pa·s) [122], ya que un exceso de la misma dificultaría el llenado de la cavidad entre la plataforma de impresión y la cuba, impidiendo el curado de nuevas capas [123]. Este problema es especialmente relevante para la impresión 3D de nanocomposites de matriz polimérica, ya que la adición de refuerzo, incluso en pequeños porcentajes en peso, provoca aumentos en la

viscosidad de hasta varios ordenes de magnitud [124]. Sin embargo, una baja viscosidad de las resina favorece la reaglomeración de las nanopartículas, lo cual reduce la ventana de tiempo de procesado para mantener las condiciones de fabricación iniciales [125].

Por otro lado, las tecnologías de impresión 3D que emplean materiales compuestos de matrices termoestables fotocurables, como las tecnologías de fotopolimerización líquida o la tecnología *UV-Assisted Direct Write*, presentan el problema añadido del apantallamiento de la luz UV por parte del refuerzo. Este problema es especialmente relevante para las nanopartículas de la familia del carbono, como los CNT o las GNP, ya que, al ser de color negro absorben gran parte de la radiación UV, impidiendo que el fotoiniciador presente en la resina capte dicha radiación, reduciendo la conversión o incluso impidiendo el curado capa a capa del nanocomposite. Este efecto puede contrarrestarse añadiendo mayores concentraciones de fotoiniciador, incrementando el tiempo o la intensidad de exposición por cada capa, reduciendo el espesor de capa u optimizando las etapas de post-curado [126–128].

En este sentido, la adición de nanopartículas también afecta a la profundidad de curado, la cual se relaciona con el espesor máximo que es posible curar, capa a capa, con un determinado equipo de impresión y material [122].

Finalmente, en cuanto a las tecnologías basadas en procesos de extrusión, como FDM o *Direct Write*, la adición de refuerzo puede provocar atascos en la boquilla de impresión que limitan el flujo de material a través de la misma y pueden provocar el filtrado del refuerzo, modificando las propiedades de la pieza final con respecto a las deseadas [129]. Por otro lado, la luz UV empleada en procesos como el *UV-Assisted Direct Write*, puede provocar el bloqueo de la boquilla de extrusión debido al curado de la tinta en el interior de esta.

1.2. Nanocomposites fotocurables de matriz termoestable para impresión 3D

El presente apartado trata de revisar el estado del arte en torno a las matrices termoestables fotocurables y nanorrefuerzos que se emplean comúnmente en las tecnologías de impresión 3D con fotopolímeros para la obtención de nanocomposites, además de los mecanismos de fotopolimerización más habituales.

1.2.1. Matrices fotocurables para impresión 3D

La composición de las resinas fotocurables que se emplean comúnmente para procesos de impresión 3D, se basan mezclas de oligómeros, monómeros mono-, bi- o multifuncionales, fotoiniciador, diluyente y aditivos [95,130].

Los monómeros y oligómeros son los prepolímeros reactivos que durante la fotopolimerización reaccionarán proporcionando una red entrecruzada. La viscosidad aumenta significativamente al aumentar el peso molecular de los monómeros/oligómeros. En este sentido, es común el empleo de diluyentes, que pueden ser reactivos o no, para reducir la viscosidad de la mezcla. Esto resulta de especial interés para la fabricación de nanocomposites, ya que, como se expuso anteriormente, la adición de nanorrefuerzo aumenta significativamente la viscosidad de la resina [95]. A su vez, la polaridad de la resina líquida es importante para la fabricación de nanocomposites, por lo que es común emplear técnicas de modificación superficial para optimizar la polaridad refuerzo-resina [130]. Por otro lado, los monómeros multifuncionales reaccionan entre tres y siete veces más rápido que los monofuncionales, presentando una polimerización más homogénea, con un mayor contenido en gel, aunque provocando una disminución de la resistencia mecánica, flexibilidad y adhesión entre capas y con la plataforma de construcción, además de un aumento de la contracción volumétrica y la viscosidad [131].

El fotoiniciador absorbe la radiación, generalmente UV, generando las especies activas. A continuación, el fotoiniciador induce la polimerización de los grupos funcionales de los monómeros/oligómeros [130,132].

Finalmente, los aditivos típicamente usados en estos sistemas son los pigmentos, que dan color al polímero; absorbedores de luz, que mejoran la resolución de la pieza final; agentes de transferencia de cadena, que controlan el grado de entrecruzamiento o agentes de acoplamiento, que mejoran la intercara refuerzo-matriz [95,133].

La selección de monómeros/oligómeros para impresión 3D es, por ahora, limitada, basándose fundamentalmente en resinas acrílicas [57–59], epoxídicas [60–62] o combinaciones de ambas formando redes interpenetradas (IPN) [63–65]. Otras resinas, no basadas en acrilatos o epóxidos, son generalmente acriladas y/o epoxidadas, es decir, son funcionalizadas con grupos acrilato y/o epoxi para poder

fotopolimerizarlas [95]. En este sentido, el reciente interés de la comunidad científica por la obtención de materiales sostenibles ha propiciado el desarrollo de resinas como el aceite de soja epoxidado acrilado [106,134] o el aceite de cocina desechado por una conocida cadena de restaurantes de comida rápida acrilado para habilitar la fotopolimerización [135].

Los sistemas de resinas fotocurables empleados en impresión 3D son generalmente clasificados en función del mecanismo de fotopolimerización:

1.2.1.1. Sistemas fotocurables mediante radicales libres

En estos sistemas, el fotoiniciador capta la radiación, generalmente UV, produciendo radicales libres que provocan la apertura de los dobles enlaces ($C=C$) causando la polimerización. Se trata de un mecanismo de reacción en cadena en el cual los oligómeros y monómeros se añaden a las cadenas poliméricas en crecimiento, creando redes entrecruzadas de alto peso molecular. La reacción finaliza con una etapa de terminación en la cual dos radicales se combinan, deteniendo la reacción en cadena [136].

Los monómeros/oligómeros más ampliamente empleados en los sistemas fotocurables mediante radicales libres, se basan en acrilatos/metacrilatos. De hecho, es preferible el empleo de sistemas que contengan ambos monómeros, ya que los metacrilatos curan demasiado lento por sí solos, mientras que un sistema puramente basado en acrilatos generaría distorsiones geométricas en las piezas impresas [133]. Algunos ejemplos de monómeros acrilato son 2-etilhexilo acrilato (EHA), acrilato de butilo (BA), 1,4-butanodiol diacrilato (BDDA) y dietilenglicol diacrilato (DEGDA) [137]. Por otro lado, la adición de tioles a los sistemas de resinas acrilato/metacrilato reduce significativamente la contracción tras el curado, además de reducir la inhibición de la fotopolimerización por la presencia de oxígeno en la resina [133].

En cuanto a los fotoiniciadores, estos se dividen en los de tipo I y tipo II [133,138]. Los primeros, tipo I o de fotoclivaje, son moléculas únicas que se rompen en fragmentos que contienen radicales libres cuando se exponen a una radiación de la longitud de onda apropiada. Algunos ejemplos son el 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona (conocido comercialmente como *Darocur 1173*) indicado para longitudes de onda en torno a 350 - 360 nm o el óxido de fenil bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina

(conocido comercialmente como *BAPO*), más indicado para longitudes de onda en torno a 400 nm. Los de tipo II son sistemas bi-componente basados en una molécula que absorbe la radiación (o fotosensibilizador) con un co-iniciador. Al irradiarlos, el co-iniciador dona un átomo de hidrógeno al fotosensibilizador excitado, generando radicales libres en el proceso. Algunos ejemplos de fotosensibilizadores son la benzofenona o la Isopropil tioxantona, mientras que algunos ejemplos de co-iniciadores son las aminas terciarias con al menos un sustituyente alquilo. Es común el uso conjunto de varios fotoiniciadores en los sistemas fotocurables, ya que abarcan un mayor rango de longitudes de onda y, por tanto, hacer el sistema compatible para un mayor número de equipos de impresión.

1.2.1.2. *Sistemas de fotopolimerización catiónica*

En estos sistemas, el fotoiniciador absorbe la radiación, generalmente UV, produciendo ácidos de Lewis o Brönsted que reaccionan con los grupos epoxi dando lugar a la polimerización [132]. A continuación, el mecanismo de polimerización se desarrolla de un modo similar a otros procesos de crecimiento de cadena, con sus respectivas etapas de propagación, terminación y transferencia de cadena. Una de las ventajas de la fotopolimerización catiónica frente a la polimerización por radicales libres es la capacidad de curado en sombra o *Dark Curing* [139] debido al largo ciclo de vida de los centros activos, lo cual supone que los sistemas catiónicos pueden post-curar con luz y/o con temperatura, mientras que los sistemas radicálicos únicamente pueden ser post-curados mediante la irradiación continua de luz [137].

Los monómeros/oligómeros típicos de los sistemas de fotopolimerización catiónica son generalmente basados en epoxi. Algunos ejemplos de estos monómeros son el diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) o 3,4-epoxiciclohexil-metil-3,4-epoxiciclohexano carboxilato (ECC) [133,137]. Las redes poliméricas formadas por resinas epoxi curadas mediante fotopolimerización catiónica (polimerización en cadena) son distintas a las curadas térmicamente con aminas (polimerización por etapas). En este sentido, las resinas epoxi curadas mediante fotopolimerización catiónica presentan un mayor grado de entrecruzamiento, lo cual supone un aumento de la rigidez, pero a su vez de la fragilidad [133]. Los alcoholes pueden usarse como agentes de transferencia de cadena que logren contrarrestar esta elevada densidad de entrecruzamiento. Los monómeros como oxetanos y vinil-éteres se

añaden a los sistemas basados en epoxi para aumentar la cinética de reacción de estos sistemas y con ello el tiempo de fotocurado, ya que curan significativamente más lento que los basados en acrilatos.

En cuanto a los fotoiniciadores, denominados generadores de fotoácidos, se emplean comúnmente las sales de amonio, iodonio o las sales de triaril-sulfonio [133,137].

La Tabla 1.1 resume las ventajas e inconvenientes de cada mecanismo de fotopolimerización, radicalica y catiónica, relacionado con los materiales típicamente empleados en cada mecanismo, expuestos anteriormente.

Tabla 1.1. Ventajas e inconvenientes de la fotopolimerización radicalica frente a la catiónica.

Radicalica	Catiónica
Amplia variedad de materiales	Menor variedad de materiales
Se inhibe por el oxígeno	No se inhibe por el oxígeno
No se inhibe por elevada humedad	Se inhibe por elevada humedad
No se inhibe por bases en disolución	Se inhibe por bases en disolución
Curado completo en segundos	Curado completo en horas
Contracción mayor al curar	Contracción menor al curar
Menor adhesión al sustrato	Mayor adhesión al sustrato
Mayor profundidad de curado	Menor profundidad de curado
No presenta curado en sombra	Presenta curado en sombra
Post-curado UV	Post-curado UV y/o térmico
Menor coste	Mayor coste
92 - 94 % cuota de mercado	6 - 8 % cuota de mercado

1.2.1.3. Sistemas híbridos de curado dual

Los sistemas híbridos de curado dual se basan principalmente en mezclas de acrilatos y epóxidos. Estos fotopolimerizan mediante mecanismos distintos (radicalico y catiónico, respectivamente), por lo que no entrecruzan entre sí. El polímero resultante no es un copolímero, como formaría un sistema acrilato/metacrilato o un sistema epoxi/vinil-éter, sino que se forma una red interpenetrada (IPN) [133]. En estos sistemas, los acrilatos reaccionan significativamente más rápido que los epóxidos al irradiarlos con luz UV. Sin embargo, los epóxidos presentan un curado en sombra que continúa la polimerización tras apagar la luz UV.

1.2.2. Nanorrefuerzos y sus aplicaciones en la impresión 3D de materiales compuestos de matriz termoestable

Los nanocomposites, son materiales compuestos en los que al menos una dimensión de uno de los constituyentes presenta tamaño nanométrico [140]. Los nanorrefuerzos son generalmente clasificados en función del número de dimensiones no nanométricas que presentan, siendo estos 0D, 1D, 2D o 3D si presentan 0, 1, 2 o 3 dimensiones no nanométricas, respectivamente [141]. En este sentido, se diferencian de los materiales compuestos convencionales por la elevada área específica de los refuerzos.

Las ventajas que presenta la utilización de nanocomposites frente a los materiales sin dopar son principalmente la mejora en las propiedades mecánicas, eléctricas o térmicas, lo cual permite la posibilidad de desarrollar nanocomposites para un sinnúmero de aplicaciones [142]. Además, el contenido en peso requerido para alcanzar un mismo valor en una propiedad es generalmente menor para los nanorrefuerzos en comparación con los refuerzos discontinuos no nanométricos, lo cual reduce su penalización en la densidad.

En cuanto a la impresión 3D, el empleo de materiales compuestos se encuentra aún a nivel de investigación y desarrollo prácticamente en su totalidad. A continuación, se recogen los nanorrefuerzos típicamente empleados en fabricación aditiva de nanocomposites de matriz termoestable, en función de la aplicación para la cual son designados.

1.2.2.1. Mejora de las propiedades mecánicas

La aplicación más comúnmente buscada con la incorporación de nanopartículas en una matriz termoestable es la mejora de las propiedades mecánicas. Para ello, se han empleado diferentes nanopartículas como negro de humo, oro, plata, cobre, sílice, titania, zirconia, bohemita, montmorillonita, palygorskita, nanocristales de celulosa, nanopartículas poliédricas de silsesquioxano (POSS), nanohilos de alúmina, CNT, nanoplaquetas de arcilla, nanoplaquetas de nitruro de boro, grafeno y óxido de grafeno, entre otros [95,127,130,143–146].

La Tabla 1.2. muestra ejemplos del incremento en el módulo elástico y la resistencia a tracción de los nanocomposites en función del tipo y contenido en nanorrefuerzo.

Tabla 1.2. Incremento en el módulo elástico (ΔE) y la resistencia a tracción ($\Delta \sigma_T$) de los nanocomposites en función del tipo y contenido en nanorrefuerzo.

Nanorrefuerzo	Contenido (% en peso)	ΔE (%)	$\Delta \sigma_T$ (%)	Ref.
Negro de humo	0.50	-	81	[95]
	0.10	38	-	[144]
CNT	0.75	42	-	[145]
	0.30	45	21	[127]
GNP	1.00	24	21	[146]
Óxido de grafeno	0.10	32	125	[95]
POSS	5.00	57	36	[145]
Titania	0.25	18	89	[143]
Sílice	5.00	65	21	[95]
Montmorillonita	5.00	70	4	[130]
Palygorskita	5.00	42	-	[95]
	2.00	-	19	[95]
Nanocristales de celulosa	5.00	32	-	[144]
Nanohilos de alúmina	5.00	34	28	[95]

1.2.2.2. Biomateriales

Se han obtenido materiales compuestos basados en matrices biodegradables reforzados con nanopartículas de hidroxiapatita, nanocristales de celulosa y nanopartículas de oro. Además, dichas nanopartículas mejoraban las propiedades mecánicas de las piezas impresas. Por otro lado, en cuanto a nanorrefuerzos para implantes dentales se han empleado nanofibras de sepiolita, nanoplaquetas de óxido de grafeno y nanopartículas de sílice y titania. A su vez, se han empleado nanopartículas de plata por sus propiedades antimicrobianas [66,95].

1.2.2.3. Propiedades eléctricas, electrónicas, térmicas y magnéticas

Algunos de los estudios más relevantes relacionados con el empleo de materiales compuestos nanorreforzados de matriz termoestable, obtenidos mediante tecnologías de fabricación aditiva, se exponen a continuación.

J. Martin et al. utilizaron nanopartículas de magnetita para generar estructuras bio-inspiradas gracias a la orientación de las mismas a través de campos magnéticos durante el proceso de impresión 3D [147]. Las nanopartículas de magnetita pueden emplearse a su vez para la obtención

de sensores magnéticos [148]. D. Kim et al. emplearon nanopartículas de plata para la obtención de transistores [149]. K. Kim et al. emplearon nanopartículas de BaTiO_3 , obteniendo materiales compuestos con propiedades piezoeléctricas [150]. Otro estudio, llevado a cabo por M. He et al. reportaron la obtención de nanocomposites dopados con nanopartículas de $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (BST) mostrando una conductividad térmica excepcionalmente baja [151]. Por otro lado, A. Chiappone et al. lograron obtener estructuras de geometría compleja, eléctricamente conductoras mediante la reducción *in situ* de nanoplaquetas de óxido de grafeno [152] y nanopartículas de plata [153].

En este contexto, dos de los refuerzos eléctricamente conductores más empleados son los CNT y las GNP, cuyas aplicaciones se desarrollarán en sucesivos apartados de la presente memoria.

1.3. Aplicaciones de los materiales compuestos de matriz termoestable dopados con nanoestructuras basadas en carbono fabricados mediante tecnologías de impresión 3D

Las nanoestructuras basadas en carbono han adquirido un inmenso protagonismo en el avance científico de los últimos años debido a sus excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y químicas, lo cual ha propiciado el desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones en diferentes industrias: aeroespacial, automovilística, defensa, biotecnológica, electrónica o de almacenamiento de energía (Figura 1.6) [154].

Estas nanoestructuras pueden clasificarse en función de la forma alotrópica que presentan, siendo: grafito, diamante, grafeno, nanotubo de carbono y fullereno, las principales. En este sentido, la forma alotrópica que adoptan los átomos de carbono afecta directamente a las propiedades físicas de la nanoestructura y por tanto a las propiedades finales del nanocomposite [155].

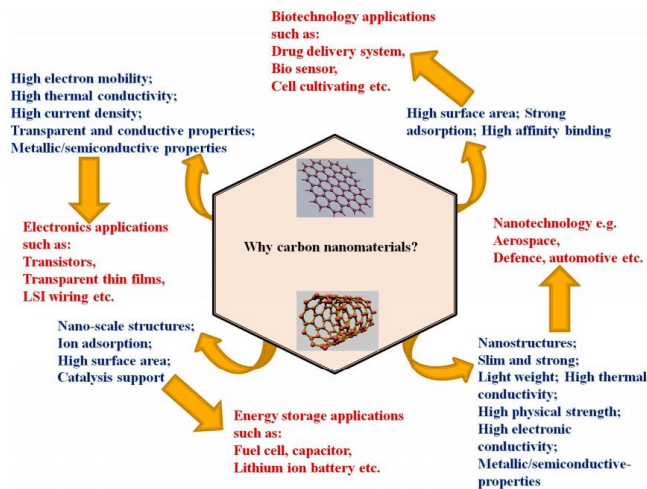


Figura 1.6. Propiedades y aplicaciones de los materiales compuestos dopados con nanoestructuras basadas en carbono [154].

Entre ellas, los CNT y el grafeno son las nanoestructuras más estudiadas y empleadas debido a sus excelente conductividad eléctrica y térmica en comparación con el resto de formas alotrópicas del carbono [156,157]. Es importante destacar a su vez las nanoplaquetas de grafeno (GNP), siendo éstas unas nanoestructuras formadas por el apilamiento de varias láminas gráficas que presentan un gran interés debido a que, a pesar de sus propiedades más limitadas, son más fáciles de procesar y poseen un menor coste en comparación con las láminas de grafeno monocapa. En este sentido, las tecnologías de fabricación emergentes, como las tecnologías de manufactura aditiva, también han incorporado dichas nanoestructuras con el objetivo de explotar sus propiedades para el desarrollo de diversas aplicaciones [95,144,145,158–160].

Entre ellas, se encuentra el desarrollo de circuitos electrónicos [161–163], materiales y estructuras invisibles a las ondas radar [164], materiales con capacidad de apantallamiento electromagnético [165], andamios tisulares eléctricamente conductores para la regeneración de tejido nervioso [166] o biosensores [167]. A su vez, es posible desarrollar estructuras con conductividad térmica mejorada [168] y/o eléctricamente conductoras de geometría compleja [126,169], incluso en escala micro/nanométrica [170], que pueden ser utilizados como supercondensadores [171]. Por otro lado, numerosos trabajos han demostrado una mejora en las propiedades mecánicas con la incorporación de nanotubos de carbono y/o grafeno [126,127,146,169,172–174].

A su vez, tanto los CNT como las GNP han sido ampliamente utilizados para el desarrollo de algunas aplicaciones exploradas y desarrolladas en la presente Tesis Doctoral, las cuales se exponen más detalladamente a continuación.

1.3.1. Monitorización de la salud estructural

Una de las principales preocupaciones relacionadas con el compromiso entre seguridad y ahorro de costes en industrias como la energética eólica o la aeronáutica es el mantenimiento programado, que consiste en la inspección periódica de la estructura. En función del nivel de mantenimiento programado, las paradas en servicio pueden ser de incluso meses debido a las exhaustivas operaciones de desensamblaje, inspección mediante ensayos no destructivos (END), sustitución de los componentes dañados y reensamblaje [175–177]. Sin embargo, el mantenimiento programado no elimina por completo el riesgo de fallo catastrófico de la estructura ya que un defecto crítico podría no haber sido detectado durante la inspección o podría ocurrir justo tras la misma.

En este contexto, la monitorización de la salud estructural (SHM) permite conocer en tiempo real el estado de una estructura, es decir, su integridad física. Esta puede abarcar diversos niveles [178], siendo estos:

- Nivel 1: Detección de la presencia de daño y/o deformación.
- Nivel 2: Localización del evento.
- Nivel 3: Cuantificación del evento.
- Nivel 4: Prognosis o predicción de la vida útil restante.

Por tanto, es posible detectar, localizar y cuantificar tanto la presencia de daño como de deformación para, en última instancia, realizar una estimación de la vida útil restante de la estructura en tiempo real. En este sentido, los sistemas de SHM pueden evitar fallos catastróficos notificando instantáneamente la aparición de daño. Además, permite la reducción del tiempo de inspección y el número de operaciones de mantenimiento programado.

Actualmente, existen multitud de tecnologías de SHM. Entre ellas, la SHM mediante ondas de Lamb, red de fibra de Bragg, vacío comparativo, galgas extensiométricas o materiales automonitorizables [178,179].

Una de las técnicas de SHM más prometedoras es el empleo de materiales automonitorizables (*self-sensing materials*), ya que el propio material

estructural actúa como sensor de deformación y/o daño. El fundamento que permite la automonitorización en dichos materiales se basa en la piezorresistividad (variación en la resistencia eléctrica del material cuando se aplica un esfuerzo mecánico). En este sentido, la incorporación de refuerzos eléctricamente conductores en matrices termoestables de naturaleza aislante eléctrica permite la obtención de materiales compuestos eléctricamente conductores a través de la red formada por el refuerzo. El umbral de percolación eléctrica (*percolation threshold*) se conoce como el contenido mínimo de refuerzo conductor que produce un incremento significativo (de varios ordenes de magnitud) en la conductividad eléctrica del composite, debido a la formación de una red tridimensional de caminos conductores a través de la matriz (Figura 1.7) [180].

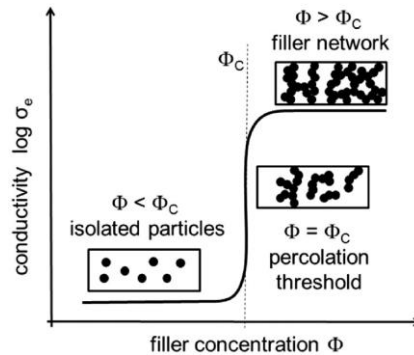


Figura 1.7. Conductividad eléctrica de un nanocomposite en función del contenido en refuerzo eléctricamente conductor [180].

Existen tres mecanismos diferentes de conducción eléctrica en los nanocomposites: el primero se debe a la conductividad intrínseca del nanorrefuerzo, el segundo se debe al contacto eléctrico entre nanorrefuerzos y el tercero, conocido como efecto túnel, se debe a la migración de electrones entre nanorrefuerzos separados entre sí alrededor de 2 nm. Por tanto, la resistencia eléctrica del nanocomposite (R_T) depende de tres términos relativos a los mecanismos de conducción mencionados según la ecuación 1.1 [181]:

$$R_T = R_i + R_c + R_{\text{túnel}} \quad (1.1)$$

Donde R_i es la resistencia eléctrica intrínseca del nanorrefuerzo, R_c la resistencia eléctrica de contacto entre nanopartículas y $R_{\text{túnel}}$ la resistencia túnel.

La resistencia intrínseca del nanorrefuerzo puede obtenerse a partir de la ecuación:

$$R_i = \frac{l}{\sigma_i \cdot A} \quad (1.2)$$

Donde l es la distancia entre puntos de contacto, A el área transversal y σ_i la conductividad intrínseca del nanorrefuerzo.

A pesar de que la deformación del nanocomposite, y por tanto del nanorrefuerzo, puede inducir cambios en R_i , esta se considera prácticamente invariable [181].

Por otro lado, la resistencia de contacto puede obtenerse a partir de la ecuación definida por Gong et al. [182], asumiendo que no se produce deformación en el nanorrefuerzo:

$$R_c = \frac{h}{e^2} \cdot \frac{1}{M \cdot T} \quad (1.3)$$

Donde $\frac{h}{e^2}$ es la resistencia de Planck, M el número de caminos conductores (estimado entre 400 y 500 para los nanotubos de carbono de pared múltiple, según Li et al. [183], y T la probabilidad de migración de electrones por efecto túnel a través del polímero, la cual se puede obtener a partir de la ecuación:

$$T = \exp\left(\frac{-d_w}{h/\sqrt{8 \cdot m \cdot \phi}}\right) \quad (1.4)$$

Donde d_w es la distancia de Van der Waals, h la constante de Planck m la masa del electrón y ϕ la función de trabajo del nanorrefuerzo (4.5 eV para los CNTs).

En este contexto, la resistencia por contacto varía linealmente con la deformación aplicada al nanocomposite.

Finalmente, la resistencia túnel ($R_{\text{túnel}}$) varía exponencialmente con la distancia túnel (t) según la ecuación de Simmons et al. [184]:

$$R_{\text{túnel}} = \frac{h^2 t}{A e^2 \sqrt{2 m \lambda}} \exp\left(\frac{4 \pi t}{h} \sqrt{2 m \lambda}\right) \quad (1.5)$$

Donde A el área túnel; m y e la masa y carga del electrón, respectivamente, y λ la altura de la barrera de potencial.

En este sentido, la resistencia eléctrica del nanocomposite varía con la deformación de este a nivel macroscópico, ya que se producen cambios en la distancia entre nanorrefuerzos. Por tanto, es posible monitorizar la deformación del material a partir de la medición de la resistencia eléctrica de este. Además, es posible monitorizar la presencia de daño en el material o la rotura del mismo, lo cual se traduce en un incremento repentino en la medida de resistencia eléctrica dado que la presencia de discontinuidades (como grietas, por ejemplo) induciría la rotura parcial o completa de los caminos conductores generados por el nanorrefuerzo.

La sensibilidad a la deformación o factor de galga (GF) se define como el cociente de la variación de la resistencia eléctrica normalizada con la deformación. Como característica inherente de la SHM, se busca obtener el mayor GF posible en el sistema, entendiendo como tal la variación que causa en la magnitud medida (resistencia eléctrica) un cambio en la integridad estructural. Por tanto, es de especial interés añadir el nanorrefuerzo conductor en contenidos entorno al umbral de percolación, a la par que obtener un elevado grado de dispersión del nanorrefuerzo para maximizar el GF de los nanocomposites. En el umbral de percolación eléctrica, la variación en la resistencia eléctrica es mayor (de tipo exponencial) con los cambios producidos en la red de caminos conductores dada la prevalencia de la conducción túnel [185]. Sin embargo, el mecanismo de conducción por contacto toma un mayor protagonismo al aumentar el contenido de nanorrefuerzo por encima del umbral de percolación eléctrica, induciendo una variación de la resistencia eléctrica con la deformación del nanocomposite cada vez más lineal.

Tanto los CNT como las GNP han sido ampliamente empleados como nanorrefuerzos eléctricamente conductores en materiales automonitorizables fabricados mediante tecnologías de manufactura tradicionales [186–188]. Por otro lado, las tecnologías de manufactura aditiva permiten la fabricación de sensores de geometría compleja con nanocomposites automonitorizables dopados con nanoestructuras basadas en carbono. En este contexto, se han desarrollado materiales automonitorizables dopados con nanoestructuras basadas en carbono mediante las tecnologías FDM [189,190], DW [191,192], SC-3DP [101], Inkjet [193,194] o DLP [127,195].

La Tabla 1.3. recoge algunos valores de conductividad eléctrica y sensibilidad a la deformación en función del tipo y contenido de

nanorrefuerzo para nanocomposites dopados con nanoestructuras basadas en carbono obtenidos mediante tecnologías de manufactura aditiva.

Tabla 1.3. Conductividad eléctrica y sensibilidad a la deformación en función del tipo y contenido de nanorrefuerzo.

Nanorrefuerzo	Contenido (% en peso)	Conductividad eléctrica (S/m)	GF	Referencia
MWCNT	0.3	3E-2	38.0	[127]
MWCNT	2.0	-	8.9	[195]
MWCNT	1.0	3E+0	-	[101]
MWCNT	1.0	4E-4	-	[126]
CNT	-	-	2.8	[194]
GNP	35.0	17E+1	0.5	[190]
Grafeno	16.7	-	448.0	[192]
Grafeno	-	-	271.4	[193]
Negro de humo	-	9E-3	3.8	[191]
Negro de humo	-	7E+0	20.0	[190]

Es importante destacar que, en las tecnologías basadas en procesos de extrusión, como FDM o DW, la propia naturaleza de la tecnología puede favorecer la orientación del nanorrefuerzo [196], lo cual puede inducir una disminución del umbral de percolación [197] y a su vez un aumento significativo en el GF [198].

1.3.2. Sistemas anti-hielo y deshielo

La acreción de hielo en estructuras de grandes dimensiones presenta varios problemas asociados, siendo estos especialmente importantes para las estructuras con perfiles aerodinámicos como las palas de aerogeneradores o las alas de los aviones [199,200]. Entre ellos, fallos eléctricos y/o mecánicos que, en el peor de los casos pueden acabar con el colapso de la estructura debido al exceso de peso, combinado con las turbulencias que puede provocar la modificación del perfil aerodinámico.

Los sistemas anti-hielo y deshielo (ADIS) fueron desarrollados para solventar los problemas anteriormente mencionados. Es importante diferenciar entre los sistemas anti-hielo, los cuales evitan la formación de hielo sobre su superficie y los sistemas de deshielo, capaces de eliminar una capa de este situada previamente sobre su superficie. Existen multitud

de tipos de ADIS (Figura 1.8), los cuales se clasifican generalmente en activos o pasivos en función de si se requiere o no, respectivamente, la aplicación de un estímulo externo para su funcionamiento [199].

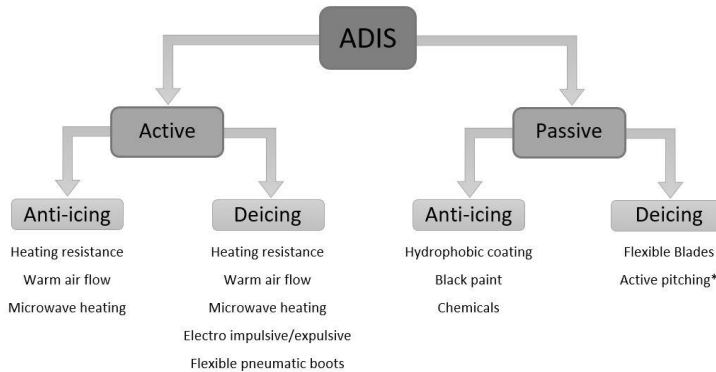


Figura 1.8. Clasificación de los ADIS basada en [199]. *Método semiactivo.

Sin embargo, a pesar de las numerosas variantes, ninguna se produce masivamente actualmente en la industria, encontrándose estas en fase de investigación y desarrollo debido al limitado mercado [201]. Entre las diferentes variantes de ADIS, los más comúnmente empleados son los basados en calentamiento resistivo o por flujo de aire caliente, ya que no alteran el perfil aerodinámico de la estructura y son válidos tanto para anit-hielo como para deshielo. Sin embargo, el más prometedor es el basado en calentamiento resistivo por su mayor eficiencia e inmediatez. El calentamiento termorresistivo se basa en el efecto Joule, cuya interpretación desde un marco semi-clásico consiste en la transformación de la energía cinética de los electrones en calor debido a los constantes choques que estos sufren con los átomos del material por el que circulan al aplicar una diferencia de potencial en un material eléctricamente conductor. Sin embargo, se ha predicho que las corrientes eléctricas en el grafeno y los nanotubos de carbono pueden acoplarse a los modos vibracionales de un material adyacente, calentándolo remotamente [202].

En cuanto al empleo de sistemas anti-hielo basados en calentamiento resistivo en palas de aerogeneradores, se estima que el consumo del sistema anti-hielo supondría entre el 1 y el 4 % del total de energía anual que produce el aerogenerador, mientras que el coste de instalación sería de aproximadamente un 5 % del coste de una turbina de 600 kW. En este sentido, se estima que para un aerogenerador situado en una región en la

que hiela de media 30 días al año, la inversión podría recuperarse en menos de 5 años [199].

Un interesante trabajo de investigación sobre el desarrollo de ADIS activos mediante calentamiento termorresistivo es el estudio de Mohseni et al. [203], basado en embeber alambres metálicos como elementos calefactores en un perfil aerodinámico, posicionando dichos elementos únicamente en la zona deseada. Sin embargo, a pesar de que los refuerzos metálicos ofrecen una excelente conductividad térmica y eléctrica, presentan un elevado precio y peso, se oxidan con facilidad y se requiere un mayor contenido para alcanzar el umbral de percolación. En cambio, los refuerzos basados en carbono ofrecen unas excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, incluso si estos son añadidos a la matriz en una menor concentración, gracias a su elevada superficie específica y relación de forma [204]. En este sentido, los materiales compuestos de matriz polimérica con refuerzos basados en carbono son excelentes candidatos como ADIS.

Algunos estudios sobre calentamiento resistivo con composites modificados con nanorrefuerzos basados en carbono han empleado nanotubos de carbono, grafeno o negro de humo como refuerzo [205–210]. La Tabla 1.4 recoge los valores de voltaje y temperatura alcanzada por algunos de estos materiales en función del tipo de nanorrefuerzo y el contenido en peso.

Tabla 1.4. Temperatura alcanzada por efecto Joule por composites modificados con nanoestructuras de carbono en función del voltaje aplicado, contenido en peso y tipo de nanorrefuerzo.

Nanorrefuerzo	Contenido (% en peso)	Voltaje (V)	Conductividad eléctrica (S/m)	Temperatura (°C)	Ref.
CNT	7.0	30	1E+0	120	[205]
CNT	8.0	20	1E-3	60	[206]
CNT	0.5	150	1E-2	90	[207]
GNP	10.0	400	1E-2	100	[207]
GNP	12.0	800	8E-3	60	[208]
GNP	10.0	40	5E-3	100	[209]
Negro de humo	17.0	15	1E+1	170	[210]

Sin embargo, estos sistemas suelen aplicarse en forma de recubrimiento continuo, por lo que las tecnologías de impresión 3D podrían facilitar la combinación de las excelentes propiedades de estos materiales con la

posibilidad de posicionar los elementos calefactores únicamente en la zona deseada.

Hasta ahora, solo han sido encontradas cuatro publicaciones científicas acerca de ADIS fabricados mediante tecnologías de impresión 3D: el estudio de Li et al. [211], basado en la impresión 3D de superficies superhidrófobas; el estudio de Ferro et al. [212], basado en la impresión de conductos de geometría compleja para un sistema de deshielo mediante flujo aire caliente; y los estudios de Amirfazli et al. y Ming et al., basados en la impresión mediante coextrusión de alambre metálico [213] y fibra continua de carbono [214], respectivamente, embebidos en polímero termoplástico para desarrollar ADIS activos basados en calentamiento termorresistivo. Sin embargo, no se han encontrado publicaciones acerca de ADIS basados en calentamiento resistivo explotando la capacidad de calentamiento por efecto Joule de los nanocomposites dopados con nanoestructuras basadas en carbono que hayan sido fabricados mediante tecnologías de manufactura aditiva.

1.3.3. Impresión 4D: Memoria de forma

La impresión 4D ha atraído recientemente un notable interés por parte de la comunidad científica, ya que permite la fabricación de materiales inteligentes que pueden modificar su forma o sus propiedades con el tiempo mediante la aplicación de un estímulo adecuado [215,216]. Entre estos estímulos pueden encontrarse la irradiación con luz de una determinada longitud de onda, la inmersión en agua, cambios en el pH, en la temperatura, siendo este último estímulo el más comúnmente empleado, o combinaciones de estos [217,218]. El efecto de memoria de forma puede clasificarse en *One-Way* o *Two-Way* en función de si permite la reversibilidad de la transformación de forma sin necesidad de una reprogramación de la forma temporal, TS, (siendo este *Two-Way*). Además, el efecto de memoria de forma puede ser dual (si presenta una TS y una forma permanente, PS) triple (si presenta dos TS y una PS) o múltiple (si presenta más de dos TS y una PS) [217].

De entre todos los materiales capaces de reaccionar ante estímulos externos, los polímeros con memoria de forma (SMP) presentan un especial interés debido a su gran capacidad de fijación de la TS y recuperación de la PS [219]. Más concretamente, para fijar la TS en los SMP activados térmicamente, se ha de superar una temperatura de transición (T_{trans}), relacionada habitualmente con la temperatura de

transición vítrea (T_g) para los polímeros termoestables, y someter entonces al material a una cierta deformación para finalmente enfriarlo por debajo de la T_{trans} antes de retirar la carga aplicada. Al elevar la temperatura por encima de la T_g del polímero, este se encuentra en estado gomoso, con una movilidad muy superior de las cadenas poliméricas en comparación con el estado vítreo, lo cual permite alcanzar un mayor grado de deformación. En este estado, los segmentos de cadena entre puntos de entrecruzamiento se adaptan a la fuerza externa reordenándose. Al enfriar el material por debajo de T_{trans} cuando aún se encuentra sometido a una fuerza externa, vuelve a presentar un comportamiento vítreo, almacenando así las tensiones residuales resultantes de la deformación aplicada. Estas tensiones residuales son liberadas al calentar de nuevo el material por encima de T_{trans} , recuperando la PS sin necesidad de aplicar ninguna fuerza externa [217,220].

Sin embargo, el calentamiento directo mediante métodos convencionales, como el calentamiento en estufa, presenta ciertos inconvenientes como el elevado consumo de potencia para llevar a cabo el ciclo de memoria de forma en muestras de pequeño tamaño o la imposibilidad de activar dicho ciclo de un modo remoto y controlado. En este sentido, el empleo de fuentes de calentamiento más portables y eficientes logra solventar en cierta medida las limitaciones anteriormente mencionadas.

El calentamiento por radiación infrarroja (IR) es un método de calentamiento económico, que puede activar el mecanismo de memoria de forma del material sin necesidad de entrar en contacto con este [221] e incluso puede ser aplicado de forma selectiva en regiones específicas sin alterar las regiones adyacentes [222]. Además, el empleo de materiales compuestos de matriz polimérica dopados con nanoestructuras basadas en carbono presenta una ventaja adicional. Estos nanorrefuerzos son de color negro, por lo que absorben una mayor proporción de radiación IR, lo cual induce un mayor y más rápido aumento de la temperatura y por tanto de la recuperación de forma [223–225].

Otra estrategia relevante, se basa en el desarrollo de materiales con capacidad de memoria de forma eléctricamente activada. Esto es especialmente interesante cuando no es posible llevar a cabo el calentamiento directo de la pieza, lo cual hace particularmente prometedor el desarrollo de estos materiales para ampliar las fronteras de la impresión 4D [204]. Como se ha comentado anteriormente, la adición

de refuerzos eléctricamente conductores en una matriz termoestable de naturaleza aislante eléctrica permite el calentamiento del composite por efecto Joule al aplicar una diferencia de potencial a través del mismo [226]. Por tanto, es posible activar eléctricamente el mecanismo de memoria de forma de los nanocomposites dopados con refuerzos conductores gracias al calentamiento por efecto Joule [204,227]. Las ventajas que esto presenta son su elevada velocidad de calentamiento y eficiencia, ya que el calentamiento se produce internamente en el propio material. Además, puede ser activada remota y selectivamente, sin afectar a las regiones adyacentes del mismo [228,229]. En otras palabras, la memoria de forma selectiva permite la recuperación de la PS por diferentes rutas mediante la aplicación del estímulo adecuado en la zona adecuada. En este sentido, Shao et al. [229] desarrollaron una pinza con geometría basada en una flor obtenida mediante FDM donde cada pétalo podía controlarse remota y selectivamente mediante la aplicación de una diferencia de potencial de 4.5 V en unas bisagras dopadas con nanohilos de plata, activando el mecanismo de memoria de forma por efecto Joule al conseguir elevar la temperatura por encima de la T_g del termoplástico (en torno a 60 °C). Como se ha comentado anteriormente, a pesar de que los refuerzos metálicos ofrecen una excelente conductividad térmica y eléctrica, presentan un elevado precio, se oxidan con facilidad y se requiere un mayor contenido para alcanzar el umbral de percolación. Sin embargo, las nanoestructuras basadas en carbono ofrecen unas excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, incluso si estos son añadidos a la matriz en una menor concentración. Por ello, los materiales compuestos dopados con refuerzos basados en carbono son excelentes candidatos para su aplicación como materiales con memoria de forma activados eléctricamente [204].

Actualmente, existen diversas publicaciones basadas en composites con memoria de forma eléctricamente activada dopados con refuerzos basados en carbono obtenidos mediante tecnologías de impresión 3D, siendo estas: LDM [230,231], DW [232,233], Polyjet [234], SLA + Inkjet [235], DLP [127] y FDM [228,234,236,237]. Sin embargo, solo una de ellas explora la capacidad de memoria de forma selectiva [228].

La Tabla 1.5 muestra la eficiencia en el ciclo de memoria de forma en función del tipo y contenido en nanorrefuerzo basado en carbono de nanocomposites obtenidos mediante tecnologías de fabricación aditiva.

Tabla 1.5. Eficiencia en la fijación de la forma temporal y la recuperación de la forma permanente en función del tipo y contenido en nanorrefuerzo basado en carbono de nanocomposites obtenidos mediante tecnologías de fabricación aditiva.

Nanorrefuerzo	Tecnología de AM	Contenido	Voltaje (V)	S _F (%)	S _R (%)	Ref.
Grafeno	DW	-	2	>97	>97	[232]
Nanofibras de carbono	LDM	10.6 % en volumen	1	-	>99	[231]
MWCNT	LDM	-	40	-	~100	[230]
MWCNT	DW	10.0 % en peso	25	~100	56	[233]
MWCNT	FDM	3.0 % en peso	36	-	~100	[237]
CNT	FDM	9.9 % en peso	200	-	>95	[228]
MWCNT	DLP	0.3 % en peso	180	-	~100	[127]

1.4. Objetivos

La presente Tesis Doctoral radica en el dopado de matrices termoestables, de naturaleza aislante eléctrica, con nanopartículas basadas en carbono, como los nanotubos de carbono (CNT) o las nanoplaquetas de grafeno (GNP) para la obtención de nanocomposites eléctricamente conductores. Una vez lograda la obtención de nanocomposites eléctricamente conductores, se busca explorar y optimizar diversas funcionalidades y aplicaciones de los mismos, como la monitorización de la salud estructural (SHM), los Sistemas Anti-hielo y/o Deshielo (ADIS) y la memoria de forma (SM).

Además, se pretende no solamente desarrollar, estudiar y optimizar un material para cada una de estas aplicaciones, sino la obtención de materiales compuestos multifuncionales que permitan la detección, cuantificación y localización del daño o deformación producida en los mismos y que, a su vez, presenten capacidad de calentamiento por efecto Joule para activar mecanismos de memoria de forma o el deshielo de la superficie de este.

Finalmente, se pretende fabricar dichos materiales mediante tecnologías de fabricación aditiva que permitan generar estructuras de geometría

compleja, imposibles de fabricar por métodos de fabricación convencionales.

Por tanto, el objetivo principal de la presente Tesis Doctoral es la obtención, mediante tecnologías de fabricación aditiva, de materiales compuestos multifuncionales de matriz polimérica, dopados con CNT y/o GNP, con capacidad de monitorización de la salud estructural y calentamiento por efecto Joule para aplicaciones de sensorización, memoria de forma y anti-hielo/deshielo.

En cuanto a los objetivos secundarios o específicos, la presente Tesis Doctoral se presenta como un compendio de artículos, distribuidos del Capítulo 3 al 10, en los cuales se van desgranando dichos objetivos, siendo estos:

Capítulo 3: *3D printed epoxy-CNTs/GNPs conductive inks with application in anti-icing and de-icing systems.* Los objetivos fundamentales de este capítulo son:

- La optimización, mediante un diseño de experimentos, del contenido en CNT y GNP de las tintas de impresión 3D por *Direct Write*, el voltaje aplicado y la geometría de los circuitos impresos, maximizando su capacidad de calentamiento por efecto Joule y, a su vez, la reproducibilidad del proceso de impresión.
- Caracterizar el tiempo de deshielo para el circuito impreso optimizado.

Capítulo 4: *3D printed anti-icing and de-icing system based on CNT/GNP doped epoxy composites with self-curing and structural health monitoring capabilities.* Los objetivos fundamentales de este capítulo son estudiar, para los circuitos optimizados en el Capítulo 3:

- La capacidad de realizar tratamientos térmicos de post-curado autónomo aprovechando la capacidad de calentamiento por efecto Joule.
- La capacidad de monitorización de la salud estructural de los circuitos caracterizando la variación de la resistencia eléctrica normalizada en función de la deformación y/o rotura de los cordones impresos.

- El aumento de voltaje necesario para mantener la capacidad anti-hielo y/o deshielo en función del número de cordones impresos fracturados.

Capítulo 5: *Electrically activated CNT/GNP doped Anti-icing and De-Icing Systems: a comparison study of 3D printed circuits versus coatings.* El objetivo fundamental de este capítulo es:

- Realizar una comparativa y estudio analítico de la capacidad de calentamiento de los circuitos impresos en 3D mediante la tecnología *Direct Write* con recubrimientos empleando en ambos la misma concentración de nanopartículas.

Capítulo 6: *Arrangement of new heating circuits by UV-Assisted Direct Write 3D printing of photocurable nanocomposites.* El objetivo fundamental de este capítulo es:

- El desarrollo y optimización del equipo de impresión de *Direct Write* para el empleo de resinas fotocurables mediante radiación UV.
- El estudio de la conductividad eléctrica y la capacidad de calentamiento por efecto Joule de los circuitos impresos en función del número de capas impresas.

Capítulo 7: *Mechanical and Strain-Sensing Capabilities of Carbon Nanotube Reinforced Composites by Digital Light Processing 3D Printing Technology.* El objetivo fundamental de este capítulo es:

- Estudiar el efecto de la adición de nanotubos de carbono de pared múltiple en las propiedades mecánicas y en la sensibilidad a la deformación de probetas impresas en 3D mediante la tecnología *Digital Light Processing*.

Capítulo 8: *Complex Geometry Strain Sensors Based on 3D Printed Nanocomposites: Spring, Three-Column Device and Footstep-Sensing Platform.* Los objetivos fundamentales de este estudio son:

- Comparar los resultados del estudio del Capítulo 7 en cuanto a propiedades mecánicas y sensibilidad a la deformación con los obtenidos para probetas dopadas con nanotubos de carbono de pared simple y doble en los mismos contenidos en peso.

- Desarrollar sensores de geometría compleja con el tipo de nanotubo y concentración óptimos resultantes del estudio.

Capítulo 9: *4D-Printed Resins and Nanocomposites Thermally Stimulated by Conventional Heating and IR-Radiation*. Los objetivos principales de este estudio son:

- Caracterizar y optimizar la composición del sistema fotocurable en cuanto a la capacidad de memoria de forma activada térmicamente mediante estufa convencional y radiación infrarroja.
- Comparar la capacidad de memoria de forma en función de la adición de nanotubos de carbono para los dos mecanismos de activación anteriormente mencionados.

Capítulo 10: *Electrothermally Triggered Selective Shape Memory Capabilities of CNT doped nanocomposites by Digital Light Processing*. Los objetivos principales de este estudio son:

- Caracterizar y optimizar la composición del sistema fotocurable en cuanto a la capacidad de memoria de forma activada térmicamente mediante efecto Joule.
- Desarrollar y caracterizar la capacidad selectiva de memoria de forma activada térmicamente mediante efecto Joule.

1.5. Referencias

- [1] ISO/ASTM 52900:2015, Standard Terminology for Additive Manufacturing – General Principles – Terminology
- [2] Hull C W 1984 Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects By Stereolithography Patent US4575330
- [3] Bikas H, Stavropoulos P and Chrysosolouris G 2016 Additive manufacturing methods and modelling approaches: a critical review *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **83** 389–405
- [4] Singh R, Singh S 2017 Additive Manufacturing: An Overview *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* (Elsevier) pp 1–12
- [5] Dimitrov D, de Beer N, Hugo P and Schreve K 2014 *Three Dimensional Printing* vol 10 (Elsevier)

- [6] Balletti C, Ballarin M and Guerra F 2017 3D printing: State of the art and future perspectives *J. Cult. Herit.* **26** 172–82
- [7] Thomas D S and Gilbert S W 2014 *Costs and Cost Effectiveness of Additive Manufacturing* (NIST Special Publication 1176)
- [8] Huang S H, Liu P, Mokasdar A and Hou L 2013 Additive manufacturing and its societal impact: A literature review *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **67** 1191–203
- [9] Scopus <www.scopus.com> consultado en junio de 2021
- [10] Savolainen J and Collan M 2020 How Additive Manufacturing Technology Changes Business Models? – Review of Literature *Addit. Manuf.* **32** 101070
- [11] Franco D, Miller Devós Ganga G, de Santa-Eulalia L A and Godinho Filho M 2020 Consolidated and inconclusive effects of additive manufacturing adoption: A systematic literature review *Comput. Ind. Eng.* **148** 106713
- [12] Verboeket V and Krikke H 2019 The disruptive impact of additive manufacturing on supply chains: A literature study, conceptual framework and research agenda *Comput. Ind.* **111** 91–107
- [13] AbouHashem Y, Dayal M, Savanah S and Štrkalj G 2015 The application of 3D printing in anatomy education *Med. Educ. Online* **20** 1–4
- [14] Ford S and Minshall T 2019 Where and how 3D printing is used in teaching and education *Addit. Manuf.* **25** 131–50
- [15] Tenhunen T M, Moslemian O, Kammiovirta K, Harlin A, Kääriäinen P, Österberg M, Tammelin T and Orelma H 2018 Surface tailoring and design-driven prototyping of fabrics with 3D-printing: An all-cellulose approach *Mater. Des.* **140** 409–19
- [16] Sathish T, Vijayakumar M D and Krishnan Ayyangar A 2018 Design and Fabrication of Industrial Components Using 3D Printing *Mater. Today Proc.* **5** 14489–98
- [17] Ni Y, Ji R, Long K, Bu T, Chen K and Zhuang S 2017 A review of 3D-printed sensors *Appl. Spectrosc. Rev.* **52** 623–52
- [18] Xu Y, Wu X, Guo X, Kong B, Zhang M, Qian X, Mi S and Sun W 2017 The Boom in 3D-Printed Sensor Technology *sensors* **17** 1166

- [19] Araújo M R P, Sa-Barreto L L, Gratieri T, Gelfuso G M and Cunha-Filho M 2019 The digital pharmacies era: How 3D printing technology using fused deposition modeling can become a reality *Pharmaceutics* **11** 128
- [20] Chen G, Xu Y, Kwok P C L and Kang L 2020 Pharmaceutical Applications of 3D Printing *Addit. Manuf.* **34** 101209
- [21] Tetsuka H and Shin S R 2020 Materials and technical innovations in 3D printing in biomedical applications *J. Mater. Chem. B* **8** 2930–50
- [22] Han T, Kundu S, Nag A and Xu Y 2019 3D printed sensors for biomedical applications: A review *Sensors* **19** 1706
- [23] Nachal N, Moses J A, Karthik P and Anandharamakrishnan C 2019 Applications of 3D Printing in Food Processing *Food Eng. Rev.* **11** 123–41
- [24] Yang F, Zhang M and Bhandari B 2017 Recent development in 3D food printing *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **57** 3145–53
- [25] Espera A H, Dizon J R C, Chen Q and Advincula R C 2019 3D-printing and advanced manufacturing for electronics *Prog. Addit. Manuf.* **4** 245–67
- [26] Lu B H, Lan H B and Liu H Z 2018 Additive manufacturing frontier: 3D printing electronics *Opto-Electronic Adv.* **1** 170004
- [27] Gul J Z, Sajid M, Rehman M M, Siddiqui G U, Shah I, Kim K H, Lee J W and Choi K H 2018 3D printing for soft robotics – a review *Sci. Technol. Adv. Mater.* **19** 243–62
- [28] Sachyani Keneth E, Kamyshny A, Totaro M, Beccai L and Magdassi S 2020 3D Printing Materials for Soft Robotics *Adv. Mater.* **33** 2003387
- [29] Najmon J C, Raeisi S and Tovar A 2019 Review of additive manufacturing technologies and applications in the aerospace industry *Additive Manufacturing for the Aerospace Industry* (Elsevier) pp 7–31
- [30] Wimpenny D I, Pandey P M and Jyothish Kumar L 2016 Current Trends of Additive Manufacturing in the Aerospace Industry *Advances in 3D Printing and Additive Manufacturing Technologies* (Springer) pp 1–186

- [31] Delic M and Eyers D R 2020 The effect of additive manufacturing adoption on supply chain flexibility and performance: An empirical analysis from the automotive industry *Int. J. Prod. Econ.* **228** 107689
- [32] Jankovics D and Barari A 2019 Customization of Automotive Structural Components using Additive Manufacturing and Topology Optimization *IFAC-PapersOnLine* **52** 212–7
- [33] Mohammed J S 2016 Applications of 3D printing technologies in oceanography *Methods Oceanogr.* **17** 97–117
- [34] Campbell T, Williams C, Ivanova O and Garrett B 2011 Could 3D Printing Change the World? Technologies, Potential, and Implications of Additive Manufacturing *Atlantic Council* pp 3–7
- [35] Wong K V. and Hernandez A 2012 A Review of Additive Manufacturing *ISRN Mech. Eng.* **2012** 1–10
- [36] Šljivic M, Pavlovic A, Krašnik M and Ilić J 2019 Comparing the accuracy of 3D slicer software in printed enduse parts *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **659** 012082
- [37] Karakurt I and Lin L 2020 3D printing technologies: techniques, materials, and post-processing *Curr. Opin. Chem. Eng.* **28** 134–43
- [38] Dizon J R C, Espera A H, Chen Q and Advincula R C 2018 Mechanical characterization of 3D-printed polymers *Addit. Manuf.* **20** 44–67
- [39] Ju A, Fitzhugh A, Jun J and Baker M 2019 Improving aesthetics through post-processing for 3D printed parts *Mater.Appear.* **5** 480
- [40] Niendorf T, Leuders S, Riemer A, Richard H A, Tröster T and Schwarze D 2013 Highly anisotropic steel processed by selective laser melting *Metall. Mater. Trans. B* **44** 794–6
- [41] Brandl E, Heckenberger U, Holzinger V and Buchbinder D 2012 Additive manufactured AlSi10Mg samples using Selective Laser Melting (SLM): Microstructure, high cycle fatigue, and fracture behavior *Mater. Des.* **34** 159–69
- [42] Brandl E, Baufeld B, Leyens C and Gault R 2010 Additive manufactured Ti-6Al-4V using welding wire: Comparison of laser and arc beam deposition and evaluation with respect to aerospace material specifications *Phys. Procedia* **5** 595–606
- [43] Amato K N, Gaytan S M, Murr L E, Martinez E, Shindo P W,

- Hernandez J, Collins S and Medina F 2012 Microstructures and mechanical behavior of Inconel 718 fabricated by selective laser melting *Acta Mater.* **60** 2229–39
- [44] Schwentenwein M and Homa J 2015 Additive manufacturing of dense alumina ceramics *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **12** 1–7
- [45] Shahzad K, Deckers J, Zhang Z, Kruth J P and Vleugels J 2014 Additive manufacturing of zirconia parts by indirect selective laser sintering *J. Eur. Ceram. Soc.* **34** 81–9
- [46] Koyanagi T, Terrani K, Harrison S, Liu J and Katoh Y 2021 Additive manufacturing of silicon carbide for nuclear applications *J. Nucl. Mater.* **543** 152577
- [47] Chacón J M, Caminero M A, García-Plaza E and Núñez P J 2017 Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection *Mater. Des.* **124** 143–57
- [48] Song Y, Li Y, Song W, Yee K, Lee K Y and Tagarielli V L 2017 Measurements of the mechanical response of unidirectional 3D-printed PLA *Mater. Des.* **123** 154–64
- [49] De Ciurana J, Serenó L and Vallès È 2013 Selecting process parameters in RepRap additive manufacturing system for PLA scaffolds manufacture *Procedia CIRP* **5** 152–7
- [50] Ramezani Dana H, Barbe F, Delbreilh L, Azzouna M Ben, Guillet A and Breteau T 2019 Polymer additive manufacturing of ABS structure: Influence of printing direction on mechanical properties *J. Manuf. Process.* **44** 288–98
- [51] Torrado A R, Shemelya C M, English J D, Lin Y, Wicker R B and Roberson D A 2015 Characterizing the effect of additives to ABS on the mechanical property anisotropy of specimens fabricated by material extrusion 3D printing *Addit. Manuf.* **6** 16–29
- [52] Rahman H, John T D, Sivadasan M and Singh N K 2018 Investigation on the Scale Factor applicable to ABS based FDM Additive Manufacturing *Mater. Today Proc.* **5** 1640–8
- [53] Farina I, Singh N, Colangelo F, Luciano R, Bonazzi G and Fraternali F 2019 High-performance Nylon-6 sustainable filaments for additive manufacturing *Materials* **12** 3955

- [54] Park S J, Lee J E, Lee H B, Park J, Lee N K, Son Y and Park S H 2020 3D printing of bio-based polycarbonate and its potential applications in ecofriendly indoor manufacturing *Addit. Manuf.* **31** 100974
- [55] Xiao J and Gao Y 2017 The manufacture of 3D printing of medical grade TPU *Prog. Addit. Manuf.* **2** 117–23
- [56] Hoskins T J, Dearn K D and Kukureka S N 2018 Mechanical performance of PEEK produced by additive manufacturing *Polym. Test.* **70** 511–9
- [57] Voet V S D, Strating T, Schnelting G H M, Dijkstra P, Tietema M, Xu J, Woortman A J J, Loos K, Jager J and Folkersma R 2018 Biobased Acrylate Photocurable Resin Formulation for Stereolithography 3D Printing *ACS Omega* **3** 1403–8
- [58] Borrello J, Nasser P, Iatridis J C and Costa K D 2018 3D printing a mechanically-tunable acrylate resin on a commercial DLP-SLA printer *Addit. Manuf.* **23** 374–80
- [59] Zhang X, Xu Y, Li L, Yan B, Bao J and Zhang A 2019 Acrylate-based photosensitive resin for stereolithographic three-dimensional printing *J. Appl. Polym. Sci.* **136** 47487
- [60] Dall'Argine C, Hochwallner A, Klikovits N, Liska R, Stampf J and Sangermano M 2020 Hot-Lithography SLA-3D Printing of Epoxy Resin *Macromol. Mater. Eng.* **305** 2000325
- [61] Redmann A, Oehlmann P, Scheffler T, Kagermeier L and Osswald T A 2020 Thermal curing kinetics optimization of epoxy resin in Digital Light Synthesis *Addit. Manuf.* **32** 101018
- [62] Corcione C E, Greco A and Maffezzoli A 2004 Photopolymerization kinetics of an epoxy-based resin for stereolithography *J. Appl. Polym. Sci.* **92** 3484–91
- [63] Yu R, Yang X, Zhang Y, Zhao X, Wu X, Zhao T, Zhao Y and Huang W 2017 Three-dimensional printing of shape memory composites with epoxy-acrylate hybrid photopolymer *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 1820–9
- [64] Konuray O, Salla J M, Morancho J M, Fernández-Francos X, García-Alvarez M and Ramis X 2020 Curing kinetics of acrylate-based and 3D printable IPNs *Thermochim. Acta* **692** 178754

- [65] Li W, Bakhtiary Noodeh M, Delpouve N, Saiter J M, Tan L and Negahban M 2016 Printing continuously graded interpenetrating polymer networks of acrylate/epoxy by manipulating cationic network formation during stereolithography *Express Polym. Lett.* **10** 1003–15
- [66] Nadgorny M and Ameli A 2018 Functional Polymers and Nanocomposites for 3D Printing of Smart Structures and Devices *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 17489–507
- [67] Conner B P, Manogharan G P, Martof A N, Rodomsky L M, Rodomsky C M, Jordan D C and Limperos J W 2014 Making sense of 3-D printing: Creating a map of additive manufacturing products and services *Addit. Manuf.* **1–4** 64–76
- [68] Achillas C, Aidonis D, Iakovou E, Thymianidis M and Tzetzis D 2015 A methodological framework for the inclusion of modern additive manufacturing into the production portfolio of a focused factory *J. Manuf. Syst.* **37** 328–39
- [69] Jose J P, Malhotra S K, Thomas S, Joseph K, Goda K and Sreekala M S 2013 Advances in Polymer Composites: Macro- and Microcomposites – State of the Art, New Challenges, and Opportunities *Polymer Composites* vol 1 (Wiley) pp 1–10
- [70] Wang X, Jiang M, Zhou Z, Gou J and Hui D 2017 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective *Compos. Part B* **110** 442–58
- [71] Wickramasinghe S, Do T and Tran P 2020 FDM-Based 3D printing of polymer and associated composite: A review on mechanical properties, defects and treatments *Polymers* **12** 1529
- [72] Rahim T N A T, Abdullah A M and Md Akil H 2019 Recent Developments in Fused Deposition Modeling-Based 3D Printing of Polymers and Their Composites *Polym. Rev.* **59** 589–624
- [73] Mazzanti V, Malagutti L and Mollica F 2019 FDM 3D printing of polymers containing natural fillers: A review of their mechanical properties *Polymers* **11** 1094
- [74] Penumakala P K, Santo J and Thomas A 2020 A critical review on the fused deposition modeling of thermoplastic polymer composites *Compos. Part B* **201** 108336
- [75] Kalsoom U, Hasan C K, Tedone L, Desire C, Li F, Breadmore M C,

- Nesterenko P N and Paull B 2018 Low-Cost Passive Sampling Device with Integrated Porous Membrane Produced Using Multimaterial 3D Printing *Anal. Chem.* **90** 12081–9
- [76] Ali H, Mir-nasiri N and Ko W L 2016 Multi-nozzle extrusion system for 3D printer and its control mechanism *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **86** 999–1010
- [77] Pertuz A D, Díaz-Cardona S and González-Estrada O A 2020 Static and fatigue behaviour of continuous fibre reinforced thermoplastic composites manufactured by fused deposition modelling technique *Int. J. Fatigue* **130** 105275
- [78] Ziaee M and Crane N B 2019 Binder jetting: A review of process, materials, and methods *Addit. Manuf.* **28** 781–801
- [79] Liravi F and Vlasea M 2018 Powder bed binder jetting additive manufacturing of silicone structures *Addit. Manuf.* **21** 112–24
- [80] Tang Y, Zhou Y, Hoff T, Garon M, Zhao Y F, Tang Y, Zhou Y, Hoff T, Garon M and Zhao Y F 2016 Elastic modulus of 316 stainless steel lattice structure fabricated via binder jetting process Elastic modulus of 316 stainless steel lattice structure fabricated via binder jetting process *Mater. Sci. Technol.* **32** 648–56
- [81] Gaytan S M, Cadena M A, Karim H, Del D, Lin Y and Espalin D 2015 Fabrication of barium titanate by binder jetting additive manufacturing technology *Ceram. Int.* **41** 6610–9
- [82] Wang Y and Zhao Y F 2017 Investigation of Sintering Shrinkage in Binder Jetting Additive Manufacturing Process *Procedia Manuf.* **10** 779–90
- [83] Mostafaei A, Elliott A M, Barnes J E, Li F, Tan W, Cramer C L, Nandwana P and Chmielus M 2021 Binder jet 3D printing — Process parameters , materials , properties , modeling, and challenges *Prog. Mater. Sci.* **119** 100707
- [84] Miyanaji H, Akbar J M and Yang L 2017 Fabrication and characterization of Graphite / Nylon 12 composite via binder Jetting additive manufacturing process *Solid Freeform Fabrication 2017: Proceedings of the 28th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference* pp 593–604
- [85] Shen X, Chu M, Hariri F, Vedula G and Naguib H E 2020 Binder

- Jetting Fabrication of Highly Flexible and Electrically Conductive Graphene / PVOH Composites *Addit. Manuf.* **36** 101565
- [86] Joo M, Guen L, Singamneni S, Santana A, Afonso P, Zanin A and Wernke R 2018 3D printing of biodegradable parts using renewable biobased materials *Procedia Manuf.* **21** 117–24
- [87] Rosso S, Meneghello R, Biasetto L, Grigolato L, Concheri G and Savio G 2020 In-depth comparison of polyamide 12 parts manufactured by Multi Jet Fusion and Selective Laser Sintering *Addit. Manuf.* **36** 101713
- [88] Uzcategui A C, Muralidharan A, Ferguson V L, Bryant S J and Mcleod R R 2018 Understanding and Improving Mechanical Properties in 3D printed Parts Using a Dual-Cure Acrylate-Based Resin for Stereolithography *Adv. Eng. Mater.* **20** 1800876
- [89] Patel D K, Sakhaei A H, Layani M, Zhang B, Ge Q and Magdassi S 2017 Highly Stretchable and UV Curable Elastomers for Digital Light Processing Based 3D Printing *Adv. Mater.* **29** 1606000
- [90] Ahn D, Stevens L M, Zhou K and Page Z A 2020 Rapid High-Resolution Visible Light 3D Printing *ACS Cent. Sci.* **6** 1555–63
- [91] Zhang Z, Li P, Chu F and Shen G 2019 Influence of the three-dimensional printing technique and printing layer thickness on model accuracy *J. Orofac. Orthop.* **80** 194–204
- [92] Bloomquist C J, Mecham M B, Paradzinsky M D, Januszewicz R, Warner S B, Luft J C, Mecham S J and Wang A Z 2018 Controlling release from 3D printed medical devices using CLIP and drug-loaded liquid resins *J. Control. Release* **278** 9–23
- [93] Robert K A and Thompson M B 2001 Finer features for functional microdevices *Nature* **412** 697–8
- [94] Zhang A P, Qu X, Soman P, Hribar K C, Lee J W, Chen S and He S 2012 Rapid Fabrication of Complex 3D Extracellular Microenvironments by Dynamic Optical Projection Stereolithography *Adv. Mater.* **24** 4266–70
- [95] Medellin A, Du W, Miao G, Zou J, Pei Z and Ma C 2019 Vat Photopolymerization 3D Printing of Nanocomposites: A Literature Review *J. Micro- Nano-Manufacturing* **7** 031006–1
- [96] Papazoglou E L, Karkalos N E, Karmiris P and Markopoulos A P 2021

- On the Modeling and Simulation of SLM and SLS for Metal and Polymer Powders: A Review *Arch. Computat. Methods. Eng.* (Springer)
- [97] Yuan S, Shen F, Chua C K and Zhou K 2019 Progress in Polymer Science Polymeric composites for powder-based additive manufacturing: Materials and applications *Prog. Polym. Sci.* **91** 141–68
 - [98] Lewis J A 2006 Direct Ink Writing of 3D Functional Materials *Adv. Funct. Mater.* **16** 2193–204
 - [99] Hoque M E, Chuan Y L and Pashby I 2011 M. Enamul Hoque, Y. Leng Chuan, Ian Pashby *Biopolymers* **97** 83–93
 - [100] Arrington C B, Rau D A, Williams C B and Long T E 2021 UV-assisted direct ink write printing of fully aromatic Poly (amide imide)s: Elucidating the influence of an acrylic scaffold *Polymer* **212** 123306
 - [101] Guo S, Yang X, Heuzey M-C and Herriault D 2015 3D Printing of Multifunctional Nanocomposite Helical Liquid Sensor *Nanoscale* **7** 6451–6
 - [102] Rocha V G, Saiz E, Tirichencko L S and García-Tuñón E 2020 Direct ink writing advances in multi-material structures for a sustainable future *J. Mater. Chem. A* **8** 15646–57
 - [103] Cheng M, Ramasubramanian A, Rasul G, Jiang Y, Yuan Y, Foroozan T, Deivanayagam R, Saray M T, Rojaee R, Song B, Yurkiv V R, Pan Y, Mashayek F and Shahbazian-yassar R 2020 Direct Ink Writing of Polymer Composite Electrolytes with Enhanced Thermal Conductivities *Adv. Funct. Mater.* **31** 2006683
 - [104] Jiang P, Ji Z, Zhang X, Liu Z and Wang X 2018 Recent advances in direct ink writing of electronic components and functional devices *Prog. Addit. Manuf.* **3** 65–86
 - [105] Baniasadi H, Ajdary R, Trifol J, Rojas O J and Sepp J 2021 Direct ink writing of aloe vera / cellulose nanofibrils bio-hydrogels *Carbohydr. Polym.* **266** 118114
 - [106] Mondal D, Srinivasan A, Comeau P, Toh Y and Willett T L 2021 Acrylated epoxidized soybean oil / hydroxyapatite-based nanocomposite scaffolds prepared by additive manufacturing for bone tissue engineering *Mater. Sci. Eng. C* **118** 111400

- [107] Saroia J, Wang Y, Wei Q, Lei M, Li X, Guo Y and Zhang K 2020 A review on 3D printed matrix polymer composites: its potential and future challenges *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **105** 1695–721
- [108] Krivec M, Roshanghias A and Binder A 2017 Exploiting the combination of 3D polymer printing and inkjet Ag-nanoparticle printing for advanced packaging *Microelectron. Eng.* **176** 1–5
- [109] Ulu F, Tomar R P S and Mohan R 2021 Processing and mechanical behavior of rigid and flexible material composite systems formed via voxel digital design in polyjet additive manufacturing *Rapid Prototyp. J.* **27** 617–26
- [110] Redwood B, Schöffner F and Garret B 2017 *The 3D Printing Handbook* (3D Hubs)
- [111] Oropallo W and Piegler L A 2016 Ten challenges in 3D printing *Eng. Comput.* **32** 135–48
- [112] Dwivedi G, Srivastava S K and Srivastava R K 2017 Analysis of barriers to implement additive manufacturing technology in the Indian automotive sector *Int. J. Phys. Distrib. Logist. Manag.* **47** 972–91
- [113] Yang S and Zhao Y F 2015 Additive manufacturing-enabled design theory and methodology: a critical review *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **80** 327–42
- [114] ISO/ASTM 52915:2020 Specification for additive manufacturing file format (AMF)
- [115] Kim G D and Oh Y T 2008 A benchmark study on rapid prototyping processes and machines: quantitative comparisons of mechanical properties, accuracy, roughness, speed, and material cost *Proc. Inst. Mech. Eng. Part B J. Eng. Manuf.* **222** 201–15
- [116] Solomon I J, Sevel P and Gunasekaran J 2021 A review on the various processing parameters in FDM *Mater. Today Proc.* **37** 509–14
- [117] Morampudi P, Ramana V S N V, Prabha K A, Swetha S and Rao A N B 2021 Materials Today: Proceedings 3D-printing analysis of surface finish *Mater. Today Proc.* **43** 587–92
- [118] Ma W, But W and He P 2004 NURBS-based adaptive slicing for efficient rapid prototyping *Computer-Aided-Design* **36** 1309–25

- [119] Pagac M, Hajnys J, Ma Q, Jancar L, Jansa J, Stefek P and Mesicek J 2021 A Review of Vat Photopolymerization Technology: Materials, Applications, Challenges, and Future Trends of 3D Printing *Polymers* **13** 598
- [120] Duran C, Subbian V, Giovanetti M T, Simkins J R and Jr F R B 2015 Experimental desktop 3D printing using dual extrusion and water-soluble polyvinyl alcohol *Rapid Prototyp. J.* **21** 528–34
- [121] O'Neill P F, Kent N and Brabazon D 2017 Mitigation and Control of the Overcuring Effect in Mask Projection Micro-Stereolithography *AIP Conf. Proc.* **1896** 200012
- [122] Taormina G, Sciancalepore C, Messori M and Bondioli F 2018 3D printing processes for photocurable polymeric materials: technologies , materials , and future trends *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.* **16** 151–60
- [123] Quan H, Zhang T, Xu H, Luo S, Nie J and Zhu X 2020 Photo-curing 3D printing technique and its challenges *Bioact. Mater.* **5** 110–5
- [124] Kotsilkova R and Ivanov E 2014 Effect of matrix viscosity on rheological and microwave properties of polymer nanocomposites with multiwall carbon nanotubes *J. Theor. Appl. Mech.* **44** 83–96
- [125] Inam F and Pejis T 2006 Re-aggregation of carbon nanotubes in two-component epoxy system *J. Nanostructured Polym. Nanocomposites* **2** 86–94
- [126] Gonzalez G, Chiappone A, Roppolo I, Fantino E, Bertana V, Perrucci F, Scaltrito L, Pirri F and Sangermano M 2017 Development of 3D printable formulations containing CNT with enhanced electrical properties *Polymer* **109** 246–53
- [127] Mu Q, Wang L, Dunn C K, Kuang X, Duan F, Zhang Z, Qi J H and Wang T 2017 Digital light processing 3D printing of conductive complex structures *Addit. Manuf.* **18** 74–83
- [128] Sandoval J H and Wicker R B 2006 Functionalizing stereolithography resins : effects of dispersed multi-walled carbon nanotubes on physical properties *Rapid Prototyp. J.* **12** 292–303
- [129] Croom B P, Abbott A, Kemp J W, Rueschhoff L, Smieska L, Woll A, Stoupin S and Koerner H 2021 Mechanics of nozzle clogging during direct ink writing of fiber-reinforced composites *Addit. Manuf.* **37** 101701

- [130] Manapat J Z, Chen Q, Ye P and Advincula R C 2017 3D Printing of Polymer Nanocomposites via Stereolithography *Macromol. Mater. Eng.* **302** 1600553
- [131] Safranski D L and Gall K 2008 Effect of chemical structure and crosslinking density on the thermo-mechanical properties and toughness of (meth)acrylate shape memory polymer networks *Polymer* **49** 4446–55
- [132] González-henríquez C M, Sarabia-vallejos M A and Rodríguez-hernández J 2019 Progress in Polymer Science Polymers for additive manufacturing and 4D-printing : Materials, methodologies, and biomedical applications *Prog. Polym. Sci.* **94** 57–116
- [133] Ligon S C, Liska R, Stampfl J, Gurr M and Mülhaupt R 2017 Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing *Chem. Rev.* **117** 10212–10290
- [134] Miežinyte G and Ostrauskaite J 2019 Photoresins based on acrylated epoxidized soybean oil and benzenedithiols for optical 3D printing *Rapid Prototyp. J.* **25** 378–87
- [135] Wu B, Su A, Biswas R G, Hisatsune A, Moxley-paquette V, Ning P, Soong R, Dicks A P and Simpson A J 2020 Direct Conversion of McDonald's Waste Cooking Oil into a Biodegradable High-Resolution 3D-Printing Resin *ACS Sustain. Chem. Eng.* **8** 1171–7
- [136] Bae C, Ramachandran A, Chung K and Park S 2017 Ceramic Stereolithography: Additive Manufacturing for 3D Complex Ceramic Structures *J. Korean Ceram. Soc.* **54** 470–7
- [137] Mendes-Felipe C, Oliveira J, Etxebarria I and Vilas-Vilela J L 2019 State-of-the-Art and Future Challenges of UV Curable Polymer-Based Smart Materials for Printing Technologies *Adv. Mater. Technol.* **4** 1800618
- [138] Ligon S C, Schwentenwein M, Gorsche C, Stampfl J and Liska R 2016 Toughening of photo-curable polymer networks: a review *Polym. Chem.* **7** 257–86
- [139] Golaz B, Michaud V, Letierrier Y and Månson J E 2012 UV intensity, temperature and dark-curing effects in cationic photopolymerization of a cycloaliphatic epoxy resin *Polymer* **53** 2038–48
- [140] Omanović-Miklićanin E, Badnjević A, Kazlagić A and Hajlovac M

- 2020 Nanocomposites: a brief review *Health Technol.* **10** 51–59
- [141] Tiwari J N, Tiwari R N and Kim K S 2012 Three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices *Prog. Mater. Sci.* **57** 724–803
- [142] Okpala C C 2014 The Benefits and Applications of Nanocomposites *Int. J. Adv. Eng. Technol.* **5** 12–8
- [143] Blanco I 2020 The use of composite materials in 3D printing *J. Compos. Sci.* **4** 42
- [144] Wu H, Fahy W P, Kim S, Kim H, Zhao N, Pilato L, Kafi A and Bateman S 2020 Recent developments in polymers / polymer nanocomposites for additive manufacturing *Prog. Mater. Sci.* **111** 100638
- [145] Peerzada M, Abbasi S, Lau K T and Hameed N 2020 Additive Manufacturing of Epoxy Resins: Materials, Methods, and Latest Trends *Ind. Eng. Chem. Res.* **59** 6375–6390
- [146] Mohan D, Sajab M S, Bakarudin S B, Bin Roslan R and Kaco H 2021 3D Printed Polyurethane Reinforced Graphene Nanoplatelets *Mater. Sci. Forum* **1025** 47–52
- [147] Martin J J, Fiore B E and Erb R M 2015 Designing bioinspired composite reinforcement architectures via 3D magnetic printing *Nat. Commun.* **6** 8641
- [148] Credi C, Fiorese A, Tironi M, Bernasconi R, Magagnin L, Levi M and Turri S 2016 3D Printing of Cantilever-Type Microstructures by Stereolithography of Ferromagnetic Photopolymers *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 26332–26342
- [149] Kim D, Lee S H, Jeong S and Moon J 2009 All-Ink-Jet Printed Flexible Organic Thin-Film Transistors on Plastic Substrates *Electrochem. Solid-State Lett.* **12** 195–7
- [150] Kim K, Zhu W, Qu X, Aaronson C, McCall W R, Chen S and Sirbully D J 2014 3D Optical Printing of Piezoelectric Materials *ACS Nano* **8** 9799–806
- [151] He M, Zhao Y, Wang B, Xi Q, Zhou J and Liang Z 2015 3D Printing Fabrication of Amorphous Thermoelectric Materials with Ultralow Thermal Conductivity *Small* **11** 5889–94
- [152] Chiappone A, Roppolo I, Naretto E, Fantino E, Calignano F,

- Sangermano M and Pirri F 2017 Study of graphene oxide-based 3D printable composites: Effect of the in situ reduction *Compos. Part B* **124** 9–15
- [153] Fantino E, Chiappone A, Roppolo I, Manfredi D, Bongiovanni R, Pirri C F and Calignano F 2016 3D Printing of Conductive Complex Structures with In Situ Generation of Silver Nanoparticles *Adv. Mater.* **16** 3712–7
- [154] Nasir S, Hussein M Z, Zainal Z and Yusof N A 2018 Carbon-Based Nanomaterials/Allotropes: A Glimpse of Their Synthesis, Properties and Some Applications *Materials* **11** 295
- [155] Raccichini R, Varzi A, Passerini S and Scrosati B 2015 The role of graphene for electrochemical energy storage *Nat. Mater.* **14** 271–9
- [156] Soni S K, Thomas B and Kar V R 2020 A Comprehensive Review on CNTs and CNT-Reinforced Composites: Syntheses, Characteristics and Applications *Mater. Today Commun.* **25** 101546
- [157] Dhand V, Rhee K Y, Kim H J and Jung D H 2013 A Comprehensive Review of Graphene Nanocomposites: Research Status and Trends *J. Nanomater.* **2013** 763953
- [158] Gorokhov G, Bychanok D, Meisak D, Shlyk I, Liubimau A, Angelova P, Menseidov C, Ivanov E, Kotsilkova R, Casa M, Ciambelli P and Kuzhir P 2019 Carbon nanotubes vs graphene nanoplatelets for 3D-printable composites *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **503** 012010
- [159] Ghoshal S 2017 Polymer/carbon nanotubes (CNT) nanocomposites processing using additive manufacturing (three-dimensional printing) technique: An overview *Fibers* **5** 40
- [160] Ponnammam D, Yin Y, Salim N, Parameswaranpillai J, Thomas S and Hameed N 2021 Recent progress and multifunctional applications of 3D printed graphene nanocomposites *Compos. Part B* **204** 108493
- [161] Kamyshny A and Magdassi S 2014 Conductive Nanomaterials for Printed Electronics *Small* **10** 3515–35
- [162] Zhang D, Chi B, Li B, Gao Z, Du Y, Guo J and Wei J 2016 Fabrication of highly conductive graphene flexible circuits by 3D printing *Synth. Met.* **217** 79–86

- [163] Lu Y, Vatani M and Choi J W 2013 Direct-write/cure conductive polymer nanocomposites for 3D structural electronics *J. Mech. Sci. Technol.* **27** 2929–34
- [164] Zhang Y, Li H, Yang X, Zhang T, Zhu K, Si W, Liu Z and Sun H 2016 Additive Manufacturing of Carbon Nanotube/Photopolymer Composite Radar Absorbing Materials *Polym. Compos.* **39** E671–6
- [165] Pei X, Zhao M, Li R, Lu H, Yu R, Xu Z, Li D, Tang Y and Xing W 2021 Porous network carbon nanotubes/chitosan 3D printed composites based on ball milling for electromagnetic shielding *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **145** 106363
- [166] Lee S-J, Zhu W, Nowicki M, Lee G, Heo D N, Kim J, Zuo Y Y and Zhang L G 2018 3D printing nano conductive multi-walled carbon nanotube scaffolds for nerve regeneration *J. Neural Eng.* **15** 016018
- [167] Zhao J, Yu Y, Weng B, Zhang W, Harris A T, Minett A I, Yue Z, Huang X F and Chen J 2013 Sensitive and selective dopamine determination in human serum with inkjet printed Nafion/MWCNT chips *Electrochem. commun.* **37** 32–5
- [168] Park D, Kim Y, Lee S and Kim J 2021 Selectively distributed graphene in 1,6-hexanediol diacrylate/epoxy composites via digital light processing 3D printing for enhanced thermal conductivity *Synth. Met.* **276** 116763
- [169] Joo H and Cho S 2020 Comparative Studies on Polyurethane Composites Filled with Polyaniline and Graphene for DLP-Type 3D Printing *Polymers* **12** 67
- [170] Ushiba S, Shoji S, Masui K, Kuray P, Kono J and Kawata S 2013 3D microfabrication of single-wall carbon nanotube/polymer composites by two-photon polymerization lithography *Carbon* **59** 283–8
- [171] Yu W, Zhou H, Li B Q and Ding S 2017 3D Printing of Carbon Nanotubes-Based Microsupercapacitors *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 4597–604
- [172] Sandoval J H, Soto K F, Murr L E and Wicker R B 2007 Nanotailoring photocrosslinkable epoxy resins with multi-walled carbon nanotubes for stereolithography layered manufacturing *J. Mater. Sci.* **42** 156–65
- [173] Manapat J Z, Mangadlao J D, Tiu B D B, Tritchler G C and Advincula

- R C 2017 High-Strength Stereolithographic 3D Printed Nanocomposites: Graphene Oxide Metastability *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 10085–93
- [174] Ibrahim F, Mohan D, Sajab M S, Bakarudin S B and Kaco H 2019 Evaluation of the Compatibility of Organosolv Lignin-Graphene Nanoplatelets with Photo-Curable Polyurethane in Stereolithography 3D Printing *Polymers* **11** 1544
- [175] Deng Q, Santos B F and Curran R 2020 A practical dynamic programming based methodology for aircraft maintenance check scheduling optimization *Eur. J. Oper. Res.* **281** 256–73
- [176] Froger A, Gendreau M, Mendoza J E, Pinson E and Rousseau L 2017 Computers and Operations Research A branch-and-check approach for a wind turbine maintenance scheduling problem *Comput. Oper. Res.* **88** 117–36
- [177] Bocchini P and Frangopol D M 2011 A probabilistic computational framework for bridge network optimal maintenance scheduling *Reliab. Eng. Syst. Saf.* **96** 332–49
- [178] Kralovec C and Schagerl M 2020 Review of Structural Health Monitoring Methods Regarding a Multi-Sensor Approach for Damage Assessment of Metal and Composite Structures *Sensors* **20** 826
- [179] Giurgiutiu V 2015 Structural health monitoring (SHM) of aerospace composites *Polymer Composites in the Aerospace Industry* vol 16 (Elsevier) pp 449–507
- [180] Münstedt H and Starý Z 2016 Is electrical percolation in carbon-filled polymers reflected by rheological properties? *Polymer* **98** 51–60
- [181] Sánchez-Romate X F, Artigas J, Jiménez-suárez A, Sánchez M, Güemes A and Ureña A 2019 Critical parameters of carbon nanotube reinforced composites for structural health monitoring applications: Empirical results versus theoretical predictions *Compos. Sci. Technol.* **171** 44–53
- [182] Gong S, Zhu Z H and Haddad E I 2013 Modeling electrical conductivity of nanocomposites by considering carbon nanotube deformation at nanotube junctions *J. Appl. Phys.* **114** 074303
- [183] Li H J, Lu W G, Li J J, Bai X D and Gu C Z 2005 Multichannel ballistic

- transport in multiwall carbon nanotubes *Phys. Rev. Lett.* **95** 086601
- [184] Simmons J G 1963 Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film *J. Appl. Phys.* **34** 1793–803
- [185] Li B J, Ma P C, Chow W S, To C K, Tang B Z and Kim J 2007 Correlations between Percolation Threshold, Dispersion State, and Aspect Ratio of Carbon Nanotubes *Adv. Funct. Mater.* **17** 3207–15
- [186] Zheng Q, Han B and Ou J 2019 NanoComposites for structural health monitoring *Nanotechnology in Eco-efficient Construction* (Woodhead) pp 227–59
- [187] Avilés F, Oliva-Avilés A I and Cen-Puc M 2018 Piezoresistivity, Strain, and Damage Self-Sensing of Polymer Composites Filled with Carbon Nanostructures *Adv. Eng. Mater.* **20** 1701159
- [188] Balaji R and Sasikumar M 2017 Structural Health Monitoring (SHM) System for Polymer Composites: A Review *Indian J. Sci. Technol.* **9** 85832
- [189] Pei Z, Zhang Q, Liu Y, Zhao Y, Dong X, Zhang Y, Zhang W and Sang S 2020 A high gauge-factor wearable strain sensor array via 3D printed mold fabrication and size optimization of silver-coated carbon nanotubes *Nanotechnology* **31** 1–8
- [190] Al-Rubaiai M, Tsuruta R, Gandhi U, Wang C and Tan X 2019 A 3D-printed stretchable strain sensor for wind sensing *Smart Mater. Struct.* **28** 084001
- [191] Muth J T, Vogt D M, Truby R L, Kolesky D B, Wood R J and Lewis J A 2014 Embedded 3D Printing of Strain Sensors within Highly Stretchable Elastomers *Adv. Mater.* **26** 6307–12
- [192] Huang K, Dong S, Yang J, Yan J, Xue Y, You X, Hu J, Gao L, Zhang X and Ding Y 2019 Three-dimensional printing of a tunable graphene-based elastomer for strain sensors with ultrahigh sensitivity *Carbon* **143** 63–72
- [193] Hassan G, Khan M U, Bae J and Shuja A 2020 Inkjet printed self-healable strain sensor based on graphene and magnetic iron oxide nano-composite on engineered polyurethane substrate *Sci. Rep.* **10** 18234
- [194] Kao H L, Cho C L, Chang L C, Chen C B, Chung W H and Tsai Y C 2020

A fully inkjet-printed strain sensor based on carbon nanotubes
Coatings **10** 792

- [195] Xiao T, Qian C, Yin R, Wang K, Gao Y and Xuan F 2020 3D Printing of Flexible Strain Sensor Array Based on UV-Curable Multiwalled Carbon Nanotube/Elastomer Composite *Adv. Mater. Technol.* **6** 2000745
- [196] Compton B G and Lewis J A 2014 3D-Printing of Lightweight Cellular Composites *Adv. Mater.* **26** 5930–5
- [197] Du F, Fischer J E and Winey K I 2005 Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **72** 121404(R)
- [198] Rahman R and Servati P 2012 Effects of inter-tube distance and alignment on tunnelling resistance and strain sensitivity of nanotube/polymer composite films *Nanotechnology* **23** 055703
- [199] Parent O and Ilinca A 2011 Anti-icing and de-icing techniques for wind turbines: Critical review *Cold Reg. Sci. Technol.* **65** 88–96
- [200] Gent R W, Dart N P and Cansdale J T 2000 Aircraft icing *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A* **358** 2873–911
- [201] Laakso T, Baring-Gould I, Durstewitz M, Horbaty R, Lacroix A, Peltola E, Ronsten G, Tallhaug L and Wallenius T 2010 *State-of-the-art of wind energy in cold climates* (VTT Working Papers 152)
- [202] Baloch K H, Voskanian N, Bronsgeest M and Cumings J 2012 Remote Joule heating by a carbon nanotube *Nat. Nanotechnol.* **7** 316–9
- [203] Mohseni M and Amirfazli A 2013 A novel electro-thermal anti-icing system for fiber-reinforced polymer composite airfoils *Cold Reg. Sci. Technol.* **87** 47–58
- [204] Huang X, Panahi-Sarmad M, Dong K, Li R, Chen T and Xiao X 2021 Tracing evolutions in electro-activated shape memory polymer composites with 4D printing strategies: A systematic review *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **147** 106444
- [205] Jang S-H and Park Y-L 2018 Carbon nanotube-reinforced smart composites for sensing freezing temperature and deicing by self-heating *Nanomater. Nanotechnol.* **8** 1–8

- [206] Sangroniz L, Landa M, Fernández M and Santamaria A 2021 Matching rheology, conductivity and joule effect in PU/CNT nanocomposites *Polymers* **13** 950
- [207] Prolongo S G, Moriche R, Del Rosario G, Jiménez-Suárez A, Prolongo M G and Ureña A 2016 Joule effect self-heating of epoxy composites reinforced with graphitic nanofillers *J. Polym. Res.* **23** 189
- [208] Redondo O, Prolongo S G, Campo M, Sbarufatti C and Giglio M 2018 Anti-icing and de-icing coatings based Joule's heating of graphene nanoplatelets *Compos. Sci. Technol.* **164** 65–73
- [209] Xia T, Zeng D, Li Z, Young R J, Vallés C and Kinloch I A 2018 Electrically conductive GNP/epoxy composites for out-of-autoclave thermoset curing through Joule heating *Compos. Sci. Technol.* **164** 304–12
- [210] Le H H, Osazuwa O, Kolesov I, Ilisch S and Radusch H-J 2011 Influence of Carbon Black Properties on the Joule Heating Stimulated Shape-Memory Behavior of Filled Ethylene-1-Octene Copolymer *Polym. Eng. Sci.* **51** 500–8
- [211] Li X and Yang Y 2020 3D printing collembola cuticle inspired superhydrophobic microstructures for potential deicing application *International Symposium on Flexible Automation* p 9644
- [212] Ferro C, Varetto S, Vitti F, Maggiore P, Lombardi M, Biamino S, Manfredi D and Calignano F 2017 A Robust Multifunctional Sandwich Panel Design with Trabecular Structures by the Use of Additive Manufacturing Technology for a New De-Icing System *Technologies* **5** 35
- [213] Ibrahim Y, Kempers R and Amirfazli A 2019 3D printed electro-thermal anti- or de-icing system for composite panels *Cold Reg. Sci. Technol.* **166** 102844
- [214] Ming Y, Duan Y, Zhang S, Zhu Y and Wang B 2020 Self-heating 3D printed continuous carbon fiber/epoxy mesh and its application in wind turbine deicing *Polym. Test.* **82** 106309
- [215] Tibbits S 2014 4D Printing: Multi-Material Shape Change *Archit. Des.* **84** 116–21
- [216] Kuang X, Roach D J, Wu J, Hamel C M, Ding Z, Wang T, Dunn M L

- and Qi H J 2019 Advances in 4D Printing: Materials and Applications *Adv. Funct. Mater.* **29** 1805290
- [217] Momeni F, Mohammad Mehdi Hassani S, Liu X and Ni J 2017 A review of 4D printing *Mater. Des.* **122** 42–79
- [218] Rayate A and Jain P K 2018 A Review on 4D Printing Material Composites and Their Applications *Mater. Today Proc.* **5** 20474–84
- [219] Wei Z G and Sandström R 1998 Shape-memory materials and hybrid composites for smart systems *J. Mater. Sci.* **33** 3743–62
- [220] Sun L, Huang W M, Ding Z, Zhao Y, Wang C C, Purnawali H and Tang C 2012 Stimulus-responsive shape memory materials: A review *Mater. Des.* **33** 577–640
- [221] Herath M, Epaarachchi J, Islam M, Fang L and Leng J 2020 Light activated shape memory polymers and composites: A review *Eur. Polym. J.* **136** 109912
- [222] Zhang Y, Yin X, Zheng M, Moorlag C, Yang J and Wang Z 2019 3D printing of thermoreversible polyurethanes with targeted shape memory and precise in situ self-healing properties *J. Mater. Chem. A* **7** 6972–84
- [223] Dai W, Guo H, Gao B, Ruan M, Xu L, Wu J, Brett T, Xu J, Ma D and Xue W 2019 Double network shape memory hydrogels activated by near-infrared with high mechanical toughness, nontoxicity, and 3D printability *Chem. Eng. J.* **356** 934–49
- [224] Bi H, Ye G, Yang H, Sun H, Ren Z, Guo R, Xu M, Cai L and Huang Z 2020 Near infrared-induced shape memory polymer composites with dopamine-modified multiwall carbon nanotubes via 3D-printing *Eur. Polym. J.* **136** 109920
- [225] Yang H, Leow W R, Wang T, Wang J, Yu J, He K, Qi D, Wan C and Chen X 2017 3D Printed Photoresponsive Devices Based on Shape Memory Composites *Adv. Mater.* **29** 1701627
- [226] Le H H, Kolesov I, Ali Z, Uthardt M, Osazuwa O, Ilisch S and Radusch H J 2010 Effect of filler dispersion degree on the Joule heating stimulated recovery behaviour of nanocomposites *J. Mater. Sci.* **45** 5851–9
- [227] Xia Y, He Y, Zhang F, Liu Y and Leng J 2020 A Review of Shape Memory Polymers and Composites: Mechanisms, Materials, and

Applications *Adv. Mater.* **33** 2000713

- [228] Liu Y, Zhang F, Leng J, Fu K, Lu X L, Wang L, Cotton C, Sun B, Gu B and Chou T W 2019 Remotely and Sequentially Controlled Actuation of Electroactivated Carbon Nanotube/Shape Memory Polymer Composites *Adv. Mater. Technol.* **4** 1900600
- [229] Shao L H, Zhao B, Zhang Q, Xing Y and Zhang K 2020 4D printing composite with electrically controlled local deformation *Extrem. Mech. Lett.* **39** 100793
- [230] Wang X, Sparkman J and Gou J 2017 Electrical actuation and shape memory behavior of polyurethane composites incorporated with printed carbon nanotube layers *Compos. Sci. Technol.* **141** 8–15
- [231] Wei H, Cauchy X, Navas I O, Abderrafai Y, Chizari K, Sundararaj U, Liu Y, Leng J and Therriault D 2019 Direct 3D Printing of Hybrid Nanofiber-Based Nanocomposites for Highly Conductive and Shape Memory Applications *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 24523–32
- [232] Guo F, Zheng X, Liang C, Jiang Y, Xu Z, Jiao Z, Liu Y, Wang H T, Sun H, Ma L, Gao W, Greiner A, Agarwal S and Gao C 2019 Millisecond Response of Shape Memory Polymer Nanocomposite Aerogel Powered by Stretchable Graphene Framework *ACS Nano* **13** 5549–58
- [233] Wan X, Zhang F, Liu Y and Leng J 2019 CNT-based electro-responsive shape memory functionalized 3D printed nanocomposites for liquid sensors *Carbon* **155** 77–87
- [234] Nguyen T and Kim J 2020 4D-Printing - Fused Deposition Modeling Printing and PolyJet Printing with Shape Memory Polymers Composite *Fibers Polym.* **21** 2364–72
- [235] Zarek M, Layani M, Cooperstein I, Sachyani E, Cohn D and Magdassi S 2016 3D Printing of Shape Memory Polymers for Flexible Electronic Devices *Adv. Mater.* **28** 4449–54
- [236] Yang C, Wang B, Li D and Tian X 2017 Modelling and characterisation for the responsive performance of CF/PLA and CF/PEEK smart materials fabricated by 4D printing *Virtual Phys. Prototyp.* **12** 69–76
- [237] Ly S T and Kim J Y 2017 4D printing-fused deposition modeling printing with thermal-responsive shape memory polymers *Int. J. Precis. Eng. Manuf. - Green Technol.* **4** 267–72

Capítulo 2. Materiales y métodos

Capítulo 2. Materiales y métodos

La presente Tesis Doctoral se basa en el desarrollo de materiales compuestos multifuncionales para tecnologías de manufactura aditiva. En este contexto, se han empleado dos tecnologías de impresión 3D: *Direct Write*, adecuada para tintas de elevada viscosidad y *Digital Light processing*, adecuada para tintas de baja viscosidad.

Este capítulo se ha estructurado en función de la tecnología de impresión utilizada, definiendo para cada una de ellas los materiales, el proceso de fabricación y las aplicaciones o estudios realizados. Finalmente, el capítulo concluye con las técnicas de caracterización empleadas para ambas tecnologías.

2.1. Impresión 3D mediante *Direct Write*

2.1.1. Materiales

En cuanto a los circuitos impresos en 3D mediante la tecnología *Direct Write* con aplicación como ADIS, están basados en una resina epoxi dopada con nanopartículas de base carbono sobre un sustrato de laminado de material compuesto.

Más específicamente, el sustrato empleado es un laminado de fibra de vidrio tipo *mat* en matriz de poliéster que se comercializa con el nombre de *Durostone EPC 203* y es suministrado por *Röchling*. Algunas propiedades destacables del mismo son un módulo elástico de 23 GPa, una resistencia a tracción y flexión de 300 y 450 MPa, respectivamente, una conductividad térmica en torno a $0.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ y un espesor en torno a 2 mm.

Con respecto a la tinta conductora de impresión 3D desarrollada, se basa en una resina bicomponente de base epoxi capaz de curar a temperatura ambiente (*EPOLAM 8052* suministrada por *Axon Technologies*). Concretamente, el monómero en cuestión es el bisfenol-F-epiclorhidrina mientras que el agente entrecruzante es el 2,2'-dimetil-4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) [1]. Presenta una viscosidad a 25 °C de 500 - 800 mPa·s y su tiempo de gel a 25 °C ronda los 420 - 500 minutos.

Con el objetivo de dotar al sistema de conductividad eléctrica, permitiendo así explorar la capacidad de calentamiento por efecto Joule o de monitorización de la salud estructural, entre otras aplicaciones, esta

resina es dopada con nanotubos de carbono (CNT) y/o nanoplaquetas de grafeno (GNP). En cuanto a los CNT empleados, *NC7000* suministrados por *Cheaptubes*, se trata de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT), los cuales presentan un diámetro medio y longitud media de 9.5 nm y 1.5 μm , respectivamente. Además, presentan una elevada resistencia a la luz ultravioleta (UV) y una pureza en torno al 90 % en carbono. Por otro lado, las GNP utilizadas, *xGNP M25* suministradas por *XGSciences*, están formadas por apilamientos de aproximadamente 12 planos grafénicos, lo que supone espesores en torno a 6 - 8 nm [2]. Además, presentan un tamaño lateral alrededor de 25 μm y la pureza supera el 99.5 %.

Cabe destacar la importancia de la capacidad de curado a temperatura ambiente de la resina que, junto a la capacidad de imprimir dichos materiales mediante tecnologías 3D puede resultar de gran utilidad para la impresión del circuito durante la fabricación de la estructura en la que se desee instalar (palas de aerogeneradores o alas de aviones) o incluso la impresión del mismo *in situ* durante un proceso de reparación sin necesidad de emplear fuentes de calor externas.

Por otro lado, para el estudio comparativo de la capacidad de calentamiento por efecto Joule entre los circuitos impresos por 3D y recubrimientos, comúnmente empleados para este tipo de aplicaciones, se emplea una resina basada en diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) del fabricante *Sigma Aldrich* con trietilentetramina (TETA) como agente entrecruzante. La viscosidad de esta resina a una temperatura de 25 °C es de 4000 - 6000 mPa·s.

Finalmente, para el desarrollo y caracterización del incremento del número de capas de los ADIS impresos en 3D mediante la tecnología *UV-Direct Write*, se empleó una resina comercial monocomponente de tipo fotocurable, resina *HR (High Resistance)* del fabricante *Iridium High Tech*, dopada con CNT tipo *NC7000* del fabricante *Nanocyl*.

La Tabla 2.1 resume los materiales empleados en función de la aplicación desarrollada.

Tabla 2.1. Materiales empleados en función de la aplicación desarrollada.

Aplicación	Matriz	Refuerzo
Optimización del sistema anti-hielo y deshielo (ADIS)	Epilam 8052	CNT: NC7000 GNP: M25
Capacidad de post-curado autónomo	Epilam 8052	CNT: NC7000 GNP: M25
Monitorización de la salud estructural (SHM) y capacidad de compensación de la temperatura del ADIS en caso de fallo.	Epilam 8052	CNT: NC7000 GNP: M25
Comparativa ADIS impresos en 3D frente a recubrimientos	DGEBA	CNT: NC7000 GNP: M25
Desarrollo y caracterización de ADIS impresos en 3D mediante la tecnología UV-Direct Write	Iridium HR (<i>High Resistance</i>)	CNT: NC7000

2.1.2. Proceso de fabricación

A continuación, se describen las etapas del proceso de fabricación de los nanocomposites. En primer lugar, se procede a la etapa de dispersión de las nanopartículas en la matriz epoxídica. Para ello, se añaden las nanopartículas al monómero y, tras someterlo manualmente a agitación mecánica durante 2 minutos, se lleva a cabo un proceso de calandrado. La calandra, Figura 2.1, consta de tres rodillos adyacentes que giran en sentidos contrarios y a diferentes velocidades entre sí. De este modo, las fuerzas de cizalla aplicadas cuando la mezcla fluye a través de los rodillos logran la dispersión de las nanopartículas. Finalmente, la mezcla se recoge mediante un sistema de cuchillas situado tras el tercer rodillo.

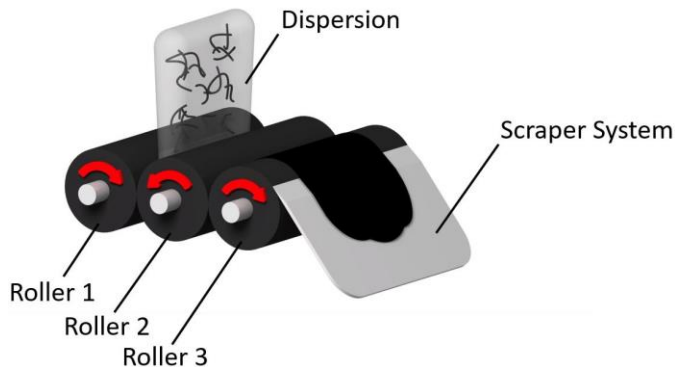


Figura 2.1. Esquema del proceso de calandrado.

Los parámetros del proceso de calandrado, recogidos en Tabla 2.2, fueron optimizados previamente por otros miembros del grupo de investigación [3]. Este método consiste en la realización de siete ciclos de calandra, reduciendo la distancia entre rodillos (*gap*) a cada ciclo.

Tabla 2.2. Parámetros del proceso de calandrado.

Paso	Gap 1 (μm)	Gap 2 (μm)	Número de ciclos
1	120	40	1
2	75	25	1
3	45	15	1
4-7	15	5	4

Parámetro	Rodillo 1	Rodillo 2	Rodillo 3
Velocidad (rpm)	250	750	2250

Una vez finalizada la etapa de dispersión mediante calandrado, se añade el agente entrecruzante correspondiente a la mezcla, con una proporción resina:entrecruzante de 100:38 en peso para la *Epolam 8052* y de 100.0:14.3 en el caso de la DGEBA, y se lleva a cabo un proceso de agitación manual para lograr la homogeneización de la mezcla. En cuanto a la resina fotocurable monocomponente, *Iridium HR (High Resistance)* el fotoiniciador ya se encuentra presente en la mezcla, por lo que no requiere de etapas adicionales al calandrado.

La siguiente etapa del proceso de fabricación es la obtención de los circuitos mediante fabricación aditiva. La impresora 3D empleada en el presente estudio es la *BCN3D Plus* del fabricante *BCN3D*. Esta impresora cuenta con el módulo adicional *Paste Extruder* incorporado, el cual permite la impresión de líquidos viscosos mediante la tecnología de impresión 3D *Direct Write*. Esta técnica consiste en la extrusión de un fluido viscoso a través de una jeringa presurizada, depositando capa a capa el material en la zona deseada hasta completar la geometría tridimensional (Figura 2.2a). Además, la impresora en cuestión está modificada para permitir emplear jeringas desechables en lugar del depósito original (Figura 2.2b). De este modo se logra evitar el deterioro del mismo con el empleo de resinas termoestables.

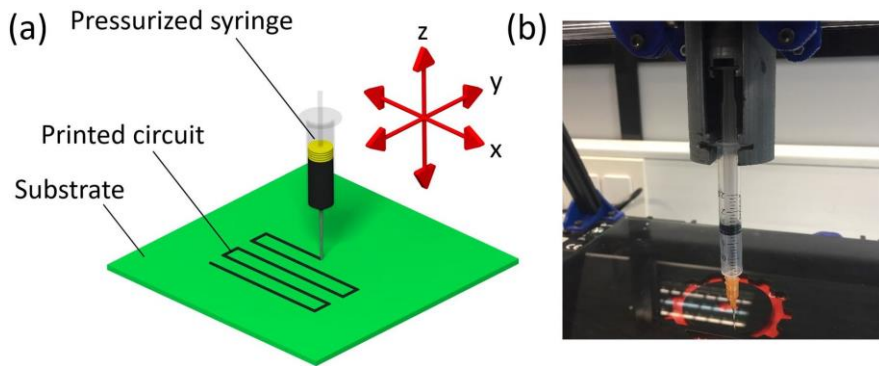


Figura 2.2. (a) esquema del proceso de impresión 3D mediante la técnica *Direct Write*. (b) Detalle de la modificación realizada al módulo *Paste Extruder* de la impresora 3D que permite el uso de jeringas desechables en lugar del depósito original.

Los parámetros de impresión se optimizaron de modo que se obtuviera un flujo continuo y homogéneo de material a través de la boquilla de la impresora (Tabla 2.3). La geometría de los circuitos fue diseñada mediante el programa *Catia V5* e introducida, junto con los parámetros descritos, en el programa *Slic3r* para la generación del archivo de extensión *GCODE* interpretable por la impresora.

Tabla 2.3. Parámetros de impresión.

Parámetro	Valor
Altura de capa (mm)	0.34
Número de vueltas de purga (u)	2
Velocidad de impresión (mm/s)	7
Velocidad de desplazamiento (mm/s)	25
Multiplicador de extrusión	0.6
Diámetro de boquilla (mm)	0.4
Retracción (mm)	0.5

Cada circuito se imprime como una única línea continua, siguiendo la dirección deseada dependiendo de la geometría del circuito. De este modo, se evitan posibles interrupciones en el flujo de material a través de la boquilla de la impresora, lo cual podría provocar distorsiones dimensionales.

Tras imprimir las probetas correspondientes, antes de que la resina haya alcanzado el tiempo de gel, se embeben filamentos de cobre en los circuitos impresos a modo de electrodos. La geometría de los circuitos varía en función de la aplicación perseguida, así como la ubicación de los electrodos de cobre. En los sucesivos apartados del presente capítulo se detallará la geometría empleada para cada una de las aplicaciones propuestas.

2.1.3. Estudios realizados

2.1.3.1. Optimización del sistema anti-hielo y deshielo (ADIS)

Una de las aplicaciones desarrolladas en la realización de esta Tesis Doctoral con circuitos impresos en 3D es su utilización como ADIS activo basado en el calentamiento resistivo. Tal y como se menciona en la introducción, Capítulo 1 de esta memoria, la impresión de estos sistemas en grandes estructuras como palas de aerogeneradores o alas de aviones supondría un enorme ahorro económico. Estos sistemas suelen estar formados por una superposición de varias capas con distintas funcionalidades (Figura 2.3). El elemento calefactor, se encuentra sobre el sustrato y conectado a la fuente de alimentación, seguido de una capa intermedia con elevada conductividad térmica capaz de distribuir homogéneamente el calor generado por la superficie de la estructura. Finalmente, una última capa de naturaleza aislante eléctrica que además actúe de elemento protector frente a agentes externos como, por ejemplo, las condiciones medioambientales. En ocasiones, se emplea una capa de imprimación entre el sustrato y el elemento calefactor para prevenir posibles daños causados por la temperatura o para incrementar la adhesión entre ambas capas.

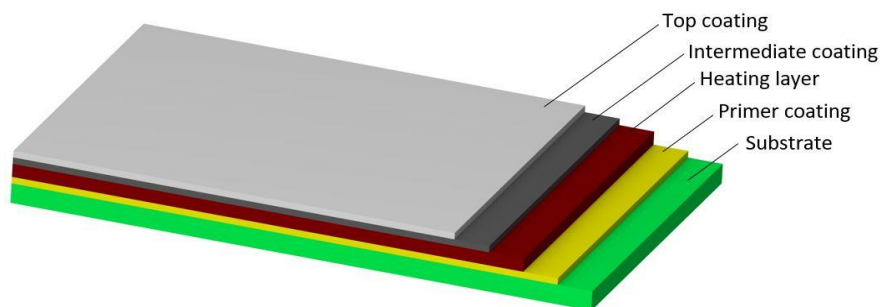


Figura 2.3. Esquema de la superposición de capas típica de un ADIS activo basado en el calentamiento de una resistencia.

En la presente memoria se optimiza únicamente la capa correspondiente al elemento calefactor del ADIS. Más concretamente, se ha optimizado la capacidad de calentamiento mediante efecto Joule que presentan los circuitos de una única capa impresos por 3D mediante la tecnología *Direct Write* dopados con nanopartículas de la familia del carbono (en este caso CNT y GNP) con el objetivo de emplear dichos materiales como elemento calefactor del ADIS. La adición conjunta de CNT y GNP posibilita alcanzar efectos sinérgicos en ciertas propiedades como la conductividad eléctrica y térmica, las propiedades mecánicas o la capacidad de auto-reparación [4-6].

Para optimizar el comportamiento como ADIS, se lleva a cabo un diseño de experimentos (DOE) mediante el método de Taguchi, cuyo objetivo se centra en la optimización dos aspectos fundamentales que determinarán el rendimiento final de los circuitos. En primer lugar, optimizar la capacidad de calentamiento del sistema, entendiendo como tal alcanzar una mayor temperatura en el menor tiempo posible, ya que esto supondría acelerar el deshielo o ser capaz de evitar la formación de hielo con menores voltajes aplicados. El segundo objetivo fundamental del DOE es optimizar la homogeneidad de los circuitos impresos y la reproducibilidad del proceso de fabricación. En función de la naturaleza y contenido en nanopartículas se producen variaciones en el flujo de tinta conductora a medida que se van depositando los cordones impresos del circuito. Estas variaciones pueden provocar un calentamiento heterogéneo del sistema y, por tanto, empeorar el comportamiento como ADIS.

Los factores del DOE estudiados son: el contenido en peso de CNT y GNP, el voltaje aplicado al sistema y la geometría del circuito, proponiendo dos alternativas: una basada en líneas paralelas (*Parallel lines*, P) y otra basada en rombos (*Diamond-Like*, D) las cuales se muestran en la Figura 2.4a. Los circuitos equivalentes, teniendo en cuenta el posicionamiento de los electrodos, se muestran en la Figura 2.4b.

Es importante mencionar que estos no son los únicos factores que afectan a la capacidad de calentamiento por efecto Joule. Otros factores relevantes son la longitud del nanorrefuerzo, su relación de forma o el estado de la dispersión, entre otros. En este sentido, una adecuada dispersión de nanopartículas en la matriz polimérica, combinado con el uso de nanopartículas con elevadas relaciones de forma, mejoraría el

calentamiento alcanzado por efecto Joule, ya que ambas propiedades inducirían un aumento en la conductividad eléctrica del composite [7]. De acuerdo con la ley de Ohm (2.1), la intensidad (I) aumenta para un mismo voltaje (V) cuando la resistencia eléctrica (R) disminuye y, de acuerdo con la ley de Joule (2.2), el calor generado durante el calentamiento mediante efecto Joule (Q) es directamente proporcional al cuadrado de la intensidad, a la resistencia y al tiempo de aplicación de corriente eléctrica (t).

$$V = I \cdot R \tag{2.1}$$

$$Q = I^2 \cdot R \cdot t \tag{2.2}$$

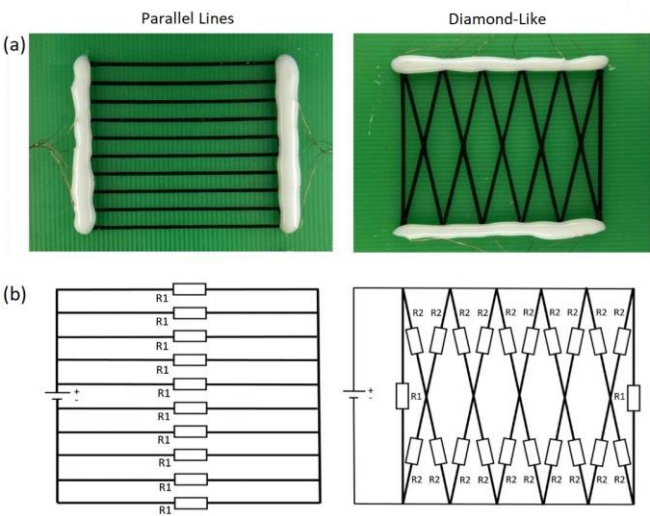


Figura 2.4. (a) Geometría de los circuitos: líneas paralelas (izq.) y tipo rómbica (dcha.). (b) Circuitos equivalentes correspondientes a los circuitos con geometría tipo líneas paralelas (izq.) y tipo rómbica (dcha.).

Los distintos niveles establecidos para cada factor del DOE se muestran en la Tabla 2.4 a continuación.

Tabla 2.4. Factores y niveles del DOE.

CNT (% en peso)	GNP (% en peso)	Voltaje (V)	Geometría
0.5	0.0	700	Parallel Lines (P)
1.0	1.0	1000	Diamond-Like (L)
1.5	2.0	-	-
2.0	3.0	-	-

La selección de los límites inferiores establecidos para cada factor se fundamenta en lograr un aumento apreciable de la temperatura alcanzada por efecto Joule. Por otro lado, la selección de los límites superiores se establece debido a cuestiones técnicas. En primer lugar, la fuente de alimentación empleada para este estudio (2410 *SourceMeter* del fabricante *Keithley*) permite aplicar un máximo de 1000 V. Además, la impresora 3D empleada no es capaz de ejercer la presión necesaria para extruir las tintas con contenidos superiores a los límites establecidos debido a la elevada viscosidad de estas mezclas.

Se trata, por tanto, de un DOE mixto de 2 factores con 4 niveles y 2 factores con 2 niveles, lo cual supone la realización de un total de 16 experimentos (Tabla 2.5). De este modo se logra reducir en un 75 % el número total de experimentos con respecto a no haber realizado el DOE.

Tabla 2.5. Experimentos obtenidos a partir del DOE.

Probeta	CNT (% en peso)	GNP (% en peso)	Voltaje (V)	Geometría
T1	0.5	0.0	700	P
T2	0.5	1.0	700	P
T3	0.5	2.0	1000	D
T4	0.5	3.0	1000	D
T5	1.0	0.0	700	D
T6	1.0	1.0	700	D
T7	1.0	2.0	1000	P
T8	1.0	3.0	1000	P
T9	1.5	0.0	1000	D
T10	1.5	1.0	1000	D
T11	1.5	2.0	700	P
T12	1.5	3.0	700	P
T13	2.0	0.0	1000	P
T14	2.0	1.0	1000	P
T15	2.0	2.0	700	D
T16	2.0	3.0	700	D

Tras analizar la influencia de los distintos factores y niveles sobre la capacidad de calentamiento por efecto Joule y la homogeneidad y reproducibilidad obtenida en los circuitos impresos mediante las gráficas

de efectos principales que ofrece el método de Taguchi, se determinan los parámetros de optimización del ADIS.

Finalmente, para el circuito fabricado con los parámetros óptimos obtenidos del DOE, se analiza la capacidad de calentamiento por efecto Joule, la reproducibilidad en el calentamiento mediante ensayos cíclicos y la capacidad de eliminar una capa de hielo de 2.65 mm de espesor. Además, se estudia la conductividad eléctrica del circuito, así como la morfología de los cordones impresos y la distribución del nanorrefuerzo.

Las técnicas de caracterización empleadas para este estudio y el propósito de las mismas se resumen en la Tabla 2.6. Los detalles específicos de cada técnica de caracterización pueden encontrarse en el apartado 2.3. Caracterización de la presente memoria.

Tabla 2.6. Técnicas de caracterización y propósito de las mismas para el desarrollo de la aplicación de los circuitos impresos en 3D como ADIS.

Propósito	Técnica de caracterización	Apartado
Optimización de la capacidad de calentamiento por efecto Joule	Caracterización termoeléctrica	2.3.3.1.
Optimización de la homogeneidad y reproducibilidad en el proceso de fabricación de los circuitos	Perfilometría óptica 3D	2.3.1.2.
Caracterización morfológica del circuito optimizado	Perfilometría óptica 3D; FEG-SEM	2.3.1.2.; 2.3.1.3.
Caracterización de la conductividad eléctrica del circuito optimizado	Caracterización eléctrica	2.3.2.
Caracterización de la capacidad de calentamiento por efecto Joule del circuito optimizado	Caracterización termoeléctrica	2.3.3.1.
Caracterización de la reproducibilidad del calentamiento por efecto Joule del circuito optimizado (ensayos cíclicos)	Caracterización termoeléctrica	2.3.3.2.
Caracterización de la capacidad de deshielo del circuito optimizado	Ensayo de deshielo	2.3.3.5.

2.1.3.2. Capacidad de post-curado autónomo

Una vez optimizada la capacidad anti-hielo y deshielo de los circuitos impresos en 3D mediante la tecnología *Direct Write*, se plantea estudiar la capacidad de post-curado autónomo de los mismos. Esto consiste en realizar tratamientos térmicos de post-curado en el propio material compuesto que compone el circuito, aprovechando su capacidad de auto-calentamiento por efecto Joule. De este modo, sería posible realizar el curado del circuito tanto durante el proceso de fabricación de la estructura como *in situ*, evitando así la necesidad de emplear fuentes de calor externas como estufas o mantas eléctricas, cuya eficiencia es más limitada. Para ello, se compara el grado de curado obtenido para los circuitos impresos con la concentración óptima de nanopartículas resultante del DOE en función del tratamiento térmico recibido: 24 horas a temperatura ambiente sin post-curado, 24 horas a temperatura ambiente seguido de un post-curado a 90 °C durante 1 hora en estufa convencional o 24 horas a temperatura ambiente seguido de un post-curado a 90 °C durante 1 hora mediante efecto Joule.

Las técnicas de caracterización empleadas para este estudio y el propósito de las mismas se resumen en la Tabla 2.7. Los detalles específicos de cada técnica de caracterización pueden encontrarse en el apartado 2.3. Caracterización de la presente memoria.

Tabla 2.7. Técnicas de caracterización y propósito de las mismas para el estudio de la capacidad de post-curado autónomo de los circuitos impresos.

Propósito	Técnica de caracterización	Apartado
Control de la temperatura del tratamiento de post-curado mediante efecto Joule	Caracterización termoeléctrica	2.3.3.3.
Evaluación del grado de curado obtenido en los circuitos con tratamiento térmico de post-curado por efecto Joule y comparación con el grado de curado obtenido para las probetas con tratamiento en estufa convencional y sin tratar	DSC	2.3.4.

2.1.3.3. Monitorización de la salud estructural (SHM) y capacidad de compensación de la temperatura del ADIS en caso de fallo.

Finalmente, la última aplicación planteada para los circuitos impresos por 3D es el empleo de los mismos como sensores de deformación y/o daño tanto de la estructura sobre la cual se imprimen como del propio circuito que compone el elemento calefactor del ADIS. De este modo, el sistema, además de ser capaz de monitorizar la deformación de la estructura, es capaz de detectar y cuantificar tanto la deformación como el daño producido en el ADIS. En este contexto, si se detecta la aparición de daño en el ADIS, el sistema puede elevar el voltaje aplicado al circuito en función del daño para compensar la temperatura del mismo, de modo que la temperatura media del sistema se mantenga constante. En el caso de que el sistema no pueda compensar la temperatura media elevando el voltaje debido a la excesiva extensión del daño, el sistema se apagará automáticamente para evitar la acreción asimétrica de hielo a lo largo de la estructura. Este hecho es de especial relevancia, ya que una de las mayores desventajas que existen actualmente en la industria con respecto a la implementación de este tipo de ADIS en grandes estructuras es que el sistema falle parcialmente, lo cual supondría la acreción asimétrica de hielo en la estructura. Esto, modificaría severamente el perfil aerodinámico, pudiendo ocasionar graves daños en la estructura, siendo estos daños incluso de mayor gravedad que los provocados por una formación simétrica de hielo a lo largo de toda la estructura.

Con el objetivo de simplificar la geometría de los circuitos para los estudios de la capacidad de post-curado autónomo y de sensorización de deformación y/o daño, se opta por la impresión en 3D de circuitos compuestos por 4 líneas paralelas (Figura 2.5a), manteniendo los parámetros de impresión y empleando la concentración de nanorrefuerzo optimizada en el DOE. Los 4 cordones impresos se conectan en paralelo, siguiendo el esquema de la Figura 2.5b.

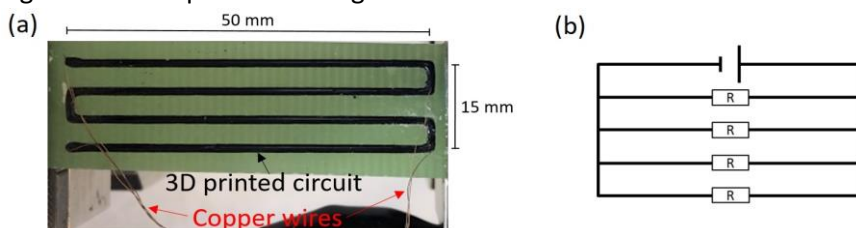


Figura 2.5. (a) Ejemplo de circuito impreso en 3D con 4 líneas paralelas. (b) Circuito equivalente.

Las técnicas de caracterización empleadas para el desarrollo de esta aplicación y el propósito de las mismas se resumen en la Tabla 2.8. Los detalles específicos de cada técnica de caracterización pueden encontrarse en el apartado 2.3. Caracterización de la presente memoria.

Tabla 2.8. Técnicas de caracterización y propósito de las mismas para el estudio de la capacidad de monitorización de la salud estructural y capacidad de compensación de la temperatura en caso de fallo del ADIS.

Propósito	Técnica de caracterización	Apartado
Caracterización de la sensibilidad a la deformación y caracterización de la resistencia eléctrica normalizada en función del daño producido en los cordones impresos	Caracterización electromecánica	2.3.7.
Evaluación del voltaje necesario para mantener constante la temperatura media del circuito en función del número de cordones impresos fracturados	Caracterización termoeléctrica	2.3.3.4.

2.1.3.4. Comparativa ADIS impresos en 3D frente a recubrimientos.

El presente estudio se centra en comparar el comportamiento como ADIS de los circuitos impresos por 3D mediante la tecnología *Direct Write* frente a recubrimientos basados en el mismo tipo de materiales, más ampliamente estudiados y utilizados para el propósito buscado. Para ello, se opta por estudiar la capacidad de calentamiento por efecto Joule en probetas con la misma superficie ($5 \times 5 \text{ cm}^2$). Por tanto, la geometría y configuración de electrodos seleccionada para los circuitos impresos por 3D se corresponde con la geometría tipo *Diamond-Like* mostrada en la Figura 2.4. En cuanto a los recubrimientos, estos son aplicados directamente sobre el sustrato con un equipo *ZAA 2300 Automatic Film Applicator* fabricado por *Zehntner*. El espesor de recubrimiento que ofrece el aplicador seleccionado es de $200 \text{ }\mu\text{m}$ y la velocidad de aplicación es de 10 mm/s . Una vez aplicado el recubrimiento, se retira el material sobrante con la ayuda de una espátula, dejando un cuadrado de $5 \times 5 \text{ cm}^2$. Finalmente, tras 24 horas de curado a temperatura ambiente se posicionan los alambres de cobre a modo de electrodos en dos extremos

opuestos del recubrimiento con la ayuda de pintura conductora de plata para deducir la resistencia de contacto entre electrodos y probeta.

Los tipos de probeta y contenidos en CNT y GNP empleados en este estudio se recogen en la Tabla 2.9 a continuación.

La concentración total de nanopartículas empleada en este caso es menor que la empleada con la resina *Epolam 8052* debido a la elevada viscosidad de la DGEBA (4000 - 6000 mPa·s frente a los 500 - 800 mPa·s de la *Epolam 8052*). La elevada viscosidad de la mezcla, para contenidos en nanopartículas superiores a los empleados en el presente estudio, excede el límite del equipo de impresión.

Tabla 2.9. Contenido en nanopartículas para cada probeta.

Tipo de probeta	CNT (% en peso)	GNP (% en peso)
Recubrimiento	0.5	0.0
	0.5	0.5
	1.0	0.0
	1.0	0.5
Circuito impreso en 3D	0.5	0.0
	0.5	0.5
	1.0	0.0
	1.0	0.5

Un esquema del proceso de recubrimiento, así como una imagen de una probeta resultante de dicho proceso se muestran en la Figura 2.6a y Figura 2.6b, respectivamente.

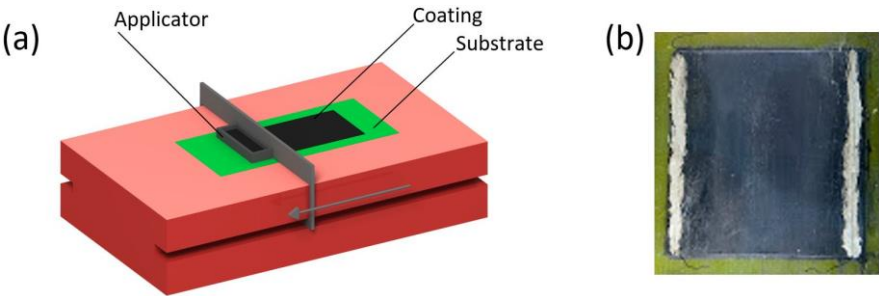


Figura 2.6. (a) Esquema del proceso de recubrimiento. (b) imagen del recubrimiento con la concentración 1.0 % en peso de CNT, la geometría de 5 x 5 cm² y los electrodos incorporados.

Las técnicas de caracterización empleadas para este estudio y el propósito de las mismas se resumen en la Tabla 2.10. Los detalles específicos de cada técnica de caracterización pueden encontrarse en el apartado 2.3. Caracterización de la presente memoria.

Tabla 2.10. Técnicas de caracterización y propósito de las mismas para el estudio comparativo entre circuitos impresos por 3D mediante la tecnología *Direct Write* y recubrimientos con aplicación como ADIS.

Propósito	Técnica de caracterización	Apartado
Estudio morfológico	Microscopía óptica	2.3.1.1.
Caracterización de la conductividad eléctrica	Caracterización eléctrica	2.3.2.
Caracterización de la capacidad de calentamiento mediante efecto Joule	Caracterización termoeléctrica	2.3.3.1.
Caracterización de la capacidad de deshielo	Ensayo de deshielo	2.3.3.5.

2.1.3.5. Desarrollo y caracterización de ADIS impresos en 3D mediante la tecnología UV-Direct Write

Debido al elevado tiempo de gel a temperatura ambiente de los sistemas de curado térmico empleados (*EPOLAM 8052* y *DGEBA-TETA*), superior a 7 horas, el crecimiento en capas de los circuitos desarrollados carece de sentido. Para solventar dicho problema se opta por modificar la impresora para incorporar un cabezal de luz UV de modo que permita trabajar con resinas fotocurables, siendo el tiempo de gel de éstas mucho menor (segundos).

Se plantean 2 diseños alternativos para la adaptación del cabezal de luz UV a la impresora 3D. El primer diseño, Figura 2.7a, focaliza el haz de luz UV directamente sobre la boquilla de extrusión de modo que el curado del circuito se produce inmediatamente después de ser depositado sobre el sustrato. En cambio, el segundo diseño, Figura 2.7b, focaliza el haz perpendicularmente al sustrato en una zona alejada de la boquilla de extrusión. En este caso, el curado del circuito requiere 2 etapas diferenciadas: una primera etapa de deposición del material que compone el circuito con la luz UV apagada y una segunda etapa en la cual el cabezal

de impresión se desplaza de modo que el cabezal de luz UV realice el mismo recorrido del circuito, esta vez con la luz UV activada.

Ambas piezas fueron diseñadas mediante el programa *CATIA V5* y fabricadas mediante la tecnología de impresión 3D FDM con una impresora *BQ Witbox* empleando PLA como material. Los planos con las dimensiones correspondientes pueden encontrarse en el Anexo I de esta memoria.

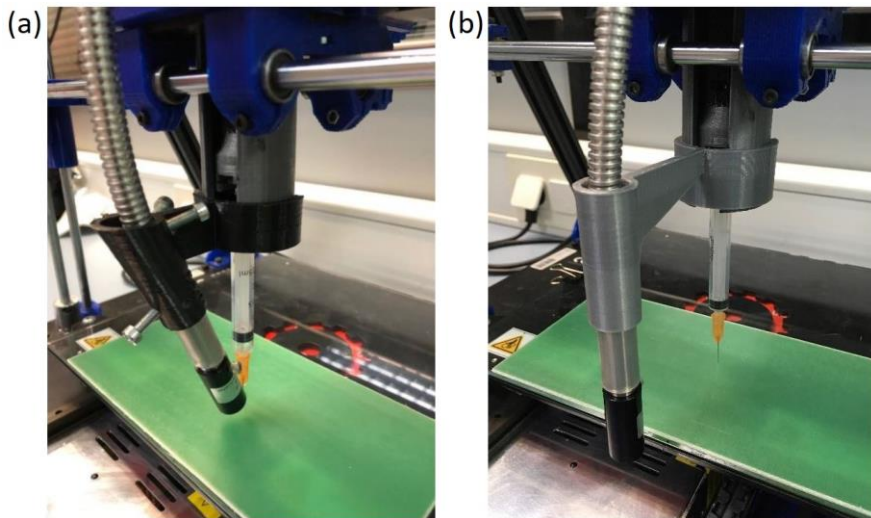


Figura 2.7. Diseños alternativos para la instalación del cabezal de luz UV en la impresora *Direct Write*. (a) diseño para impresión en 1 etapa y (b) diseño para impresión en 2 etapas.

La lámpara UV empleada, *Hamamatsu LC8*, emite en un rango de longitudes de onda comprendido entre 240 y 400 nm. Los parámetros empleados para realizar el curado son una intensidad del 100 % y una distancia entre el cabezal de luz UV y el sustrato de en torno a 10 mm. Estas condiciones, según las indicaciones del fabricante, ofrecen la mayor intensidad posible, reduciendo así el tiempo de curado y, por tanto, el tiempo de procesado.

Es importante destacar la elevada sensibilidad de la irradiancia del haz de luz UV empleada en función del posicionamiento del cabezal. La Figura 2.8a y la Figura 2.8b muestran la irradiancia relativa en función de la altura y distancia horizontal con respecto al centro del haz de la guía de fibra óptica (*A10014-50-0110*) acoplada a la lámpara y con la lente condensadora (*E5147-03*) empleada. Es posible apreciar una disminución

en la irradiancia superior al 70 % cuando la altura entre el sustrato y el cabezal UV aumenta de 10 a 20 mm y, a su vez, cómo una desviación horizontal del haz con respecto al punto que se desee curar de tan solo 2 mm provocaría una disminución del 50 % de la irradiancia en dicho punto.

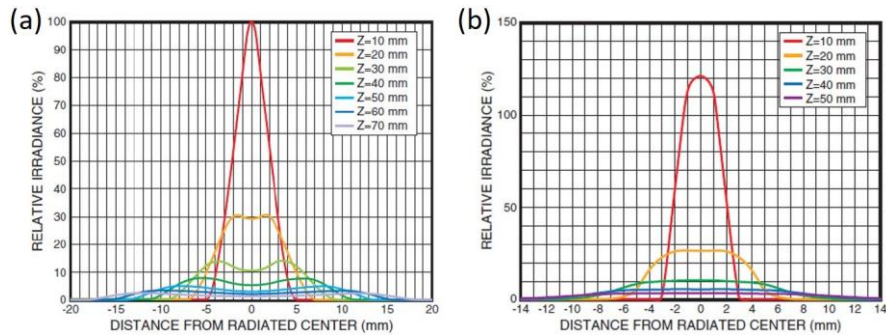


Figura 2.8. Intensidad relativa en función de la altura y distancia horizontal con respecto al centro del haz de (a) la guía de fibra óptica (A10014-50-0110) acoplada a la lámpara y (b) con la lente condensadora (E5147-03) empleada.

Al tratarse de una tecnología de impresión distinta al *Direct Write* convencional, ya que emplea luz UV para producir el curado del material depositado, requiere del empleo de resinas fotocurables. Para caracterizar la influencia del número de capas en el comportamiento como ADIS, se emplea la geometría y configuración de electrodos del circuito simplificado, tipo 4 líneas paralelas (Figura 2.5), y se imprimen circuitos desde 1 a 4 capas con una concentración de CNT del 0.5 % en peso.

Los parámetros estudiados en este caso fueron la temperatura media, la temperatura máxima y la conductividad eléctrica alcanzada en función del número de capas impresas. Además, se estudia el efecto de la intercara entre capas impresas en la conductividad eléctrica. Por otro lado, se realiza un estudio morfológico de los cordones impresos comparando las secciones transversales de los circuitos impresos con las dos alternativas de diseño de la guía del cabezal de luz UV anteriormente mencionadas.

Las técnicas de caracterización empleadas para este estudio y el propósito de las mismas se resumen en la Tabla 2.11. Los detalles específicos de cada técnica de caracterización pueden encontrarse en el apartado 2.3. Caracterización de la presente memoria.

Tabla 2.11. Técnicas de caracterización y propósito de las mismas para el desarrollo y caracterización de ADIS impresos en 3D mediante la tecnología UV - *Direct Write*.

Propósito	Técnica de caracterización	Apartado
Estudio morfológico de los circuitos impresos en función del diseño de la guía del cabezal de luz UV	Microscopía óptica	2.3.1.1.
Caracterización de la conductividad eléctrica en función del número de capas impresas	Caracterización eléctrica	2.3.2.
Caracterización del efecto de la intercara entre capas en la conductividad eléctrica	Caracterización eléctrica	2.3.2.
Caracterización de la temperatura alcanzada por efecto Joule en función del número de capas impresas	Caracterización termoelectrónica	2.3.3.1.

2.2. Impresión 3D mediante *Digital Light Processing*

La reducida precisión del equipo de impresión 3D mediante la tecnología *Direct Write* empleado durante la realización de esta Tesis Doctoral limita enormemente la fabricación de piezas de geometría compleja y, por tanto, la variedad de posibles aplicaciones. En este contexto, habiendo alcanzado prácticamente los límites de desarrollo de la impresión 3D mediante *Direct Write* para las aplicaciones planteadas, se opta por cambiar la tecnología de impresión 3D por la tecnología *Digital Light Processing* (DLP). Esta técnica ofrece una gran precisión dimensional, muy superior a la ofrecida por la técnica *Direct Write*, permitiendo así el desarrollo y caracterización de los materiales desarrollados mediante probetas normalizadas además de permitir el desarrollo de aplicaciones de especial interés como la memoria de forma.

2.2.1. Materiales

Los nanocompuestos impresos por DLP se basan en una resina comercial para impresión 3D mediante estereolitografía dopada con CNT para proporcionar caminos eléctricamente conductores a través del material.

La matriz, *High Temp Resin* (HT) del fabricante *Formlabs*, es una resina fotocurable basada en acrilatos, la cual fue diseñada para aplicaciones a alta temperatura, ya que presenta una temperatura de deflexión de 298 °C bajo una tensión de 0.45 MPa. Presenta una baja viscosidad, 600 mPa·s a 25 °C, un elevado módulo elástico (3.6 GPa) y una resistencia a rotura en torno a 50 MPa. Al tratarse de una formulación comercial patentada, el fabricante indica únicamente que se compone de monómeros acrilados (60 - 90 %), oligómeros metacrilados (5 - 40 %) y fotoiniciador(es) (< 1 %).

Se emplean tres tipos diferentes de CNT con el objetivo de comparar el efecto de su morfología en las propiedades electromecánicas y electrotérmicas de los nanocomposites impresos. En primer lugar, nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) suministrados por *Cheaptubes*, los cuales presentan una longitud media de 10 a 30 μm y un diámetro medio de 1 - 2 nm. Además, están funcionalizados con un 3.96 % en peso de grupos hidroxilo (OH^-) y contienen menos del 1.5 % en peso en impurezas. En segundo lugar, los *HDPlas Single-Wall/Double-Wall Carbon Nanotubes*, suministrados a su vez por *Cheaptubes*, presentan longitudes medias de 3 a 30 μm y diámetros medios de 1 - 2 nm. La pureza en este caso supera el 99 % en peso y no presenta funcionalización. Por último, nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) con la denominación comercial *NC7000* suministrados por *Nanocyl*. Estos presentan longitudes y diámetros medios de 1.5 μm y 9.5 nm, respectivamente. Además, presentan una pureza en carbono del 90 % y una elevada resistencia a la luz ultravioleta. La Tabla 2.12 resume las propiedades y características básicas de los tres tipos de nanotubos empleados en la realización de la presente Tesis Doctoral.

Tabla 2.12. Características de los CNT empleados.

Nombre comercial	Single-Wall/Carbon Nanotubes-OH	HDPlas Single-Wall/Double Wall Carbon Nanotubes	NC7000
	SWCNT	DWCNT	MWCNT
Nombre en este estudio	SWCNT	DWCNT	MWCNT
Longitud media (μm)	10 – 30	3 – 30	1.5
Diámetro medio (nm)	1 – 2	1 – 2	9.5
Relación de forma aprox.	13000	11000	150
Funcionalización (% en peso)	3.96 (OH^-)	-	-
Pureza (%)	98.5	99	90

Para desarrollar la aplicación de memoria de forma, se emplea una mezcla de resinas comerciales: la anteriormente mencionada resina HT, con un comportamiento rígido y frágil (módulo elástico de 3.6 GPa y elongación a rotura del 2 % según el fabricante) y otra resina, *Elastic Resin* (ER), suministrada por el mismo fabricante (*Formlabs*), la cual presenta una mayor capacidad de deformación (elongación a rotura del 160 % según el fabricante). Algunas de las propiedades características que presenta esta resina son una viscosidad a 40 °C de 1650 mPa·s y una resistencia a rotura en torno a 3 MPa. A su vez, la resina ER es comercial, por lo que la información de la que se dispone relativa a su composición es aún más limitada ya que no incluyen información del contenido en peso de cada componente ni su composición exacta. Esta resina se compone de nuevo de monómeros acrilados, oligómeros metacrilados y fotoiniciador(es).

El objetivo de mezclar ambas resinas es obtener un material que permita alcanzar mayores deformaciones y, por tanto, un mayor efecto de memoria de forma. Además, es comúnmente conocido que las resinas de comportamiento elástico presentan generalmente una menor temperatura de transición vítrea (T_g) a las de comportamiento rígido. De este modo, la temperatura de transformación (T_{trans}) a la cual se produce la fijación o la recuperación de forma disminuiría, lo cual sería de especial relevancia para reducir el voltaje aplicado al desarrollar la aplicación de memoria de forma activada por efecto Joule.

En cuanto al nanorrefuerzo empleado, se trata de los MWCNT NC7000 añadidos en un 0.1 % en peso a la matriz, ya que mostraron un excelente comportamiento en cuanto a auto-calentamiento se refiere durante el estudio del efecto de la geometría de los CNT en la capacidad de SHM y calentamiento por efecto Joule.

La Tabla 2.13 resume los materiales empleados en función de la aplicación desarrollada.

Tabla 2.13. Materiales empleados en función de la aplicación desarrollada.

Aplicación	Matriz	Refuerzo
Efecto de la geometría de los CNT en la capacidad de SHM y calentamiento por efecto Joule	High Temp Resin (HT)	Single-Wall/Carbon Nanotubes-OH; HDPLas Single-Wall/Double-Wall Carbon Nanotubes; NC7000
Memoria de forma	High Temp Resin (HT); Elastic Resin (ER)	NC7000

2.2.2. Proceso de fabricación

En cuanto a la preparación previa al proceso de impresión, se realiza un proceso de dispersión de las nanopartículas en la matriz mediante calandrado, siguiendo el mismo proceso descrito anteriormente en el apartado 2.1.2. de esta memoria.

A continuación, se vierte la mezcla en la cuba de la impresora 3D empleada, *B9Creator* del fabricante *B9Creations*, para dar comienzo al proceso de impresión. Esta impresora se basa en la tecnología DLP, la cual consiste en proyectar un haz de luz UV con imágenes de secciones transversales de la pieza que se requiera fabricar, capa a capa, hasta completar la geometría tridimensional deseada. El fotoiniciador presente en la resina absorbe la radiación UV, de modo que activa la reacción de curado. La impresora utilizada presenta una resolución de 30 μm en el plano de construcción y de 5 μm en la dirección perpendicular a este. Con esta configuración de resolución, la máxima que ofrece el equipo, el área máxima de impresión resultante es de 60 x 30 mm² aproximadamente.

Previamente al proceso de impresión 3D, se diseñan las piezas a fabricar mediante el programa *Catia V5* y se exportan en archivos independientes de extensión *STL*. A continuación, se introducen dichas piezas en el programa de laminación empleado, de nombre análogo al del equipo de impresión, y se establecen los parámetros del proceso, como el tiempo de exposición a la luz UV o la altura de capa (5.12 s y 30 μm , respectivamente, para todos los estudios realizados con esta impresora).

La secuencia de procesamiento seguida por la impresora 3D utilizada, se encuentra representada en la Figura 2.9. En primer lugar, la plataforma de construcción desciende con respecto al recubrimiento antiadherente, localizado en la parte inferior la cuba, hasta situarse a una distancia igual a la altura de capa establecida. A continuación, el proyector situado en la parte inferior de la cuba emite la imagen 2D correspondiente a la primera capa de la pieza que se desee obtener, curando la resina situada entre la cuba y la plataforma de construcción. Tras esto, la cuba se desplaza horizontalmente y la plataforma de construcción verticalmente para liberar la presión de vacío generada entre ambas partes, además de lograr separar la capa de material recién impresa del recubrimiento antiadherente, quedando ésta firmemente adherida a la plataforma de construcción. La impresora cuenta con un sistema de barrido (*sweeper*) que trata de eliminar los posibles restos de resina curada que puedan haber quedado adheridos a la cuba. Finalmente, la cuba vuelve a su posición original y la plataforma de construcción se posiciona a una altura de 30 μm con respecto a la altura de la misma en la etapa de impresión de la capa anterior. A su vez, la resina fluye hasta llenar la cavidad existente entre la plataforma de construcción y la cuba, donde daría comienzo un nuevo ciclo de curado.

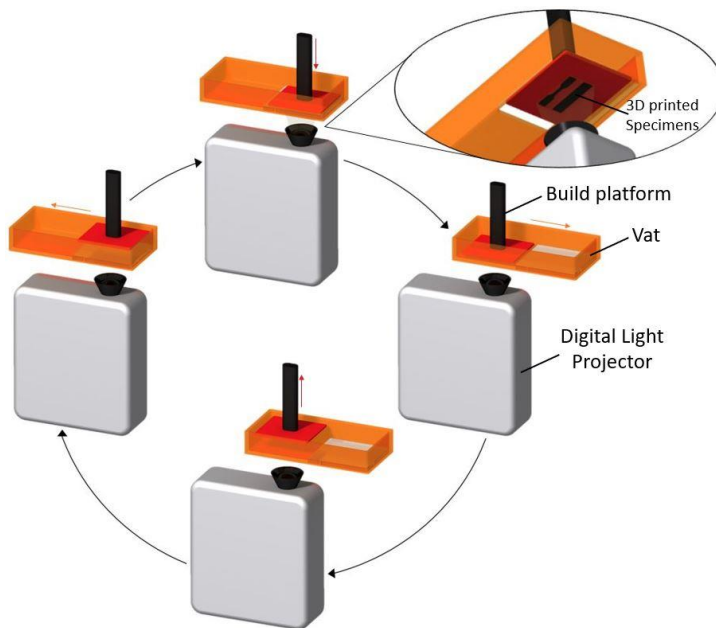


Figura 2.9. Esquema del proceso de fabricación mediante impresión 3D por DLP.

Tras la finalización del proceso de impresión al completar la geometría tridimensional de la pieza, se procede a retirarla de la plataforma de construcción con la ayuda de una espátula. A continuación, se eliminan los restos de resina sin curar mediante inmersión de la pieza fabricada en etanol.

La pieza obtenida en este punto aun no presenta las propiedades mecánicas máximas, sino que se encuentra en un estado denominado en verde. En este contexto, la optimización de las propiedades mecánicas de dichas piezas requiere la realización de etapas de post-curado. Las dos etapas de post-curado empleadas en la realización de la presente Tesis Doctoral son un post-curado UV y un post-curado térmico. El primer tipo de post-curado, UV, se lleva a cabo durante 30 minutos en un horno UV específico para este propósito, modelo *B9A-LCB-020* del fabricante *B9Creations*. Este horno cuenta con un sistema de espejos y una base giratoria que distribuye uniformemente la luz UV por la superficie de la pieza. Por otro lado, el post-curado térmico, se realiza en una estufa convencional, *Carbolite Gero PN30*, a 200 °C durante 1 hora.

Algunos ejemplos de piezas impresas durante la realización de la presente Tesis Doctoral de geometría compleja, con un contenido de MWCNT de 0.1 % en peso se muestran en la Figura 2.10.



Figura 2.10. Ejemplos de piezas impresas mediante DLP de geometría compleja dopadas con 0.1 % en peso de MWCNT.

2.2.3. Estudios realizados

2.2.3.1. Efecto de la geometría de los CNT en la capacidad de SHM y calentamiento por efecto Joule

El presente estudio trata de evaluar el efecto de tres tipos de CNT con distinta morfología (SWCNT, DWCNT, MWCNT) en la capacidad de SHM y calentamiento por efecto Joule.

Es ampliamente conocido que la morfología de los CNT afecta al comportamiento electromecánico del nanocomposite ya que, al presentar diferentes relaciones de forma, la red conductora formada por CNT se ve afectada y, por tanto, el mecanismo conductor predominante podría variar [8]. En este contexto, el mecanismo conductor por efecto túnel presenta una mayor sensibilidad a la deformación que los mecanismos de conducción intrínseco y por contacto entre nanotubos adyacentes. Por tanto, para maximizar la sensibilidad a la deformación o el daño causado en el nanocomposite, es importante alcanzar un buen grado de dispersión de nanopartículas conductoras en la matriz polimérica, así como añadir bajos contenidos de nanorrefuerzo (inmediatamente por encima del umbral de percolación eléctrica) [8]. Por otro lado, los parámetros relativos a la red conductora formada por las nanopartículas mencionados anteriormente tienen a su vez relación directa con la capacidad de calentamiento por efecto Joule. En este sentido, para los materiales compuestos de matriz polimérica dopados con nanopartículas de la familia del carbono, un aumento en la conductividad eléctrica de los mismos generalmente está asociada a una mayor capacidad de calentamiento por efecto Joule [7].

Los tipos y características básicas de los CNT empleados en el presente estudio se encuentran recogidos en la Tabla 2.12. Por otro lado, los contenidos en CNT estudiados varían entre 0.000 y 0.150 % en peso. El límite superior se establece debido al apantallamiento de la luz UV por parte de los CNT. Estos son de color negro, por lo que absorben la radiación UV proveniente del proyector de la impresora 3D, evitando así la absorción de radiación UV por parte del fotoiniciador presente en la resina y alcanzando por tanto un menor grado de curado. Un excesivo contenido en CNT (por encima de 0.150 % en peso en nuestro caso, aproximadamente) podría incluso impedir el curado de la resina capa a capa. Este efecto ha sido estudiado por otros autores, y puede tratar de reducirse incrementando el tiempo de exposición por cada capa, incrementando la intensidad de la fuente de luz UV, añadiendo mayores concentraciones de fotoiniciador, reduciendo el espesor de capa u optimizando las etapas de post-curado [9-11].

En cuanto a los parámetros de impresión, el tiempo de exposición a la luz UV por cada capa se fija en 5.12 segundos para evitar efectos de sub- o sobreexposición, mientras que la altura de capa se establece en 30 μm .

Las técnicas de caracterización empleadas para este estudio y el propósito de las mismas se resumen en la Tabla 2.14. Los detalles específicos de cada técnica de caracterización pueden encontrarse en el apartado 2.3. Caracterización de la presente memoria.

Tabla 2.14. Técnicas de caracterización y propósito de las mismas para el estudio del efecto de la geometría de los CNT en la capacidad de SHM y calentamiento por efecto Joule.

Propósito	Técnica de caracterización	Apartado
Análisis del grado de dispersión alcanzado y la estabilidad del mismo en función del tipo y contenido de CNT	TOM	2.3.1.1.
Caracterización morfológica	FEGSEM	2.3.1.3.
Caracterización del grado de curado	DSC	2.3.4.
Caracterización de la conductividad eléctrica	Caracterización eléctrica	2.3.2.
Caracterización de la capacidad de calentamiento por efecto Joule	Caracterización termoeléctrica	2.3.3.1.
Caracterización de las propiedades mecánicas (tracción y flexión)	Caracterización mecánica	2.3.6.
Caracterización de la sensibilidad a la deformación (tracción y flexión)	Caracterización electromecánica	2.3.7.

2.2.3.2. Memoria de forma

El presente estudio trata de desarrollar y caracterizar la utilización de resinas fotocurables de impresión 3D dopadas con CNT con capacidad de memoria de forma. Como se ha expuesto anteriormente (Capítulo 1 Introducción), el desarrollo de materiales con memoria de forma es un tema que suscita un gran interés actualmente por parte de la comunidad científica debido a la gran variedad de aplicaciones que permite abordar, como estructuras auto-desplegables, tejidos inteligentes o liberación de fármacos.

Para ello, se emplean distintas proporciones en peso de resina HT:ER (0:100, 20:80, 50:50, 80:20 y 100:0) y una única concentración y tipo de

CNT (0.1 % en peso de MWCNT). Las dimensiones de las probetas de memoria de forma impresas en 3D empleadas para la realización del presente estudio son de $60 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$.

En primer lugar, se estudia la capacidad de memoria de forma mediante calentamiento en estufa convencional y mediante calentamiento con lámpara infrarroja. Esto resulta de gran interés actualmente en la industria, ya que permite, por ejemplo, prefijar la forma (obtener la forma temporal) durante el proceso de fabricación de una estructura y, una vez instalada, poder desplegarla *in situ*, lo cual supone el ahorro de costes en transporte.

Por otro lado, se evalúa la capacidad de memoria de forma mediante efecto Joule. Al igual que en el caso de la lámpara infrarroja, el calentamiento por efecto Joule permite tanto la fijación como la recuperación de la forma inicial *in situ*. Además, como el calentamiento por efecto Joule se produce en el interior del material, permite activar la memoria de forma en zonas inaccesibles a la radiación infrarroja. Otra de las ventajas que presenta el calentamiento mediante efecto Joule, frente a los métodos de calentamiento convencionales, es la posibilidad de aplicar calentamiento selectivamente, de modo que permita activar la memoria de forma únicamente en la zona deseada.

La Figura 2.11 muestra un esquema del proceso de memoria de forma selectiva activada por efecto Joule.

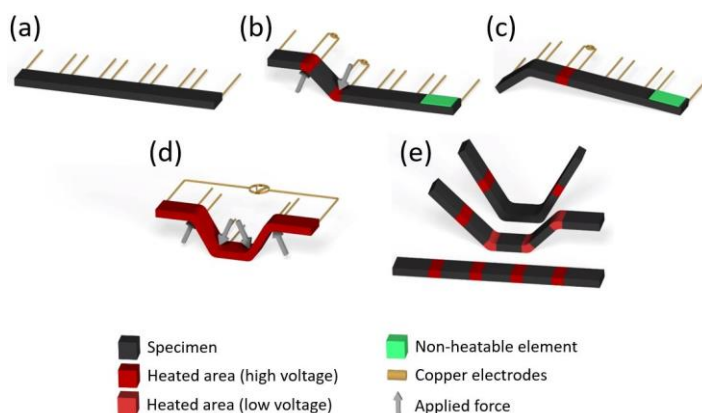


Figura 2.11. Memoria de forma selectiva activada por efecto Joule. (a) Probeta con electrodos de cobre incorporados. (b) Fijación selectiva de forma. (c) Recuperación selectiva de forma. (d) Fijación de forma del total de la probeta simultáneamente. (e) Recuperación selectiva total o parcial.

En primer lugar, la Figura 2.11a muestra la geometría inicial de la probeta, con los electrodos de cobre incorporados.

La Figura 2.11b representa la etapa de fijación de forma, para la cual se aplican fuerzas externas y una diferencia de potencial para generar calentamiento por efecto Joule a una temperatura superior a la T_{trans} . El calentamiento selectivo permite modificar la geometría únicamente en la zona deseada, evitando así el calentamiento indeseado de otros elementos o de determinadas regiones de la propia probeta. Tras el enfriamiento de la misma manteniendo la fuerza aplicada, se logra fijar la forma, es decir, obtener la forma temporal.

La Figura 2.11c muestra la recuperación selectiva de forma mediante calentamiento por efecto Joule de una de las dos zonas modificadas anteriormente.

Por otro lado, la Figura 2.11d muestra que, gracias al posicionamiento de electrodos en la probeta, es posible calentar no solo regiones específicas de la pieza, sino que también es posible calentarla en su totalidad simultáneamente.

Finalmente, la Figura 2.11e esquematiza las diferentes formas que permite obtener el proceso de recuperación selectiva de forma. En función de la diferencia de potencial y el tiempo de aplicación del calentamiento pueden producirse recuperaciones de forma parciales o totales, según se requiera.

Las técnicas de caracterización empleadas para el desarrollo de esta aplicación y el propósito de las mismas se resumen en la Tabla 2.15. Los detalles específicos de cada técnica de caracterización pueden encontrarse en el apartado 2.3. Caracterización de la presente memoria.

Tabla 2.15. Técnicas de caracterización y propósito de las mismas para el desarrollo y caracterización de resinas para impresión 3D dopadas con CNT con capacidad de memoria de forma.

Propósito	Técnica de caracterización	Apartado
Estudio de la T_g para conocer las temperaturas de ensayo de memoria de forma (T_{trans})	DMTA	2.3.5.
Análisis del grado de dispersión	TOM	2.3.1.1.
Análisis de la viscosidad	Caracterización reológica	2.3.8.
Caracterización de la fotorreactividad	Caracterización reológica	2.3.8.
Caracterización de la conductividad eléctrica	Caracterización eléctrica	2.3.2.
Caracterización de la capacidad de calentamiento por efecto Joule	Caracterización termoelectrónica	2.3.3.1.
Caracterización de la sensibilidad a la deformación (tracción y flexión)	Caracterización electromecánica	2.3.7.
Caracterización de las propiedades mecánicas	Caracterización mecánica (tracción y flexión); DMTA	2.3.6.; 2.3.5.
Caracterización de la capacidad de memoria de forma	Análisis de imagen	2.3.9.

2.3. Caracterización

2.3.1. Caracterización morfológica

2.3.1.1. Microscopía óptica

El microscopio óptico empleado, *Leica DMR*, está equipado con una cámara *Nikon 990* de modo que permite el control de parámetros de imagen, así como la obtención de las mismas mediante el programa *Leica Application Suite*.

Se analiza la sección transversal tanto de los circuitos impresos por 3D mediante la tecnología *Direct Write* como de los recubrimientos, midiendo parámetros como el espesor, anchura, altura y área transversal. Para la preparación de muestras se lleva a cabo un proceso de corte, embutición en frío y una secuencia de desbaste y pulido hasta tamaños de partícula de 1 μm con una suspensión de diamante en etilenglicol.

Por otro lado, el equipo en cuestión cuenta con un modo de microscopía óptica de luz transmitida (TOM), mediante el cual es posible analizar el grado de dispersión a partir de gotas de mezcla de resina-nanorrefuerzo sin curar. Para ello, se deposita una gota de dispersión sobre un portamuestras transparente de vidrio. A continuación, se coloca un cubremuestras sobre la gota, reduciendo y homogeneizando el espesor de la misma para una correcta visualización. Una vez capturadas las imágenes correspondientes a cada muestra, se analizan mediante el programa *ImageJ*. Los pasos seguidos para el tratamiento de imagen se detallan a continuación: A partir de la imagen original (Figura 2.12a), se aplica un filtro paso banda que corrige el sombreado a partir de la transformada rápida de Fourier (FFT), obteniendo un fondo uniforme (Figura 2.12b). Seguidamente, se convierte la imagen en una imagen binaria (2 colores) con el objetivo de obtener un mayor contraste entre aglomerados de nanopartículas y la matriz. Para ello, es necesario establecer el rango de tamaños de partícula máximo y mínimo de medida, en este caso entre 0 y 180 μm^2 (Figura 2.12c). Finalmente, se realiza un último paso de segmentación de partículas. Aquellas partículas que estén superpuestas se separan mediante una transformación de distancia (*euclidian distance mapping*), de modo que el programa detecta los píxeles más cercanos a los bordes de cada aglomerado, calculando el centro de los mismos y dividiéndolos en consecuencia (Figura 2.12d).

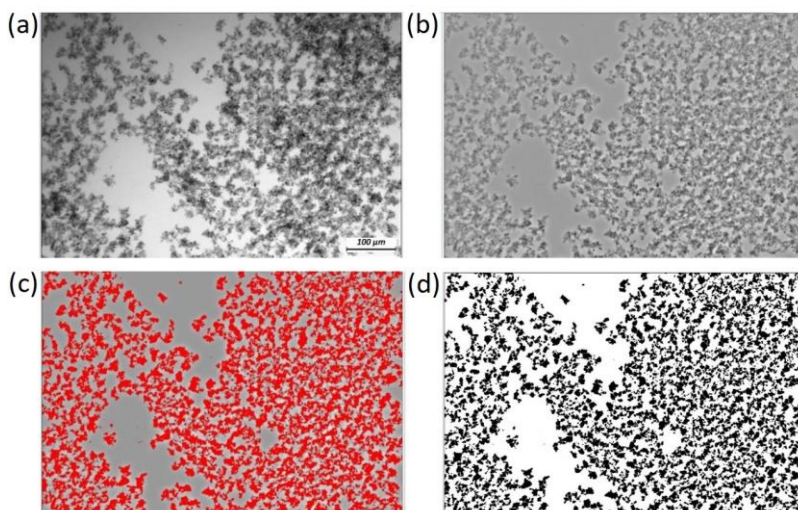


Figura 2.12. Análisis de imagen mediante TOM para la caracterización del grado de dispersión. (a) Imagen original. (b) Aplicación del filtro de paso banda. (c) Conversión a imagen binaria. (d) Segmentación de partículas.

Los resultados obtenidos permiten analizar la distribución de tamaños de aglomerados de nanopartículas, así como el área ocupada por los mismos. Esto es especialmente relevante en resinas fotocurables, debido al efecto de apantallamiento de la luz UV por parte de las nanopartículas de la familia del carbono. Además, se estudia la evolución del grado de dispersión a lo largo del tiempo, de 0 a 30 horas, desde la finalización del proceso de dispersión por calandra.

Por otro lado, se estudia el grado de agregación de las partículas a partir de un modelo matemático previamente desarrollado por Sánchez-Romate et al. para materiales compuestos de matriz polimérica dopados con CNT [12], cuyo principio básico se muestra en la Figura 2.13.

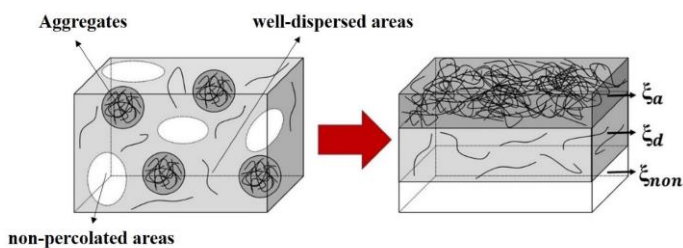


Figura 2.13. Esquema de la disposición de las diferentes regiones (regiones con nanopartículas agregadas, regiones con nanopartículas adecuadamente dispersas y regiones que no alcanzan la percolación eléctrica) [12].

El material puede dividirse en diferentes regiones de acuerdo con el estado de agregación de las nanopartículas en la red, donde ξ_a , ξ_d , y ξ_{non} se corresponden con las fracciones de regiones de aglomerados de nanopartículas, regiones bien dispersas y regiones por debajo del umbral de percolación, respectivamente. Por tanto, la resistencia eléctrica del material (R) puede aproximarse como un circuito con resistencias conectadas en paralelo, a partir de la ecuación 2.3 a continuación.

$$\frac{1}{R} = \xi_a \cdot \frac{1}{R_a} + \xi_d \cdot \frac{1}{R_d} + \underbrace{\xi_{non} \cdot \frac{1}{R_{\infty}}}_{\sim 0} \rightarrow R = \frac{R_a R_d}{(\xi_d R_a + \xi_a R_d)} \quad (2.3)$$

Conociendo la geometría de los CNT, es posible estimar los valores de ξ_a , ξ_d , y ξ_{non} para cada muestra. A su vez, es posible calcular la correlación entre las regiones con agregados de nanopartículas y las regiones adecuadamente dispersas, conocido como grado de agregación (*Aggregate Ratio*, φ), a partir de la ecuación 2.4.

$$\varphi = \xi_a / \xi_d \quad (2.4)$$

2.3.1.2. Perfilometría óptica 3D

Para la caracterización morfológica de los cordones impresos en 3D mediante la tecnología *Direct Write* del circuito optimizado en el DOE, se emplea un perfilómetro óptico 3D ZETA-20 de ZETA Instruments. De este modo, es posible estudiar por medio de la herramienta *Stitching* parámetros como la altura o la anchura de los cordones, siendo posible a su vez la obtención del área transversal de los mismos.

2.3.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se emplea la microscopía electrónica de barrido con un equipo *Hitachi S-2400N* para la caracterización de las superficies de fractura a tracción en función del contenido en resina elástica en el estudio de la capacidad de memoria de forma.

En cuanto a la preparación de muestras para su caracterización, requiere de la aplicación de cinta y pintura de grafito, además de un proceso de *sputtering* para evitar la acumulación de carga electrostática en la muestra durante la observación mediante microscopía electrónica. En el proceso, se deposita un recubrimiento mediante pulverización catódica de oro con un espesor de 5-10 nm, empleando un equipo *SCD-005 sputter* del fabricante *Bal-tec*.

Por otro lado, cuando la resolución del SEM no es suficiente para observar las nanopartículas como es el caso de los CNT, se emplea un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FEGSEM) *Philips Nova NanoSEM FEI 230*. En este caso, las muestras fueron preparadas mediante criofractura, seguido del mismo proceso de pulverización catódica de oro anteriormente mencionado.

2.3.2. Caracterización eléctrica

Para la caracterización de la conductividad eléctrica de los nanocomposites desarrollados, se emplea una fuente de alimentación-medición *Keithley 2410*. Este equipo cuenta con 4 electrodos: 2 de ellos dedicados a la aplicación de la diferencia de potencial (V) y los 2 restantes dedicados exclusivamente a la medición de la intensidad de corriente eléctrica (I) que circula a través del material.

La aplicación de la diferencia de potencial se controla a través del programa *Lab Tracer 2.0*, donde se establecen los parámetros de ensayo: aplicación de voltaje desde 0 hasta 50 voltios en 10 puntos de medida, estabilizando la medida de intensidad de corriente durante un minuto en cada punto. Debido a que los materiales estudiados presentan un comportamiento prácticamente lineal (comportamiento óhmico), a partir de los resultados de V frente a I y las dimensiones de la probeta ensayada, se obtiene la conductividad eléctrica del material mediante las ecuaciones 2.1, 2.5 y 2.6. Donde ρ es la resistividad, R la resistencia eléctrica, A la sección transversal y L la distancia entre electrodos.

$$\rho = R \cdot \frac{A}{L} \quad (2.5)$$

$$\text{Conductividad eléctrica} = \frac{1}{\rho} \quad (2.6)$$

En cuanto a los circuitos impresos en 3D mediante la tecnología *Direct Write*, la conductividad se mide conectando el circuito completo a los electrodos, siguiendo la configuración mostrada en la Figura 2.4. En cuanto a la medida de conductividad eléctrica de los recubrimientos, se realizan medidas de conductividad siguiendo la configuración de electrodos mostrada en la Figura 2.6. Finalmente, para los materiales impresos en 3D mediante la tecnología DLP, se emplean probetas de $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$. En este caso, los electrodos de cobre integrados en un útil diseñado para tal propósito se posicionan en dos caras opuestas de la probeta tal y como

muestra la Figura 2.14. Antes de posicionar la probeta en el útil e iniciar el ensayo, se aplica pintura conductora de plata en las caras de la probeta en contacto con los electrodos para minimizar la resistencia de contacto.

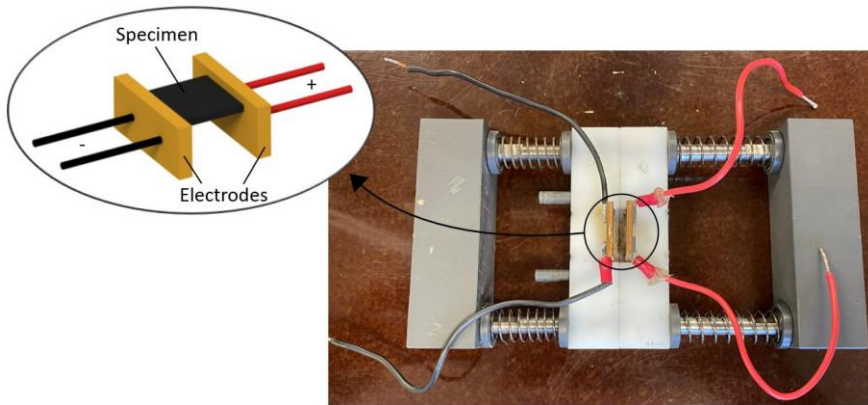


Figura 2.14. Útil personalizado para la caracterización eléctrica con un esquema detalle del posicionamiento de la probeta y los electrodos.

Para caracterizar el efecto de la intercara entre capas de cordones impresos en la conductividad eléctrica de los cordones impresos por 3D mediante la tecnología UV - *Direct Write*, se emplean dos configuraciones de electrodos sobre los circuitos impresos con 4 capas. En primer lugar, Figura 2.15a, los electrodos se encuentran posicionados únicamente en la capa superior del circuito, mientras que la otra configuración de electrodos, Figura 2.15b, presenta un electrodo en la capa superior y el otro en la capa inferior, de modo que la corriente eléctrica debe atravesar 3 intercaras entre capas para circular a través del circuito.

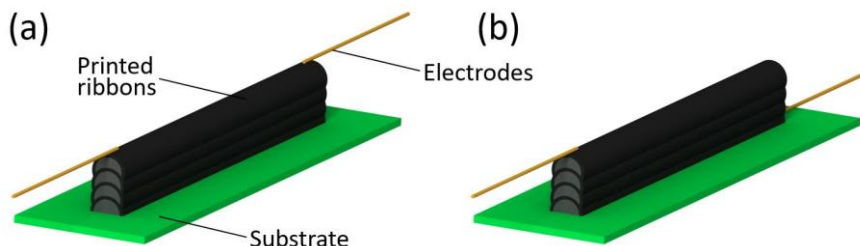


Figura 2.15. Esquema de posicionamiento de electrodos para el estudio de la influencia de las intercaras entre capas en la conductividad eléctrica. (a) Electrodos colocados en la misma capa y (b) electrodos colocados en la primera y última capa.

2.3.3. Caracterización termoeléctrica

2.3.3.1. Ensayos de calentamiento por efecto Joule

Los ensayos de calentamiento por efecto Joule se realizan a temperatura ambiente, aplicando una diferencia de potencial con una fuente de alimentación entre los electrodos correspondientes. Simultáneamente a la aplicación de corriente eléctrica, una cámara térmica (*FLIR E50*, controlada mediante el programa *FLIR Tools+*) permite obtener las mediciones de temperatura (Figura 2.16). De este modo es posible obtener la temperatura máxima, media y mínima en puntos concretos, líneas o regiones, según se requiera. Se aplica voltaje durante 5 minutos para una primera etapa de calentamiento, seguido de una etapa de 5 minutos de enfriamiento tras apagar la fuente de alimentación.

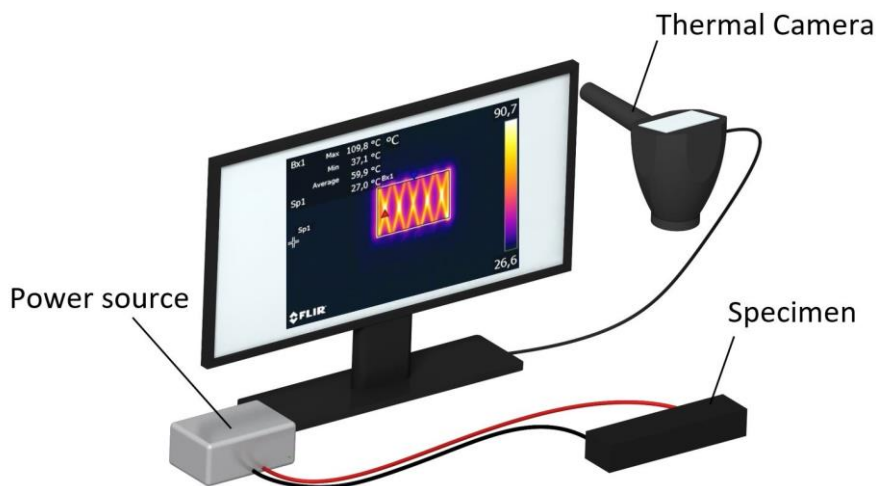


Figura 2.16. Esquema del ensayo de calentamiento por efecto Joule.

En el caso de los circuitos impresos por 3D mediante la tecnología *Direct Write*, los electrodos se conectan a la fuente de alimentación 2410 *SourceMeter* de *Keithley Instruments* según los circuitos equivalentes mostrados en la Figura 2.4 y la Figura 2.5.

En cuanto a la optimización del calentamiento del ADIS realizada en el DOE, se estudia la diferencia de temperatura media alcanzada con respecto a la temperatura ambiente en la región correspondiente al circuito, señalada en la Figura 2.17a. La diferencia de potencial aplicada para cada ensayo es la establecida en el DOE, la cual se muestra en la Tabla 2.5. Para la probeta fabricada y ensayada según las condiciones

óptimas obtenidas del DOE, la etapa de calentamiento se realiza durante 20 minutos con el objetivo de caracterizar la diferencia de temperatura máxima, media y mínima alcanzada con respecto a temperatura ambiente a tiempos de calentamiento superiores a los 5 minutos.

En cuanto a la caracterización de la temperatura alcanzada por efecto Joule en función del número de capas impresas en 3D mediante la tecnología *UV-Direct Write*, se aplica una diferencia de potencial de 200 V, ya que permite observar un mínimo de calentamiento en las muestras sin sobrepasar la temperatura de degradación del sistema en el caso de las probetas que alcanzan las mayores temperaturas. En este caso, al tratarse del circuito de geometría simplificada, la región seleccionada para el análisis termográfico se muestra en la Figura 2.17b.

El voltaje aplicado durante el estudio comparativo entre circuitos impresos en 3D mediante la tecnología *Direct Write* y recubrimientos, es de 1000 V, siguiendo las condiciones óptimas obtenidas del DOE. Se estudia la diferencia de temperatura máxima, media y mínima alcanzada con respecto a la temperatura ambiente en la región de 5 x 5 cm² correspondiente al circuito, Figura 2.17a, y al recubrimiento, Figura 2.17c.

Por otro lado, en el caso de las probetas obtenidas mediante la tecnología de impresión 3D *Digital Light Processing*, los ensayos de calentamiento por efecto Joule se realizan aplicando la diferencia de potencial, de 0 a 1000 V en intervalos de 100 V, con la fuente de alimentación *Keithley 2410* sobre probetas de dimensiones 10 x 10 x 1 mm³. La configuración de electrodos seguida para la realización del ensayo es la mostrada en la Figura 2.14, mientras que la región de análisis termográfico se muestra en la Figura 2.17d. A su vez, se estudia la homogeneidad en la distribución de temperaturas, H, mediante la ecuación 2.7, donde $\Delta T_{\max}$ y ΔT_{av} son la diferencia de temperatura máxima y media con respecto a temperatura ambiente, respectivamente.

$$H = 1 - (\Delta T_{\max} - \Delta T_{\text{av}}) / \Delta T_{\max} \quad (2.7)$$

Finalmente, para el estudio de la capacidad de memoria de forma por efecto Joule, estos ensayos se realizan del mismo modo. En este caso, se realizan directamente sobre muestras con las dimensiones de las probetas de memoria de forma (60 x 5 x 2 mm³), siendo la región de análisis termográfico la mostrada en la Figura 2.17e.

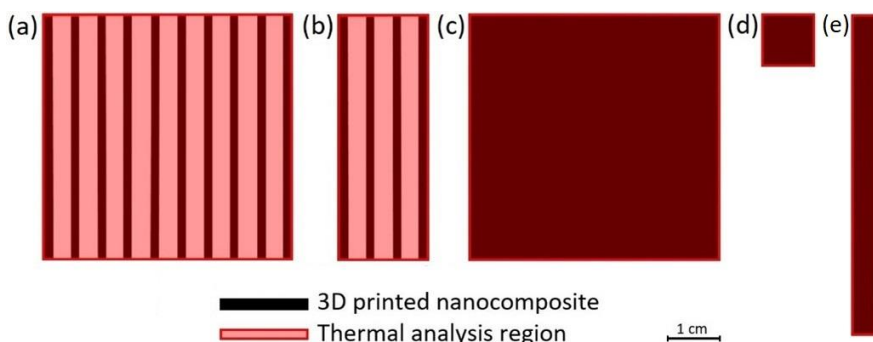


Figura 2.17. Esquema de las regiones de análisis de temperatura para (a) circuitos impresos en 3D mediante la tecnología *Direct Write*, (b) recubrimientos y (c) probetas impresas en 3D mediante la tecnología DLP, (d) probetas normalizadas de conductividad eléctrica y (e) probetas de memoria de forma.

2.3.3.2. Reproducibilidad del calentamiento por efecto Joule

Con el objetivo de analizar la reproducibilidad del calentamiento del ADIS optimizado, se realiza un ensayo de calentamiento cíclico por efecto Joule. En estudios previos se comprobó que una probeta capaz de alcanzar un incremento de temperatura media con respecto a la temperatura ambiente de alrededor de 30 °C, es capaz de eliminar una capa de hielo de aproximadamente 3 mm de espesor en una cámara climática simulando condiciones ambientales de -30 °C [13]. En este sentido, se realizan un total de 10 ciclos de calentamiento y enfriamiento de 10 minutos cada uno (5 minutos para cada etapa). Se aplican 230 V con la fuente de alimentación durante las etapas de calentamiento, lo cual asegura alcanzar una diferencia de temperatura media con respecto a temperatura ambiente ligeramente superior a 30 °C, ofreciendo así un adecuado comportamiento como ADIS.

2.3.3.3. Capacidad de post-curado autónomo por efecto Joule

Con el objetivo de demostrar la capacidad de post-curado autónomo por efecto Joule de los circuitos impresos en 3D mediante la tecnología *Direct Write*, se realiza un ensayo de calentamiento empleando un voltaje que permita alcanzar una temperatura media en los cordones de 90 °C durante 1 hora. El control de la temperatura se llevó a cabo mediante el programa de análisis de temperatura *FLIR Tools+*, registrando en este caso las temperaturas máxima, media y mínima alcanzadas tanto por los cordones impresos como por el circuito. La Figura 2.18 muestra un esquema de las regiones empleadas para la caracterización termográfica,

donde la Figura 2.18a muestra el análisis de la temperatura llevado a cabo sobre los cordones impresos, mientras la Figura 2.18b muestra el análisis de la temperatura llevado a cabo sobre el circuito completo.

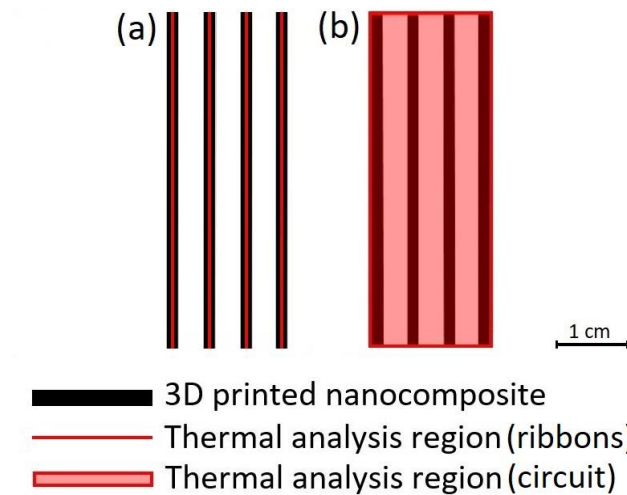


Figura 2.18. Esquema de las regiones de análisis de temperatura para evaluar la capacidad de post-curado autónomo por efecto Joule. (a) en los cordones impresos y (b) en el circuito completo.

2.3.3.4. Capacidad de compensación de la temperatura del ADIS en caso de fallo

Para la caracterización de la compensación de la temperatura del ADIS en caso de detectar la rotura de parte del sistema, se llevan a cabo ensayos de calentamiento por efecto Joule, evaluando la diferencia de potencial necesaria para mantener constante la temperatura media del circuito. La región analizada mediante termografía infrarroja se corresponde con la del circuito simplificado (Figura 2.18b).

Se evalúa, por tanto, la diferencia de potencial necesaria para mantener una diferencia de temperatura media con respecto a temperatura ambiente del circuito en torno a 30 °C en función del número de cordones impresos fracturados (1, 2 o 3).

2.3.3.5. Ensayo de deshielo

El ensayo de deshielo se realiza con el objetivo de evaluar el comportamiento como ADIS tanto del circuito impreso en 3D mediante la tecnología *Direct Write* optimizado mediante el DOE como del

recubrimiento que presenta una mayor capacidad de calentamiento. Estos ensayos se llevan a cabo a temperatura ambiente, calentando la probeta por efecto Joule mediante la aplicación de una diferencia de potencial de 1000 V con una fuente de alimentación *Keithley 2410* y registrando simultáneamente la temperatura mediante la cámara termográfica *FLIR E50*. La probeta se coloca en posición vertical para favorecer el deslizamiento de la capa de hielo durante el ensayo (Figura 2.19). Se evalúa el tiempo de deshielo, es decir, el tiempo que tarda en eliminar la capa de hielo adherida a la superficie del circuito.

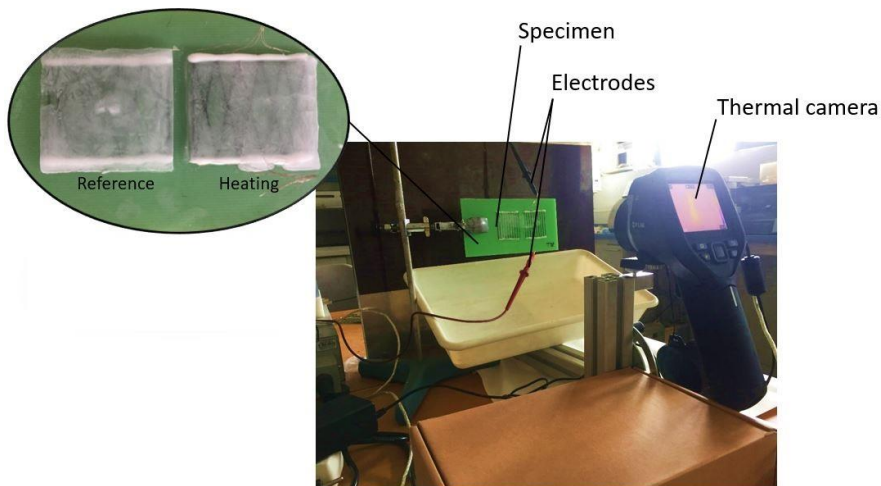


Figura 2.19. Montaje experimental para el ensayo de deshielo.

Para la preparación de las muestras (Figura 2.20) se fabrican dos ADIS contiguos. Uno de ellos se conecta a la corriente eléctrica para producir el deshielo, mientras que el otro actúa únicamente como elemento de referencia. Para la formación de la placa de hielo, en primer lugar, se añade pegamento termofusible a los contactos con el objetivo de protegerlos durante el ensayo de deshielo (Figura 2.20a). A continuación, se coloca cinta de corcho de 2.65 mm de espesor en el perímetro de cada circuito (Figura 2.20b). Seguidamente, se vierte agua destilada y se enfría a $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas, generando así la capa de hielo vítreo (Figura 2.20c). Por último, se retira la cinta de corcho, obteniendo así la probeta para el ensayo de deshielo (Figura 2.20d).

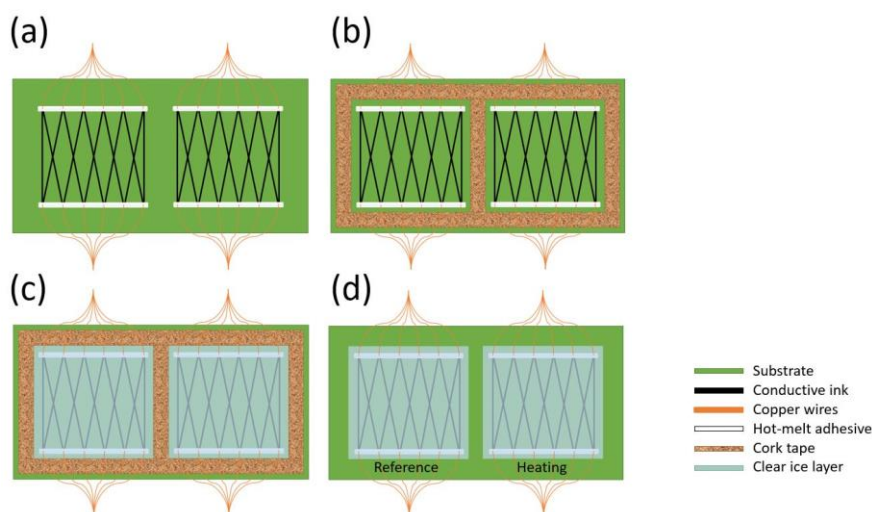


Figura 2.20. Preparación de muestras para el ensayo de deshielo. (a) obtención de dos ADIS contiguos e implementación del termofusible para proteger los contactos. (b) Aplicación de la cinta de corcho en el perímetro. (c) Vertido de agua destilada y enfriamiento a $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas. (d) Retirada de la cinta de corcho.

2.3.4. Caracterización térmica

Los ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizan bajo la norma ISO 11357-2 para conocer la T_g y la entalpía residual de post-curado (calor de curado remanente para alcanzar la máxima conversión, ΔH). Se realizan ensayos dinámicos, en un equipo *DSC822e* del fabricante *Mettler Toledo*, variando la temperatura de 0 a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sobre muestras de aproximadamente 2.5 mg.

A continuación, se realiza un segundo escaneo para comprobar que el proceso de curado ha sido completado y la ΔH total ha sido registrada.

Un ejemplo típico de curva de DSC para resinas de curado a temperaturas cercanas a temperatura ambiente se muestra en la Figura 2.21. Es característico de las resinas que reciben un curado a temperatura ambiente obtener la T_g superpuesta con un pico endotérmico, conocido como relajación entálpica. Sin embargo, al realizar un segundo barrido, la T_g se observa como un salto en la línea base, al haber recibido un tratamiento térmico durante el primer barrido. Por otro lado, la ΔH se obtiene mediante la integración de la región exotérmica de curado de la resina.

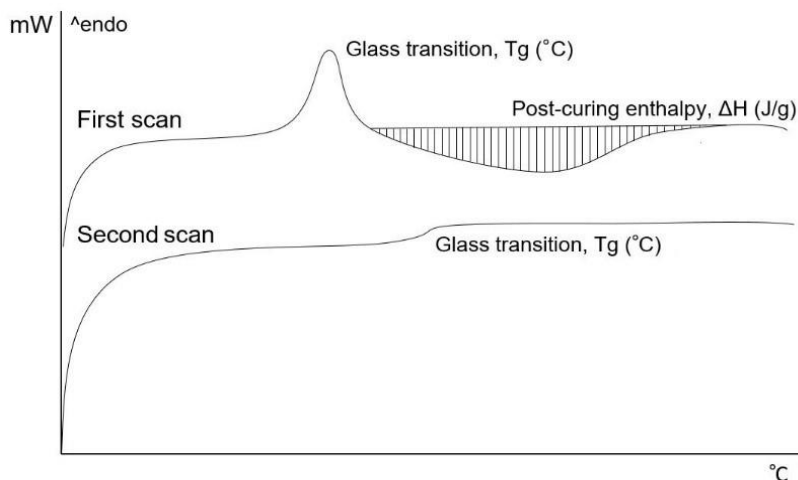


Figura 2.21. Ejemplo de ensayo de DSC, incluyendo primer y segundo barrido.

En cuanto a las probetas impresas por 3D mediante la tecnología DLP, a pesar de estar basadas en resinas fotocurables, es posible comparar el grado de curado entre las mismas a través de las medidas de ΔH , ya que presentan capacidad de post-curado térmico.

2.3.5. Caracterización termomecánica

La caracterización termomecánica se lleva a cabo en modo dinámico (DMTA) a flexión en voladizo simple bajo la norma ASTM 5418 para probetas de dimensiones $35 \times 12 \times 1.7 \text{ mm}^3$ en un equipo modelo *Q800* del fabricante *TA Instruments*. La ventana de temperaturas empleada es de -80 a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y la frecuencia empleada es de 1 Hz .

A partir de los resultados del ensayo, se obtiene la T_g del material, medida por dos métodos distintos: en primer lugar, calculada como el máximo de la tangente de pérdidas, $\tan \delta$, frente a la temperatura ($T_{g, \tan \delta}$) y en segundo lugar como el inicio de la caída del módulo de almacenamiento, E' , frente a la temperatura ($T_{g, E'}$).

A su vez, se calcula la densidad de entrecruzamiento (ν_c) a partir de la ecuación 2.8, mostrada a continuación:

$$\nu_c = \frac{E'_R}{3RT} \quad (2.8)$$

Donde E'_R es el módulo de almacenamiento en estado gomoso a una temperatura T , siendo esta igual a $30\text{ }^\circ\text{C}$ por encima de $T_{g, \tan \delta}$ y donde R es la constante de los gases ideales.

2.3.6. Caracterización mecánica

La caracterización mecánica de las muestras impresas por 3D mediante la tecnología DLP se realiza mediante 2 tipos de ensayo: tracción uniaxial y flexión en tres puntos, bajo las normas ASTM D638 y ASTM D790, respectivamente.

Ambos ensayos se llevan a cabo en una máquina universal de ensayos (*Zwick/Roell Z100*). La velocidad de ensayo es de 5 mm/min para los ensayos de tracción, mientras que los ensayos de flexión se realizan en dos etapas. Una primera etapa a 1 mm/min hasta un 0.7% de deformación para la obtención del módulo elástico, mientras que la segunda etapa se realiza a 10 mm/min hasta producirse el fallo de la probeta para determinar la resistencia a flexión.

Las dimensiones de las probetas ensayadas se muestran en la Figura 2.22.

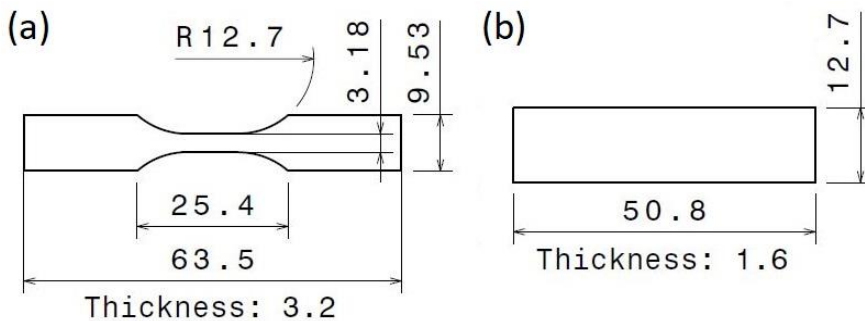


Figura 2.22. Dimensiones de las probetas de (a) tracción y (b) flexión en milímetros.

Las ecuaciones para el cálculo de la tensión, σ , (2.9) y la deformación, ε , (2.10), para los ensayos de tracción se muestran a continuación, siendo F la fuerza aplicada, A el área transversal inicial de la probeta, ΔL el desplazamiento del puente y L_0 la distancia inicial entre mordazas.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.9)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (2.10)$$

Por otro lado, las ecuaciones para el cálculo de la tensión (2.11) y la deformación (2.12), para los ensayos de flexión se muestran a continuación, siendo F la fuerza aplicada, S la distancia entre apoyos, b la anchura de la probeta, d el espesor de la probeta y ΔL el desplazamiento del puente.

$$\sigma = \frac{3 \cdot F \cdot S}{2 \cdot b \cdot d^2} \cdot \left[1 + 6 \cdot \left(\frac{\Delta L}{S} \right)^2 - \frac{4 \cdot d \cdot \Delta L}{S^2} \right] \quad (2.11)$$

$$\varepsilon = \frac{6 \cdot \Delta L \cdot d}{S^2} \quad (2.12)$$

El módulo elástico, E , puede calcularse para ambos casos como la pendiente de la curva tensión-deformación en la región elástica (2.13).

$$E = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon} \quad (2.13)$$

2.3.7. Caracterización electromecánica (SHM)

La caracterización electromecánica se realiza fundamentalmente con dos propósitos: evaluar la sensibilidad del método propuesto a la deformación y, por otro lado, detectar y cuantificar el daño producido en el material. Estos ensayos se realizan simultáneamente a los ensayos mecánicos, registrando en tiempo real, y de forma continua, la resistencia eléctrica que presenta el nanocomposite. Por tanto, intervienen dos equipos en el proceso: el multímetro, *Agilent 34410A*, encargado de registrar la resistencia eléctrica y la máquina de ensayos universal, *Zwick/Roell Z100*. La Figura 2.23 muestra un esquema típico de ensayo electromecánico.

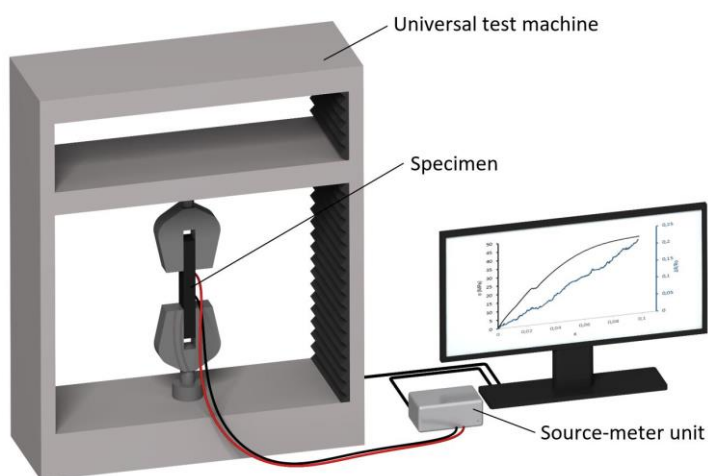


Figura 2.23. Esquema de un ensayo típico de SHM.

Los electrodos de cobre se conectan siguiendo el circuito equivalente de la Figura 2.5b para los ADIS impresos mediante la tecnología de impresión 3D *Direct Write*. En cuanto a los electrodos empleados en las probetas impresas por 3D mediante la tecnología de DLP, los electrodos se posicionan alrededor del perímetro relativo a la sección transversal de las probetas de tracción uniaxial, mientras que para las probetas de flexión en tres puntos se posicionan únicamente en la cara sometida a esfuerzos tracción debido a la mayor sensibilidad a la deformación que presenta esta durante el ensayo (Figura 2.24). En ambos casos se aplica pintura conductora de plata para reducir la resistencia eléctrica de contacto entre probeta y electrodos de cobre.

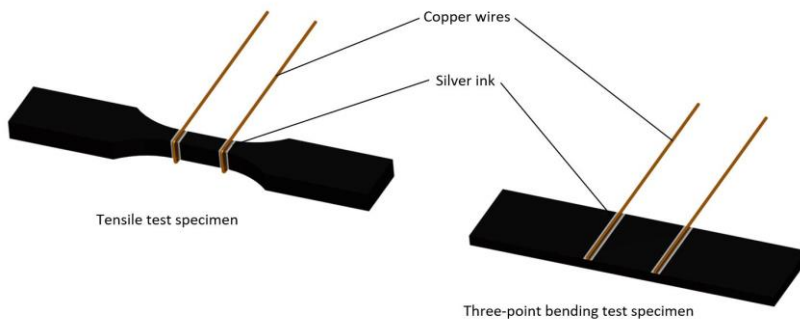


Figura 2.24. Posicionamiento de los electrodos de cobre para las probetas de tracción y flexión fabricadas mediante DLP.

2.3.7.1. Sensibilidad a la deformación

La sensibilidad a la deformación, también conocido como factor de galga (GF), se obtiene a partir del cociente de la variación de la resistencia eléctrica normalizada con la deformación, según la ecuación:

$$GF = \frac{\Delta R/R_0}{\varepsilon} \quad (2.14)$$

2.3.7.2. Detección y cuantificación del daño

En el caso de los circuitos impresos por 3D mediante la tecnología *Direct Write*, se realizan ensayos de detección y cuantificación del daño en los cordones impresos. Estos ensayos fueron llevados a cabo tanto a tracción uniaxial como a flexión en tres puntos, realizando ensayos tanto simples (hasta provocar la rotura del material) como cíclicos. Todos los ensayos se realizan a una velocidad de 3 mm/min. Los ensayos cíclicos se llevan a cabo

hasta una carga máxima de 10 kN y 100 N para tracción y flexión, respectivamente. Para cuantificar el efecto del daño producido en los cordones impresos en la resistencia eléctrica del circuito se rompe manualmente un cordón impreso por cada ciclo de carga y descarga. En cuanto a los ensayos de flexión, el circuito se coloca en la cara de tracción para maximizar la sensibilidad a la deformación.

2.3.8. Caracterización reológica

La caracterización reológica se lleva a cabo a 25 °C mediante un viscosímetro tipo *Brookfield* modelo *Visco Easy R* del fabricante *Schott* con un husillo tipo R4.

Por otro lado, la caracterización fotorreológica en tiempo real se lleva a cabo sobre las formulaciones precursoras con un equipo *Physica MCR 302* del fabricante *Anton PAAR* en configuración paralela con una distancia entre placas de 0.2 mm y equipado con una lámpara UV (*Hamamatsu LC8*) colocada bajo el plato inferior. La caracterización fotorreológica es útil para la optimización de los parámetros de impresión, como el tiempo de exposición por capa o el espesor de capa. Se llevaron a cabo ensayos oscilatorios a temperatura ambiente en la región viscoelástica lineal con una amplitud del 10 % y con una frecuencia angular de 10 rad/s. Se evaluó la cinética de fotopolimerización a partir de la medida del módulo viscoelástico del material en función del tiempo de irradiación con la luz UV. A su vez, se calcularon tanto el tiempo de inducción (tiempo mínimo bajo irradiación UV requerido para inducir el fotoentrecruzamiento) como el tiempo en alcanzar el punto de gel (transición de líquido viscoso a una red entrecruzada, obtenido a partir de la intersección del módulo de almacenamiento, G' , con el módulo de pérdidas, G'').

2.3.9. Caracterización de la capacidad de memoria de forma

Para caracterizar la capacidad de memoria de forma, se diseñan moldes de aluminio con distintas cavidades para alojar la probeta durante la fijación de forma: 4 de ellos con distintos ángulos de curvatura (45°, 90°, 135°, 180°), de modo que toda la probeta se encuentre sometida a la misma curvatura y, además, un molde adicional en forma de U. Este último con un ángulo de curvatura de 180°, aunque con la mitad de radio de curvatura que presenta el molde de 180° anteriormente mencionado. La Tabla 2.16 muestra el ángulo y radio de curvatura de los distintos moldes.

Tabla 2.16. Ángulos y radios de curvatura de los moldes empleados para la fijación de la forma temporal.

Ángulo total del molde	Radio de curvatura, r , (mm)
45°	76
90°	38
135°	25
180°	19
180° (U)	9

Por otro lado, la Figura 2.25 muestra una fotografía tomada a los moldes en cuestión, cuyos planos pueden encontrarse en el apartado Anexo I de esta memoria.

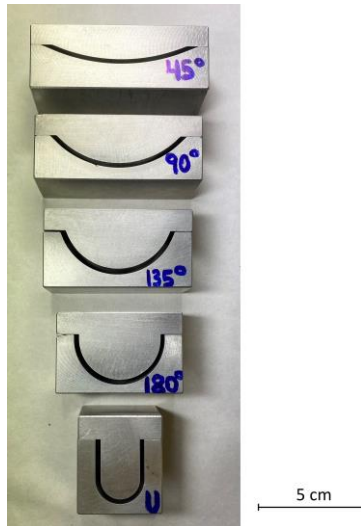


Figura 2.25. Moldes empleados para la fijación de forma.

La metodología seguida para evaluar la capacidad de memoria de forma consiste fundamentalmente en:

- Medir, mediante análisis de imagen con el programa *ImageJ*, el ángulo inicial de la probeta (*Original*, θ_0 , Figura 2.26)
- Alcanzar la T_{trans} mediante calentamiento en estufa, lámpara infrarroja o por efecto Joule.
- Una vez estabilizada dicha temperatura, introducir la probeta en el molde. El ángulo del molde se encuentra representado en la Figura 2.26 como *Storage*, θ_s .

- A continuación, enfriar la probeta dentro del molde y obtener así la forma temporal. El ángulo de fijación se encuentra representado en la Figura 2.26 como *Fixed*, θ_F .
- Finalmente, se vuelve a calentar la probeta a T_{trans} para la recuperación de forma. El ángulo de recuperación se encuentra representado en la Figura 2.26 como *Recovered*, θ_R .

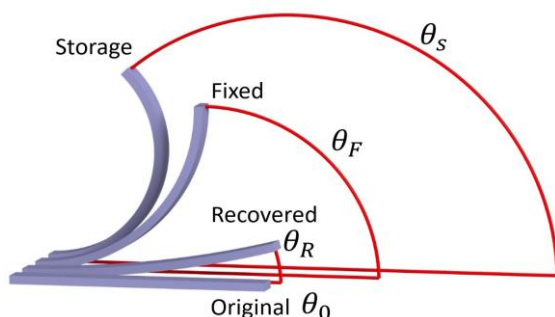


Figura 2.26. Ángulos y morfologías obtenidas durante el proceso de memoria de forma.

Para caracterizar el grado de fijación de forma (S_F) y el grado de recuperación de forma (S_R) se emplean las ecuaciones 2.15 y 2.16, respectivamente, siendo todos los ángulos medidos con respecto al ángulo inicial de la probeta.

$$S_F(\%) = \left(1 - \frac{\theta_S - \theta_F}{\theta_S}\right) \cdot 100 \quad (2.15)$$

$$S_R(\%) = \frac{\theta_F - \theta_R}{\theta_F} \cdot 100 \quad (2.16)$$

2.3.9.1. Memoria de forma en estufa convencional

La caracterización de la memoria de forma mediante calentamiento en estufa convencional se lleva a cabo a 2 temperaturas diferentes (denominadas T_{trans}) para cada condición de fabricación (dopado/sin dopar y las diferentes proporciones HT:ER). Estas temperaturas son: T_g , E' , obtenida a partir del inicio de la caída en el módulo de almacenamiento de las curvas de DMTA y $T_{g, \tan \delta}$, obtenida a partir del máximo de la tangente de pérdidas. Se emplea una estufa convencional *Carbolite Gero PN30*, a la cual se le introduce una sonda de temperatura, *Sensoterm II* del fabricante *JP Selecta*, para un mejor control y estabilización de la temperatura de ensayo con respecto a la marcada por la estufa.

Para llevar a cabo el proceso, se miden en primer lugar los ángulos iniciales de las probetas (θ_0). A continuación, se introducen en la estufa a la temperatura deseada sobre una placa metálica. Por otro lado, los moldes se colocan abiertos, a su vez sobre la placa. Una vez que la sonda de temperatura alcanza la T_{trans} , se mantiene dicha temperatura durante 30 minutos para lograr la homogeneización de la temperatura en la probeta y dar lugar a la relajación de las cadenas poliméricas. Seguidamente, se introduce la misma en el molde y se mantiene 10 minutos dentro de la estufa desde que la temperatura vuelve a estabilizarse en el valor deseado. Después, se extrae el molde de la estufa y se deja enfriar por completo antes de medir el ángulo de fijación (S_F). Este proceso se repite individualmente para cada una de las probetas fabricadas. Finalmente, se lleva a cabo la recuperación de forma durante 30 minutos desde que se logra estabilizar la temperatura en torno a la T_{trans} simultáneamente para todas las probetas de la misma condición de temperatura utilizada (temperatura con respecto a la T_g y proporción HT:ER).

2.3.9.2. Memoria de forma con lámpara infrarroja

La evaluación de la capacidad de memoria de forma mediante lámpara infrarroja se lleva a cabo de manera análoga al proceso de memoria de forma en estufa convencional. En cambio, se utiliza una lámpara infrarroja de 1000 W suministrada por *E. Vila Projects & Supplies* para calentar las probetas a su T_{trans} . La temperatura se controla de nuevo midiendo con el sensor de temperatura *Sensoterm II* de *JP Selecta*, y modificando la altura de la lámpara con respecto a la muestra para alcanzar la T_{trans} . Estos ensayos fueron llevados a cabo únicamente a una T_{trans} igual a la T_g , $\tan \delta$ de cada muestra y para la máxima curvatura que fueron capaces de alcanzar en los ensayos de memoria de forma en estufa convencional. Para fijar la forma temporal se coloca la probeta sobre la mitad inferior del molde. Una vez se estabiliza durante 30 minutos la temperatura alrededor de la T_{trans} , se cierra el molde y se mantiene bajo la lámpara 10 minutos antes de retirarlo para su enfriamiento. Finalmente, una vez el molde alcanza temperatura ambiente se abre, procediendo a la medida del ángulo de fijación. Para la recuperación de la forma permanente, se coloca la probeta bajo la lámpara infrarroja y simultáneamente se graba el proceso en video para monitorizar la recuperación de forma en función del tiempo de ensayo mediante análisis de imagen con el programa *ImageJ*.

La Figura 2.27 muestra una fotografía del montaje para la caracterización del ciclo de memoria de forma activada mediante lámpara infrarroja.

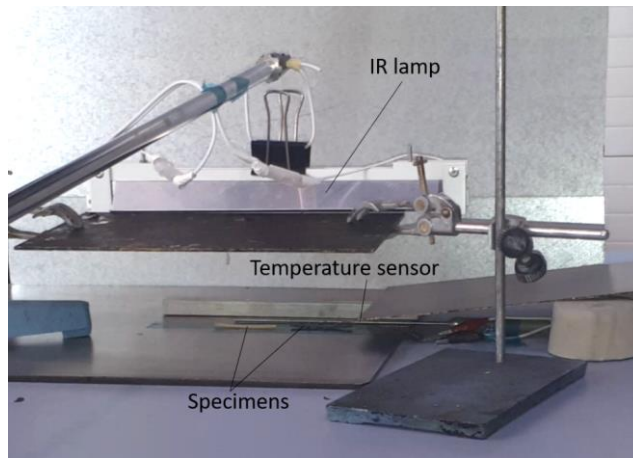


Figura 2.27. Montaje experimental para la caracterización del ciclo de memoria de forma activada mediante lámpara infrarroja.

2.3.9.3. Memoria de forma activada por efecto Joule

Los ensayos de memoria de forma mediante calentamiento por efecto Joule se realizaron únicamente para las probetas con una proporción HT:ER de 100:0 y 80:20 dopadas con 0.1 % en peso de CNT, ya que son las únicas condiciones que permiten alcanzar temperaturas por efecto Joule en el rango de la $T_{g, \tan \delta}$ de las mismas. A su vez, solo se evaluó la capacidad de memoria de forma para la máxima curvatura que dichas probetas lograron alcanzar en los ensayos con estufa convencional. Para maximizar el calentamiento por efecto Joule, aplicando a su vez un menor voltaje en las probetas de memoria de forma, se decide posicionar los electrodos en las caras laterales de mayor tamaño tal y como se muestra en la Figura 2.28a. A su vez, se aplica pintura de plata para reducir la resistencia de contacto entre electrodos y probeta. En cuanto a los ensayos de memoria de forma selectiva activada por efecto Joule, se deja un *gap* entre electrodos de 1 - 2 mm, tal y como se muestra en la Figura 2.28b para la recuperación selectiva en 2 etapas y en la Figura 2.28c para la recuperación selectiva en 3 etapas. De este modo, es posible lograr el calentamiento selectivo de cada región, evitando prácticamente por completo el aumento de la temperatura en las regiones adyacentes.

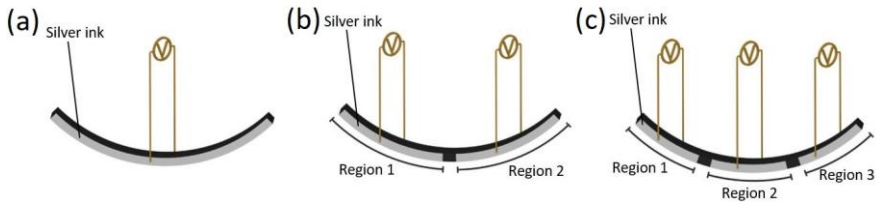


Figura 2.28. (a) Posicionamiento de electrodos para la memoria de forma activada por efecto Joule. (b) Posicionamiento de electrodos y regiones para la memoria de forma selectiva en 2 etapas activada por efecto Joule. (c) Posicionamiento de electrodos y regiones para la memoria de forma selectiva en 3 etapas activada por efecto Joule.

El procedimiento seguido para la fijación de la forma es análogo al comentado en los anteriores apartados de memoria de forma en estufa convencional y con lámpara infrarroja, aplicando en este caso el calentamiento mediante efecto Joule. Se emplea, para ello, la fuente de alimentación *Keithley 2410*. Para el control de la temperatura durante el proceso, se establece una diferencia de potencial con la fuente de alimentación de modo que la temperatura media se sitúe en torno a la T_{trans} , la cual se mide en tiempo real mediante termografía infrarroja con la cámara termográfica *FLIR E50*.

Para la fijación de la forma temporal, se coloca la probeta sobre la mitad inferior del molde durante el calentamiento por efecto Joule (Figura 2.29a) y, una vez estabilizada la temperatura deseada durante 30 minutos, se cierra el molde manteniendo el voltaje aplicado. A continuación, se mantiene el voltaje aplicado con el molde cerrado durante 10 minutos y, finalmente, se reduce gradualmente el voltaje para inducir el enfriamiento de la probeta antes de extraerla del molde, obteniendo así la forma temporal (Figura 2.29b). En cuanto a la memoria de forma selectiva activada por efecto Joule, para la fijación de la forma temporal se conectan simultáneamente la totalidad de los pares de electrodos presentes en la probeta (regiones).

En cuanto al estudio de la recuperación de forma, se realiza aplicando la diferencia de potencial durante 10 minutos, grabando simultáneamente en video el ensayo para la posterior caracterización mediante análisis de imagen del S_R en función del tiempo con el programa *ImageJ*. Tras ello, se apaga la fuente de alimentación, manteniendo la grabación de video durante los 5 minutos siguientes de modo que permita evaluar posibles efectos de *springback* o contracción al enfriar. En cuanto a la recuperación

de forma selectiva por efecto Joule, se realiza conectando únicamente el par de electrodos correspondiente a cada región, manteniendo el voltaje durante 10 minutos por cada región.

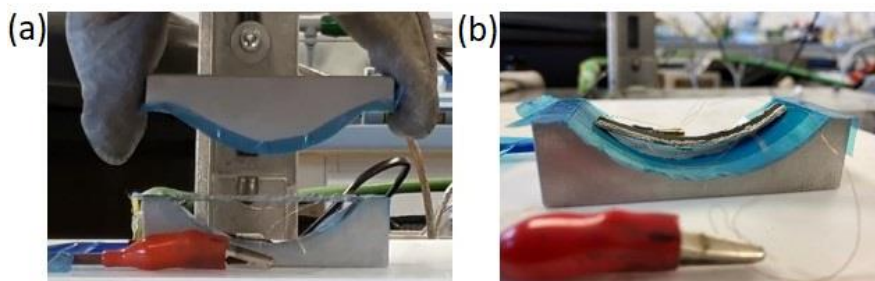


Figura 2.29. Fijación de la forma temporal mediante calentamiento por efecto Joule. (a) instantes previos al cierre del molde, manteniendo el voltaje durante el proceso. (b) Forma temporal fijada tras el enfriamiento de la probeta y la retirada de la mitad superior del molde.

2.4. Referencias

- [1] Rohini R and Bose S 2018 Extraordinary Improvement in Mechanical Properties and Absorption-Driven Microwave Shielding through Epoxy-Grafted Graphene “Interconnects” *ACS Omega* **3** 3200–3210
- [2] Prolongo S G, Moriche R, Jiménez-Suárez A, Sánchez M and Ureña A 2014 Advantages and disadvantages of the addition of graphene nanoplatelets to epoxy resins *Eur. Polym. J.* **61** 206–14
- [3] Jiménez-Suárez A, Campo M, Sánchez M, Romón C and Ureña A 2012 Dispersion of carbon nanofibres in a low viscosity resin by calendering process to manufacture multiscale composites by VARIM *Compos. Part B* **43** 3104–13
- [4] Yue L, Pircheraghi G, Monemian S A and Manas-zloczower I 2014 Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets – Dispersion and synergy effects *Carbon* **78** 268–78
- [5] Jeong Y G and An J 2014 Microstructure and Electrical Property of Epoxy/Graphene/MWCNT Hybrid Composite Films Manufactured by UV-Curing *Macromol. Res.* **22** 1059–65

- [6] Garzón C and Palza H 2014 Electrical behavior of polypropylene composites melt mixed with carbon-based particles: Effect of the kind of particle and annealing process *Compos. Sci. Technol.* **99** 117–23
- [7] Jiménez-Suárez A, Martín-González J, Sánchez-Romate X F and Prolongo S G 2020 Carbon nanotubes to enable autonomous and volumetric self-heating in epoxy/polycaprolactone blends *Compos. Sci. Technol.* **199** 108321
- [8] Li B J, Ma P C, Chow W S, To C K, Tang B Z and Kim J 2007 Correlations between Percolation Threshold, Dispersion State, and Aspect Ratio of Carbon Nanotubes *Adv. Funct. Mater.* **17** 3207–15
- [9] Gonzalez G, Chiappone A, Roppolo I, Fantino E, Bertana V, Perrucci F, Scaltrito L, Pirri F and Sangermano M 2017 Development of 3D printable formulations containing CNT with enhanced electrical properties *Polymer* **109** 246–53
- [10] Mu Q, Wang L, Dunn C K, Kuang X, Duan F, Zhang Z, Qi J H and Wang T 2017 Digital light processing 3D printing of conductive complex structures *Addit. Manuf.* **18** 74–83
- [11] Sandoval J H and Wicker R B 2006 Functionalizing stereolithography resins: effects of dispersed multi-walled carbon nanotubes on physical properties *Rapid Prototyp. J.* **12** 292–303
- [12] Sánchez-Romate X F, Artigas J, Jiménez-suárez A, Sánchez M, Güemes A and Ureña A 2019 Critical parameters of carbon nanotube reinforced composites for structural health monitoring applications: Empirical results versus theoretical predictions *Compos. Sci. Technol.* **171** 44–53
- [13] Redondo O, Prolongo S G, Campo M, Sbarufatti C and Giglio M 2018 Anti-icing and de-icing coatings based Joule’s heating of graphene nanoplatelets *Compos. Sci. Technol.* **164** 65–73

Capítulo 3.

3D printed epoxy-CNTs/GNPs
conductive inks with application in
Anti-icing and De-Icing Systems

Capítulo 3. 3D printed epoxy-CNTs/GNPs conductive inks with application in Anti-icing and De-Icing Systems

European Polymer Journal **141** (2020) 110090

A. Cortés, A. Jiménez-Suárez, M. Campo, A. Ureña, S.G. Prolongo

Materials Science and Engineering Area, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos, Calle Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid, Spain

Abstract

This paper studies the development and characterization of 3D printed conductive circuits based on epoxy inks doped with carbon nanotubes (CNTs) and/or graphene nanoplatelets (GNPs), which could be used in applications such as electronic circuits, heated seats, Anti-icing and De-Icing Systems (ADIS) or Structural Health Monitoring (SHM) systems, among others. A design of experiments (DOE) has been carried out by the Taguchi method to develop and optimize an ADIS based on a 3D printed circuit, using a conductive ink doped with CNTs/GNPs to achieve Joule's heating. The target of the DOE is based on reaching the highest average temperature, which was measured by infrared thermographic analysis, taking also into account the quality of the 3D printed circuits. The DOE factors were the CNT and GNP content, the voltage applied to the circuit and its geometry, proposing two alternative designs. Finally, a de-icing test was carried out with the optimal parameters obtained from the DOE. Results evince the viability of the system developed, being able to melt an ice layer of 2.5 mm thick in 3 min and 30 s.

Keywords

Nanocomposites; 3D printing; Smart materials; Anti-icing and de-icing systems (ADIS)

3.1. Introduction

Ice accretion on large structures with an aerodynamic profile, as wind turbine blades or airplane wings, may lead to power losses, overproduction, measurement errors, safety hazards, electrical failures or even mechanical failures due to the weight gain, fixation of moving parts

or shape changes of the aerodynamic profile, which can cause the collapse of the whole structure [1–3].

Anti-icing and De-Icing Systems (ADIS) are devices designed to prevent ice accretion or remove an existing ice layer, respectively. Most of them are located on the leading edge because it is the main area of ice growing [4]. There are two main strategies against ice accretion: passive and active devices. Figure 3.1 summarizes an ADIS classification according to whether they are active or passive and whether they are valid for anti-icing or de-icing purposes [1].

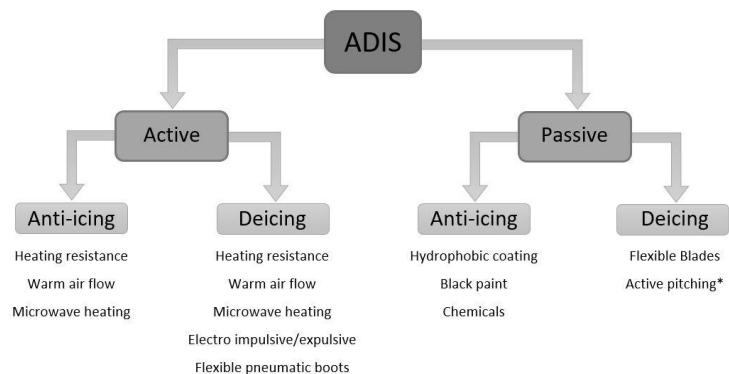


Figure 3.1. Scheme of ADIS classification. * Semi-active method.

At present time, there is still a wide field of research regarding ADIS. Some interesting approaches are based on hydrophobic coatings with anti-corrosion [5] or self-cleaning [6] capabilities, 3D printed trabecular structures acting as hot air ducts [7] or using microwaves on asphalt mixtures containing steel wool fibers with de-icing purposes [8], among others. On the other hand, ADIS based on a heating resistance are a simple active method that have been used successfully in the aerospace and wind power industry for many years. When the electrical current passes through them, the temperature increases because of Joule’s heating [9]. There are different approaches to these systems and most of all are at research level due to the limited market [10]. One interesting method is to embed metallic wires in the composite structure of the aerodynamic profile since it allows optimizing the temperature distribution by placing the wire in the desired areas [11]. On the other hand, continuous coatings/layers based on composites doped with conductive nanoparticles, like carbon nanotubes (CNTs) or graphene nanoplatelets (GNPs), show great heating capabilities with a low power consumption

[12,13], due to their excellent electrical and thermal properties [14,15]. In addition, it is feasible achieving a synergic effect in certain properties such as electrical and thermal conductivity or strength by combining the use of these nanoparticles in the composite [16–18].

3D printing is becoming a great alternative to traditional manufacturing methods because it presents a series of advantages, such as profitable small production batches with even customization capabilities, rapid prototyping, thus, reducing time and costs in the development cycle, potential for generating simpler supply chains and lower inventories, or products with enhanced properties [19–21]. There are several research studies about 3D printing with carbon nanomaterials with enhanced mechanical, electrical and thermal properties [22–24], but less attention has been found about 3D printed materials for anti-icing or de-icing purposes. Some examples of 3D printed ADIS are the study of Yueke Ming et al. [25], which deals with the development of a 3D printed mesh structure based on continuous carbon fiber/epoxy with self-heating capabilities, the study of Yehia Ibrahim et al. [26], based on 3D printed circuits with metallic wires as heating resistances and the previously mentioned study of Carlo Giovanni Ferro et al. [7], based on 3D printed trabecular structures acting as hot air ducts.

In this paper, 3D printing technology was used to manufacture the heating system of an ADIS based on a heating resistance. The objective is to maintain the good electrical and thermal properties shown by nanocomposites based on carbon nanoparticles and, in turn, to optimize the area of application of the ADIS through 3D printing, reducing costs. Conductive inks based on an epoxy matrix doped with CNTs and GNPs were developed and optimized through Taguchi design of experiments (DOE) method. Circuits were obtained by Direct Write 3D printing technology, which consists of extruding a viscous material from a pressurized syringe [27]. Finally, a de-icing test was carried out to the specimen with the optimized conditions obtained from the DOE.

3.2. Materials and methods

3.2.1. Materials

3D printing inks developed were based on a room temperature curing epoxy matrix, Epolam 8052 supplied by Axon Technologies, doped with CNTs and/or GNPs. CNTs were supplied by Nanocyl with the commercial

name NC7000, an average diameter of 9.5 nm and an average length of 1.5 μm . GNPs powder was provided by XGSciences with the commercial name M25, with an average thickness of 6 - 8 nm and an average lateral size of 25 μm . Substrate was a fiberglass reinforced epoxy laminate, Durostone EPC 203, provided by Rochling with a gel-coat surface finish.

3.2.2. 3D printing of electrically conductive circuits

Nanocomposite conductive inks were prepared by a calendering dispersion process, based on a previous optimized method [28]. Nanofiller content varied from 0.5 to 2.0 wt. % for CNT and 0 to 3 wt. % for GNP. These contents were selected considering their electrical percolation threshold in order to get Joule's heating and the viscosity increase of the doped inks at high CNT or/and GNP contents [29,30], which hinders their 3D printing. Inks doped only with GNP were not studied because of the high electrical percolation threshold (around 5 wt. %) and therefore high viscosity of the mixture [31].

Once dispersion process was completed, the mixture was 3D printed by Direct Write technology, with a BCN3D Plus 3D printer by BCN3D Technologies with Paste Extruder module, modified to allow using disposable syringes instead of the original container. The most relevant 3D printing parameters, defined with Slic3r software, are shown in Table 3.1.

Table 3.1. Experimental parameters of 3D printing.

Parameter	Value
Layer Height (mm)	0.34
Number of skirt loops	2
Printing Speed (mm/s)	7
Travel Speed (mm/s)	25
Extrusion Multiplier	0.6
Nozzle Diameter (mm)	0.4
Retraction (mm)	0.5

Each circuit was printed as a single continuous line, following the desired direction depending on circuit geometry, in order to avoid flow disruption in the 3D printer, which could lead to dimensional distortions.

Before the gel time, copper wires were embedded into the resin as electrodes. After curing, hot-melt adhesive was applied to the contact area between the composite circuit and copper wires to prevent breakage.

Figure 3.2 shows the two different configurations of 3D printed circuits analyzed. Parallel lines circuit (Figure 3.2a) is based on heated rear windows of vehicles and diamond-like one (Figure 3.2b) is inspired by a Boeing patented device for diverting electric charges [32]. The dimensions of both are $5 \times 5 \text{ cm}^2$. Electrodes were connected following the configuration of the equivalent circuits shown in Figures 3.2c and 3.2d for the parallel lines and the diamond-like circuits, respectively.

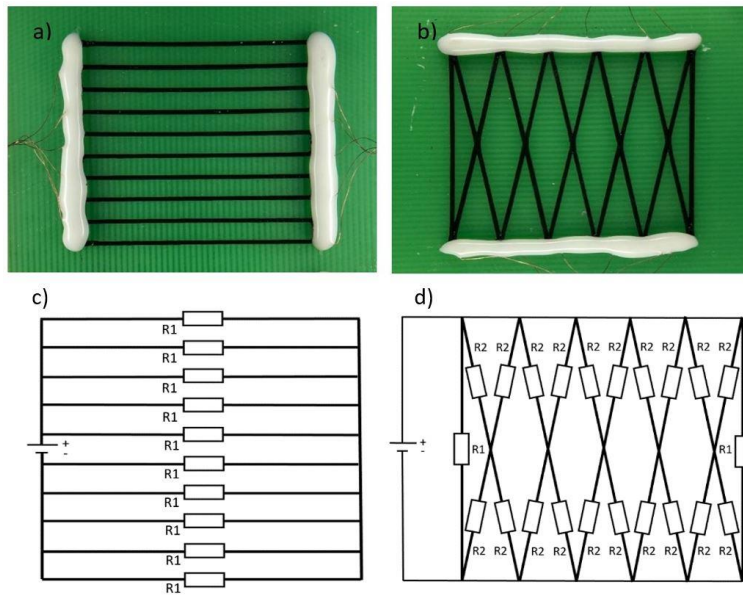


Figure 3.2. Studied designs of 3D printed circuits: (a) parallel lines circuit, (b) diamond-like circuit, (c) parallel lines equivalent circuit and (d) diamond-like equivalent circuit.

3.2.3. Characterization

Joule's heating test was performed in order to determine the optimal conditions that allow achieving a higher average temperature increment, with the aim of reducing the de-icing time. It was carried out using a source-meter (Keithley model 2410) and infrared thermal camera (FLIR E50, FLIR Instruments). Heating test was performed at room temperature, applying constant voltage during 5 minutes for heating, followed by 5 minutes of cooling by turning off the power source. Once the optimal conditions were determined, a heating test was carried out for the ADIS manufactured under optimal conditions applying constant voltage for 20 minutes and then turning off the power source for cooling.

In order to characterize the quality of the profile geometry of printed ribbons, a 3D profilometer (ZETA-20 by Zeta Instruments) was used, measuring the variability in the width of the printed ribbons along them.

On the other hand, the cross-section of manufactured circuits was also analyzed by FEG-SEM (Nova NanoSEM FEI 230) in order to observe the nanoparticles dispersion.

Electrical conductivity of the printed circuit was determined from the slope of the I-V curve in a voltage window from 0 to 50 V using a source-meter (Keithley 2410).

In order to evaluate the effectiveness of the proposed ADIS, two optimized circuits were tested. One of them was connected to the power source (Keithley 2410) during de-icing test while the other one acted as reference element. The thickness of ice layer was 2.65 mm, which was generated with distilled water at -16 °C for 2 hours. De-icing test consisted in the measurement of de-icing time at room temperature, using the thermographic camera (FLIR E50, FLIR Instruments) over the specimen placed in vertical position.

3.2.4. Design of experiments for ADIS optimization

Taguchi experimental method was used to optimize the 3D printing circuits as ADIS. The target of design of experiments (DOE) was based on reaching the highest average temperature, in order to reduce the de-icing time, taking also into account the geometric quality of the printed circuit. The temperature reached was analyzed by infrared thermography and the quality of the circuit was evaluated by measuring the width of the printed ribbons.

DOE factors were 1) CNT content, from 0.5 to 2.0 wt. %; 2) GNP content, from 0 to 3 wt. %; 3) applied voltage: 700 and 1000 V; and 4) geometry of circuit: Parallel lines (P) and Diamond-like (D). Table 3.2 collects all the studied samples.

It is important to point out that these are not the only factors affecting heating performance. Other relevant factors are the nanofillers length, their aspect ratio and the dispersion state, among others. In this regard, a well-dispersed material combined with using high aspect ratio nanoparticles would enhance Joule's heating performance since both properties enhance electrical conductivity [33]. According to Ohm's law, intensity increases for the same applied voltage when electrical resistance

decreases and, according to Joule's Law (3.1), heat generated during Joule's heating, Q , is directly proportional to the square of the intensity.

$$Q = I^2 \cdot R \cdot t \quad (3.1)$$

Table 3.2. Experimental parameters analyzed by Taguchi DOE.

Test	CNTs (wt. %)	GNPs (wt. %)	Voltage (V)	Geometry
T1	0.5	0.0	700	P
T2	0.5	1.0	700	P
T3	0.5	2.0	1000	D
T4	0.5	3.0	1000	D
T5	1.0	0.0	700	D
T6	1.0	1.0	700	D
T7	1.0	2.0	1000	P
T8	1.0	3.0	1000	P
T9	1.5	0.0	1000	D
T10	1.5	1.0	1000	D
T11	1.5	2.0	700	P
T12	1.5	3.0	700	P
T13	2.0	0.0	1000	P
T14	2.0	1.0	1000	P
T15	2.0	2.0	700	D
T16	2.0	3.0	700	D

3.3. Results and discussion

3.3.1. ADIS optimization by Taguchi DOE

Figure 3.3 shows the influence of the studied experimental parameters (Table 3.2) on the average temperature increment reached. The influence percentages of each factor on the average temperature, calculated from the ANOVA analysis, are 66 % and 5 % for CNT and GNP content, respectively; 21 % for applied voltage; and 9 % for the circuit geometry.

It can be clearly confirmed that the studied factor with the highest influence on average temperature reached is the CNT percentage of the doped ink. The increase of CNT content improves the electrical conductivity of the circuit, causing a greater heating due to the increment of transported electrical current. The following parameter with the

greatest influence on the average temperature reached is the applied voltage due to the corresponding increase of current, although their influence is three times lower. The geometry of the 3D printed circuit also affects to Joule’s heating, being diamond-like geometry more efficient than parallel lines circuit. This behavior could probably be caused due to the greater amount of composite deposited in the convergence of the printed ribbons, which favors the local temperature increment. Finally, the factor with the lowest influence is the GNP content due to the shielding effect in the electrically conductive network formed by both graphitic nanofillers, CNTs and GNPs. In cases where GNPs are added at higher content (3 wt. %) a hybrid conductive network with better behavior in terms of circuit heating can be created. A similar effect in the electrical conductivity instead of temperature reached is reported in [16]. Carbon nanotubes are more efficient electrical nanofillers than GNPs due to their higher aspect ratio [34,35], forming more electrically conductive networks. The laminar geometry of GNPs reduces the number of electrically efficient contacts. In spite of this, the addition of GNPs increases the maximum average temperature compared to inks that only contain CNTs.

Therefore, this first study confirms that the more efficient Joule’s heating is obtained for the diamond-like circuits doped with high nanofillers contents, particularly high CNT percentage (2 wt. %), applying the highest voltage, 1000 V.

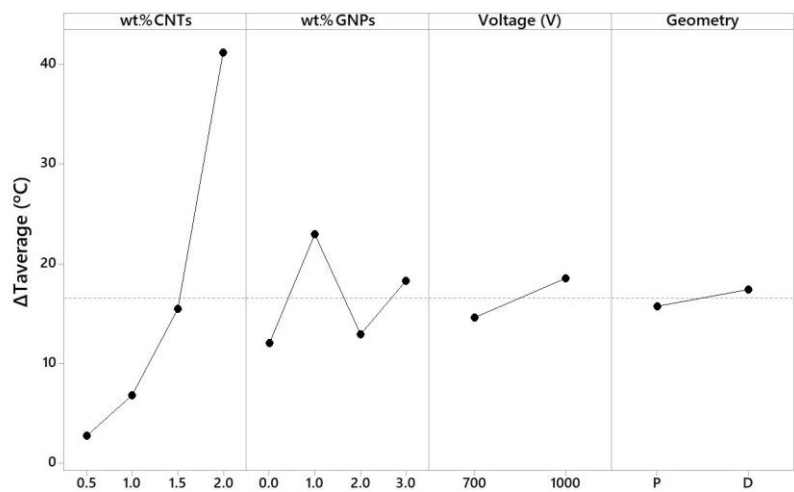


Figure 3.3. Average temperature increment ($\Delta T_{average}$) as a function of CNT and GNP contents, applied voltage and design of 3D printed circuits.

In order to optimize the nanofillers content, it is also needed to evaluate the quality of the 3D printed circuits, which is strongly affected by the amount of nanoparticles added into the ink. The printed circuit must present good geometric quality, whose ribbons are homogeneous, free of defects, with similar width and thickness, in order to develop a homogeneous and efficient heating. Thus, the geometry of the ribbons profile was measured by optical profilometry. The standard deviation in the width along the length of printed ribbons is used as an indicator of the quality of the circuits and therefore of the conductive ink. Figure 3.4 shows the influence of the nanofillers content on the ribbons width of the printed circuits. Here, both nanofillers seem to have the same influence in the quality of circuit ribbons profiles. At low nanoparticles contents, an increment of the nanofillers amount, either CNTs or GNPs, induces a decrease of the average ribbons width deviation, indicating an enhancement of the quality of printed circuit. The maximum quality is reached when the width deviation is close to 50 - 60 μm . Then, at higher nanofiller content, the quality of the 3D printing circuit gets worse again.

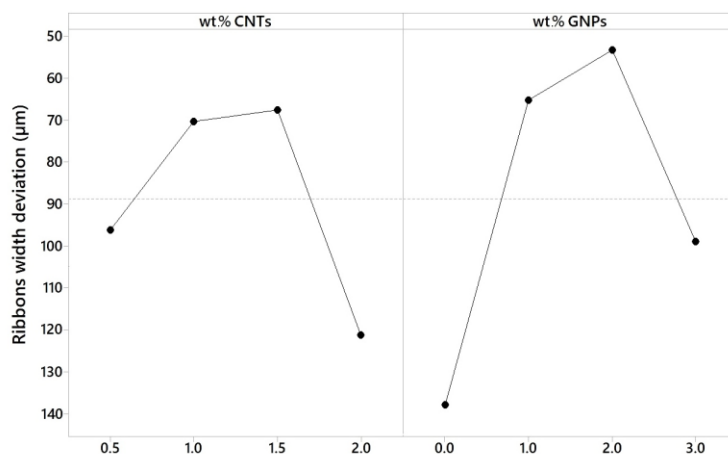


Figure 3.4. Quality of the printed circuit ribbons profile, measured as the average deviation of their width, as a function of CNT and GNP contents.

The initial quality improvement with the nanofiller content is related to the increment of the ink viscosity [29,30], resulting in a greater contact angle and therefore less distortion of printed ribbons. Moreover, the effect is particularly noticeable for GNP addition, due mainly to both, an increase of the viscosity and the lubricant effect of GNPs. Graphene nanoplatelets, used for this study, are formed by stacking of around

12 layers [31], which have weak Van der Waals graphitic bonds between them, generating a lubricating effect on the ink [36,37]. This effect favors a continuous and uniform flow through the printing nozzle, enhancing the final quality of the 3D printed circuit. Therefore, the main conclusion is that GNP addition enhances the printability of doped inks. At the highest nanofiller contents, the quality of circuit gets worse, increasing the deviation of ribbons profile width. This is associated to the increase of viscosity of doped inks. Inks with too high viscosity present more difficulties to be printed because they require higher pressure to maintain a homogeneous flow through the printing nozzle and this pressure is limited by the equipment. Therefore, GNP content present two opposite effects on the quality of the printed circuit: positive due to the lubricant phenomena and negative due to an excessive increase of viscosity, being stronger the lubricant effect.

Moreover, the quality of 3D printed circuit affects to temperature distribution during the Joule's heating, as it is confirmed in Figure 3.5. It shows infrared thermography images, corresponding to two different specimens, doped with 2 wt. % CNT, with and without GNPs, taken during Joule's heating test. A greater homogeneity in the temperature distribution is observed for specimen containing GNPs, which is linked to the lubrication effect of GNPs and, therefore, to the lower geometrical distortion of the printed ribbons.

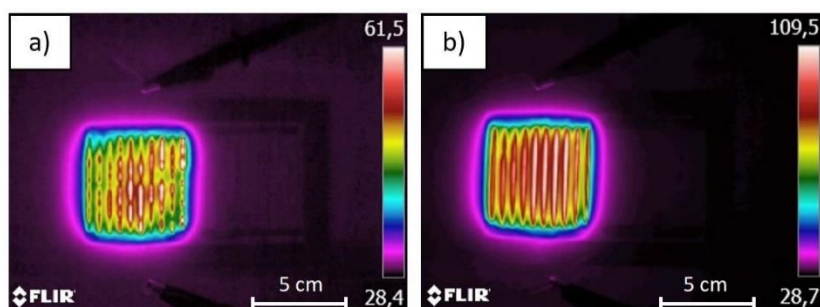


Figure 3.5. Thermographic images during the Joule's heating test for: (a) Circuit doped with 2 % CNT and (b) Circuit doped with 2 wt. CNT and 2 wt. % GNPs.

In order to select the best experimental conditions, Table 3.3 shows the quality of the 3D printed circuits for the samples doped with 2 wt. % CNT, because these samples showed the highest heating capability in the first study (Figure 3.3), varying GNP percentage added. The highest quality of

3D printed circuit is obtained for the sample doped with 2 wt. % CNT and 2 wt. % GNP, due to the lubricant effect of graphene nanoplatelets.

Table 3.3. Printed ribbons width deviation of specimens with 2 wt. % CNT.

Specimen	CNTs (wt. %)	GNPs (wt. %)	Ribbons width deviation (μm)
T13	2.0	0.0	433
T14	2.0	1.0	87
T15	2.0	2.0	59
T16	2.0	3.0	213

Taking into account the results obtained on Taguchi DOE (Figure 3.3, Figure 3.4 and Table 3.3), considering the maximum temperature reached and the quality of the 3D printed circuit, the optimum experimental conditions are a 3D printed circuit with diamond geometry, using an ink doped with 2 wt. % CNT and 2 wt. % GNP, and applying 1000 V.

3.3.2. Characterization of optimized ADIS

In this section, it is shown the obtained results for the optimized ADIS by Taguchi DOE: diamond-like circuit geometry, whose ink is doped with 2 wt. % CNT and 2 wt. % GNP, applying 1000 V.

Figure 3.6 shows the morphological characterization. More specifically, 3D profilometry images of the ribbons profile of the optimized circuit (Figures 3.6a and 3.6b) confirm the high geometric quality of 3D printed circuit. Its average width and height are 999 ± 59 and $389 \pm 23 \mu\text{m}$, respectively. The average area of cross-section is $0.266 \pm 0.015 \text{ mm}^2$. FEG-SEM images (Figures 3.6c and 3.6d) show a homogeneous nanoparticles distribution. A good interface between nanoparticles, CNT and GNP, is observed at high magnification (Figure 3.6d). This explains its relatively high electrical conductivity, $0.064 \pm 0.002 \text{ S/m}$. This value is in the same range of other published studies with similar materials [13,17,38] and it is explained by the synergic effect [16,18,29] between both graphitic nanoparticles. Moreover, its high electrical conductivity justifies their thermoelectrical behaviour, shown in Figure 3.7. In addition to the optimized specimen, T15, FEG-SEM images of the other three specimens with a great Joule's heating performance, T13, T14 and T16 are shown in Figures 3.6e, 3.6f and 3.6g, respectively. Here, a homogeneous nanoparticle distribution can be also observed.

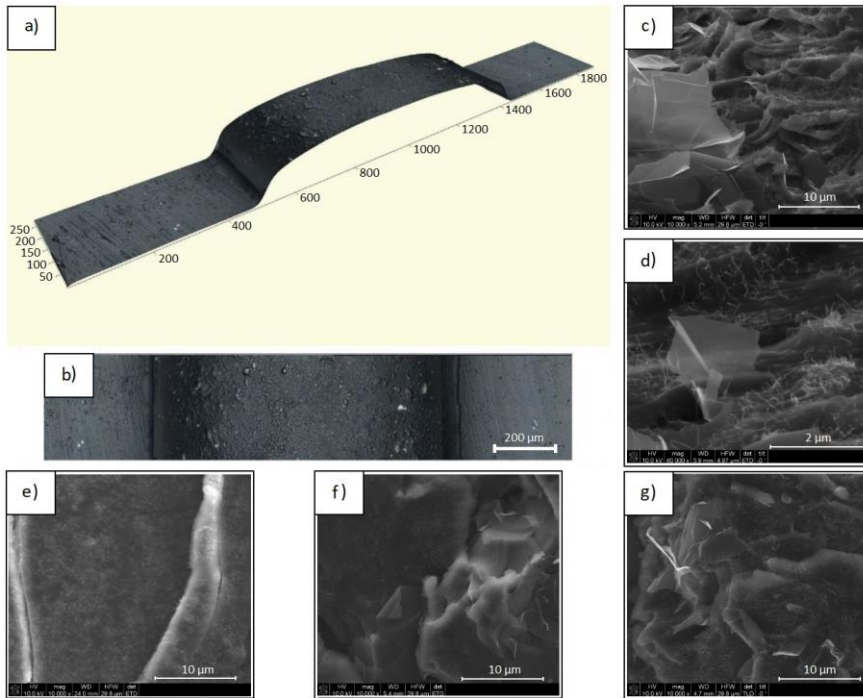


Figure 3.6. Profilometry images of the optimized printed circuit (a) 3D view (in μm) and (b) top view. FEG-SEM images of (c) optimized printed circuit at low magnification (10000 x), (d) optimized printed circuit at high magnification (x60000), (e) T13 circuit at x10000, (f) T14 circuit at x10000 and (g) T16 circuit at x10000.

Figure 3.7a shows the results of Joule's heating test performed with the optimized ADIS. The maximum increment of average temperature reached, regard to room temperature, is $121\text{ }^{\circ}\text{C}$ although the maximum and minimum local temperature increment were 179 and $73\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectively. In this regard, maximum and minimum temperature locations are shown in thermography of Figure 3.7b. Here, a homogeneous temperature distribution can be observed among printed ribbons. In addition, maximum temperature point is located at the cross of two printed ribbons because of the higher amount of deposited nanocomposite, whereas minimum temperature point is located at the external region of the circuit, more specifically, located on the substrate as expected. Moreover, power consumption is relatively low despite using 1000 V , around 10 W , since the electrical intensity flowing through the heating circuit is in the range of 10 mA .

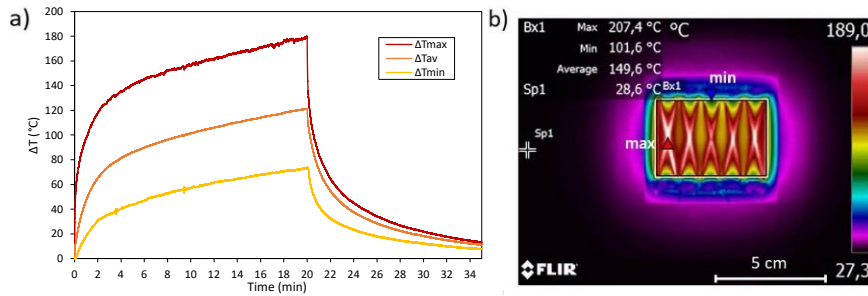


Figure 3.7. Joule's heating test at 1000 V for the diamond-like 3D printed circuit, whose ink is doped with 2 wt. % CNT and 2 wt. % GNP. (a) Maximum, average and minimum temperature increment with regard to room temperature (ΔT_{max} , ΔT_{av} y ΔT_{min} , respectively) as a function of time. (b) thermography taken at 20 min.

3.3.3. De-icing test of the optimized ADIS

Figure 3.8 shows the results obtained for de-icing test using the optimized 3D printed circuit, starting with a homogenous clear ice layer with 2.65 mm of thickness, created at -16°C for 2 hours. Its de-icing time measured is 3 minutes and 30 seconds, resulting in a slide of the remaining ice layer. Meanwhile, the ice layer on the reference circuit remains almost unaltered. This effect was observed without the action of any external force that may help in the ice removing once the interface layer is melted. Thus, the real time should be reduced when there is any movement of the structure, for example in wind turbine blades and aircraft wings, or the mass of the ice accreted is higher. As the de-icing mechanism relies in melting the ice accreted at the interface, thicker ice layers might help to separate them from the structure when this interface is melted.

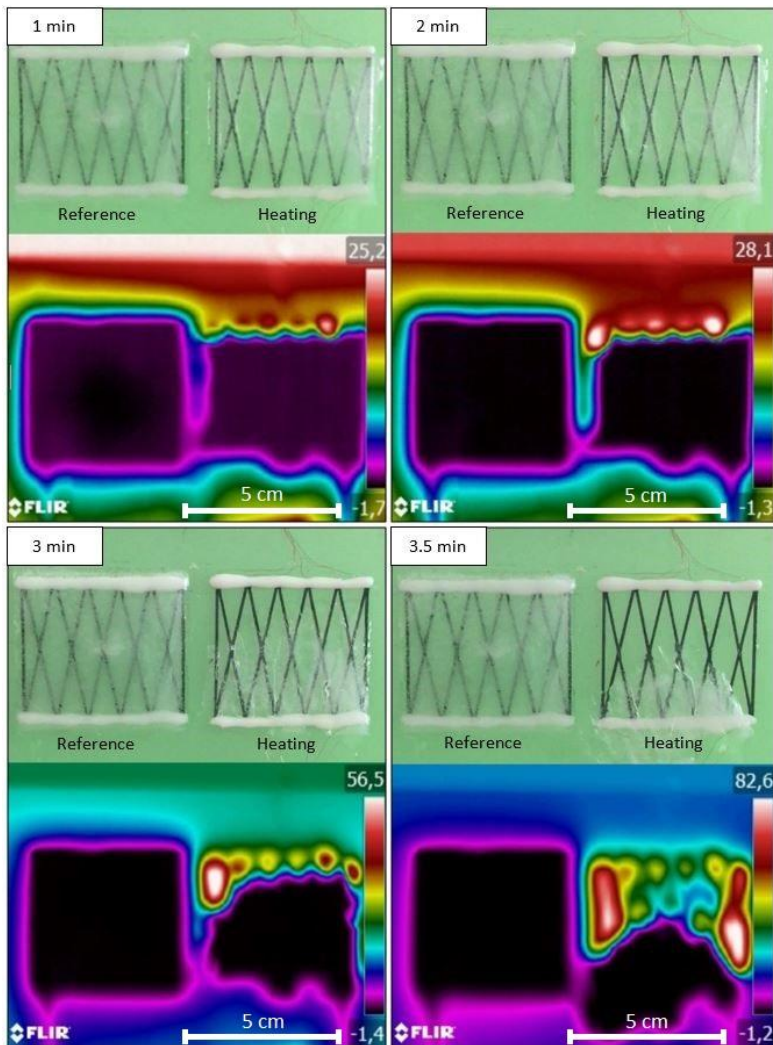


Figure 3.8. Thermographic images during the de-icing test, applying 1000V, for Diamond-type 3D printed circuit, whose ink is doped with 2 wt. % CNT and 2 wt. % GNP.

3.4. Conclusions

An Anti-icing and De-Icing System (ADIS) is proposed based on 3D printed circuit of resin doped with graphitic nanofillers. Different experimental parameters, such as the geometry design of printed circuit, the nanofillers content and the applied voltage have been optimized by Taguchi DOE, analyzing the quality of the printed ribbons profile and the maximum increment of temperature reached. CNT content is the factor with the

highest influence on average temperature, followed by applied voltage and the circuit geometry. GNP content scarcely affects to the average temperature reached. However, it has an important lubrication effect of the 3D printing process, enhancing the quality of the printed profile.

The optimized ADIS consists of applying 1000 V on a diamond-like geometry 3D printed circuit with an epoxy ink doped with 2 wt. % CNTs and 2 wt. % GNPs. This optimized ADIS reaches an average temperature increment of 65 °C with respect to room temperature and it is able to remove a 2.65 mm thick clear ice layer in 3 minutes and 30 seconds with a low power consumption.

The high temperature reached by Joule's heating and the low de-icing time with low power consumption, together with the easily and customizable manufacturing processing, suggest that proposed 3D printed circuit could be successfully used as ADIS.

3.5. Acknowledgements

This work was supported by the Ministerio de Economía y Competitividad of Spain Government [MAT2016-78825-C2-1-R and PID2019-106703RB-I00]; and Comunidad de Madrid Government [S2018/NMT-4411].

3.6. References

- [1] Parent O and Ilinca A 2011 Anti-icing and de-icing techniques for wind turbines: Critical review *Cold Reg. Sci. Technol.* **65** 88–96
- [2] Gent R W, Dart N P and Cansdale J T 2000 Aircraft icing *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A* **358** 2873–911
- [3] Amendola A and Mingione G 2001 On the problem of icing for modern civil aircraft *Air Sp. Eur.* **3** 214–7
- [4] Gori G, Zocca M, Garabelli M, Guardone A and Quaranta G 2015 PoliMIce: A simulation framework for three-dimensional ice accretion *Appl. Math. Comput.* **267** 96–107
- [5] Zheng S, Bellido-Aguilar D A, Huang Y, Zeng X, Zhang Q and Chen Z 2019 Mechanically robust hydrophobic bio-based epoxy coatings for anti-corrosion application *Surf. Coatings Technol.* **363** 43–50

- [6] Zheng S, Bellido-Aguilar D A, Wu X, Zhan X, Huang Y, Zeng X, Zhang Q and Chen Z 2019 Durable Waterborne Hydrophobic Bio-Epoxy Coating with Improved Anti-Icing and Self-Cleaning Performance *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7** 641–9
- [7] Ferro C, Varetti S, Vitti F, Maggiore P, Lombardi M, Biamino S, Manfredi D and Calignano F 2017 A Robust Multifunctional Sandwich Panel Design with Trabecular Structures by the Use of Additive Manufacturing Technology for a New De-Icing System *Technologies* **5** 35
- [8] Gao J, Guo H, Wang X, Wang P, Wei Y, Wang Z, Huang Y and Yang B 2019 Microwave deicing for asphalt mixture containing steel wool fibers *J. Clean. Prod.* **206** 1110–22
- [9] Sakr M and Liu S 2014 A comprehensive review on applications of ohmic heating (OH) *Renew. Sustain. Energy Rev.* **39** 262–9
- [10] Laakso T, Baring-Gould I, Durstewitz M, Horbaty R, Lacroix A, Peltola E, Ronsten G, Tallhaug L and Wallenius T 2010 *State-of-the-art of wind energy in cold climates* (VTT Technical Research Centre of Finland)
- [11] Mohseni M and Amirfazli A 2013 A novel electro-thermal anti-icing system for fiber-reinforced polymer composite airfoils *Cold Reg. Sci. Technol.* **87** 47–58
- [12] Chu H, Zhang Z, Liu Y and Leng J 2014 Self-heating fiber reinforced polymer composite using meso/macropore carbon nanotube paper and its application in deicing *Carbon* **66** 154–63
- [13] Redondo O, Prolongo S G, Campo M, Sbarufatti C and Giglio M 2018 Anti-icing and de-icing coatings based Joule’s heating of graphene nanoplatelets *Compos. Sci. Technol.* **164** 65–73
- [14] Ruoff R S and Lorents D C 1995 Mechanical And Thermal Properties of Carbon Nanotubes *Carbon* **33** 925–30
- [15] Tong S W and Kian P L 2014 Graphene Properties and Application *Comprehensive Hard Materials ed V K Sarin* (Elsevier) pp 565–83

- [16] Yue L, Pircheraghi G, Monemian S A and Manas-zloczower I 2014 Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets – Dispersion and synergy effects *Carbon* **78** 268–78
- [17] Jeong Y G and An J 2014 Microstructure and Electrical Property of Epoxy / Graphene / MWCNT Hybrid Composite Films Manufactured by UV-Curing *Macromol. Res.* **22** 1059–65
- [18] Garzón C and Palza H 2014 Electrical behavior of polypropylene composites melt mixed with carbon-based particles: Effect of the kind of particle and annealing process *Compos. Sci. Technol.* **99** 117–23
- [19] Singh R, Singh S 2017 Additive Manufacturing: An Overview *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* (Elsevier) pp 1–12
- [20] Thomas D S and Gilbert S W 2014 *Costs and Cost Effectiveness of Additive Manufacturing* (NIST Special Publication 1176)
- [21] Dimitrov D, de Beer N, Hugo P and Schreve K 2014 *Three Dimensional Printing vol 10* (Elsevier)
- [22] Zhang D, Chi B, Li B, Gao Z, Du Y, Guo J and Wei J 2016 Fabrication of highly conductive graphene flexible circuits by 3D printing *Synth. Met.* **217** 79–86
- [23] Postiglione G, Natale G, Griffini G, Levi M and Turri S 2015 Conductive 3D microstructures by direct 3D printing of polymer/carbon nanotube nanocomposites via liquid deposition modeling *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **76** 110–4
- [24] Gonzalez G, Chiappone A, Roppolo I, Fantino E, Bertana V, Perrucci F, Scaltrito L, Pirri F and Sangermano M 2017 Development of 3D printable formulations containing CNT with enhanced electrical properties *Polymer* **109** 246–53
- [25] Ming Y, Duan Y, Zhang S, Zhu Y and Wang B 2020 Self-heating 3D printed continuous carbon fiber/epoxy mesh and its application in wind turbine deicing *Polym. Test.* **82** 106309

- [26] Ibrahim Y, Kempers R and Amirfazli A 2019 3D printed electro-thermal anti- or de-icing system for composite panels *Cold Reg. Sci. Technol.* **166** 102844
- [27] Wang X, Jiang M, Zhou Z, Gou J and Hui D 2017 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective *Compos. Part B* **110** 442–58
- [28] Moriche R, Prolongo S G, Sánchez M, Jiménez-Suárez A, Sayagués M J and Ureña A 2015 Morphological changes on graphene nanoplatelets induced during dispersion into an epoxy resin by different methods *Compos. Part B* **72** 199–205
- [29] Prolongo S G, Moriche R, Ureña A, Florez S, Gaztelumendi I, Arribas C and Prolongo M G 2018 Carbon nanotubes and graphene into thermosetting composites: Synergy and combined effect *J. Appl. Polym. Sci.* **135** 46475
- [30] Jiménez-Suárez A, Campo M, Sánchez M, Romón C and Ureña A 2012 Influence of the functionalization of carbon nanotubes on calendering dispersion effectiveness in a low viscosity resin for VARIM processes *Compos. Part B* **43** 3482–90
- [31] Prolongo S G, Moriche R, Jiménez-Suárez A, Sánchez M and Ureña A 2014 Advantages and disadvantages of the addition of graphene nanoplatelets to epoxy resins *Eur. Polym. J.* **61** 206–14
- [32] García V L, Gardner M J, Layton O F, Duce J L and Marshall J A 2016 *Electrical conductor pathway system and method of making the same* US 2016/0214735A1
- [33] Jiménez-Suárez A, Martín-González J, Sánchez-Romate X F and Prolongo S G 2020 Carbon nanotubes to enable autonomous and volumetric self-heating in epoxy/polycaprolactone blends *Compos. Sci. Technol.* **199** 108321
- [34] Jeong Y G and An J E 2014 Effects of mixed carbon filler composition on electric heating behavior of thermally-cured epoxy-based composite films *Compos. Part A* **56** 1–7
- [35] Du F, Fischer J E and Winey K I 2005 Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites *Phys. Rev. B* **72** 121404(R)

- [36] Savage R H 1948 Graphite lubrication *J. Appl. Phys.* **19** 1–10
- [37] Lahiri D, Hec F, Thiesse M, Durygin A, Zhang C and Agarwal A 2014 Nanotribological behavior of graphene nanoplatelet reinforced ultra high molecular weight polyethylene composites *Tribol. Int.* **70** 165–9
- [38] Xia T, Zeng D, Li Z, Young R J, Vallés C and Kinloch I A 2018 Electrically conductive GNP/epoxy composites for out-of-autoclave thermoset curing through Joule heating *Compos. Sci. Technol.* **164** 304–12

Capítulo 4.

3D printed anti-icing and de-icing system based on CNT/GNP doped epoxy composites with self-curing and structural health monitoring capabilities

Capítulo 4. 3D printed anti-icing and de-icing system based on CNT/GNP doped epoxy composites with self-curing and structural health monitoring capabilities

Smart Materials and Structures **30** (2021) 025016

A. Cortés¹, Xoan F. Sánchez Romate¹, A. Jiménez-Suárez¹, M. Campo¹, M.G. Prolongo², A. Ureña¹, S. G. Prolongo¹

¹ Materials Science and Engineering Area, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos, Calle Tulipán s/n, 28933 Móstoles (Madrid), Spain

² Department of Aerospace Materials and Processes, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Aeronáuticos, Universidad Politécnica de Madrid, Plaza del Cardenal Cisneros 3, 28040, Madrid, Spain

Abstract

The strain-sensing, self-curing and self-heating capabilities of a 3D printed circuit made of a GNP and CNT reinforced resin, have been widely explored. These materials exhibit high Joule's heating effect capabilities that can be used for post-curing processes. More specifically, the values of glass transition temperature reached by Joule's heating post-curing were very similar to those obtained by conventional oven heating. The temperature profile along each individual ribbon was relatively homogeneous, being an indicative of a good nanoparticle dispersion, confirmed by FEG-SEM analysis. Furthermore, the proposed printed circuits showed excellent strain-sensing capabilities with a much higher strain sensitivity, with a gauge factor of 6 - 8, in comparison to conventional metallic gauges or bulk nanocomposites, with a gauge factor of around 2, showing also good linearity. In addition, the breakage of individual ribbons can be easily detected by the strain-sensing system as a sharp increase of the electrical resistance. Finally, temperature compensation tests showed that, in case of printed ribbon breakage, it is possible to keep constant the average temperature of the circuit by raising the applied voltage to avoid ice accretion. Thus, with none to two broken ribbons, the 3D printed circuit can act as an efficient anti-icing and de-icing system.

Keywords

Multifunctional composites; Smart materials; Strain-sensing; 3D Printing; Anti-icing and De-Icing Systems

4.1. Introduction

Two predominant concerns related to safety and cost-saving in industries such as aeronautics or wind energy are programmed maintenance and ice accretion on aerodynamic profiles. On one side, programmed maintenance, according to EN 13306 standard, is carried out at predetermined intervals or according to prescribed criteria, intending to reduce the probability of failure or the degradation of the functioning of an item. Nowadays, most of large-scale structures which operate in extreme cold climate are subjected to this kind of maintenance because of the advantages it presents [1–3]. Most relevant ones are the reduction of failure risks and maintenance costs compared to corrective maintenance strategy, in which maintenance is only carried out when failure has already occurred [4]. However, it also presents some disadvantages as the over-maintenance, which implies replacing parts before their end of life or spending time inspecting those parts when they are in good condition [5]. Moreover, this kind of maintenance does not completely eliminate the chance of failure since it may appear just after an inspection or not being detected during this process. Because of this, there are a strong increasing interest in the recent years in developing better maintenance strategies with the intention of reducing costs and failure probability [6]. Those strategies are commonly based on a condition-based maintenance, in which the integrity and conditions of the structure indicates if the maintenance needs to be performed [7].

Structural Health Monitoring (SHM) is part of those new maintenance strategies since it consists of an on-line maintenance that gives simultaneous information about the health of the structure [8]. It means that it is possible to detect, locate and quantify strain or damage appearance constantly, which allows reducing preventive maintenance costs significantly, as the system would only act when it is needed in order to guarantee the safety of the structure. In addition, SHM could avoid catastrophic failures by notifying damage appearance when it just occurs. In this regard, there are several different SHM strategies, commonly classified on active and passive methods [9]. One of the most promising

SHM method is based on self-sensing materials, because the whole material itself acts as a sensor. This means that there is no need for employing other material as a sensor neither inside nor outside the monitored structure, which might compromise the mechanical properties or not being able to detect inner cracks, respectively [10], among other reasons. More specifically, self-sensing materials based on carbon nanoparticle-doped, such as carbon nanotubes (CNTs) or graphene nanoplatelets (GNPs), polymer matrix present high strain and damage sensitivity, which makes them suitable for SHM applications. In particular, some effects such as the influence of CNT alignment on strain sensing purposes, have been deeply analyzed [11]. This high sensitivity is due to the high aspect ratio of nanofillers that allows obtaining an electrically conductive network within the matrix with a small amount of nanoparticles (below 1 wt. %). This fact, jointly to their excellent piezoresistive behavior and the tunneling effect that dominates the electrical networks, makes them very sensitive to strain and damage onset [12,13]. In addition, their capability as pressure and flexible wearable sensors has been also widely demonstrated [14,15].

On the other hand, large structures with aerodynamic profiles, as wind turbine blades or aircraft wings, are susceptible to ice accretion specially on the leading edges [16]. This could induce power losses, electrical or mechanical failures and also safety hazards due to the weight gain, fixation of moving parts or shape changes of the aerodynamic profile, which can cause the collapse of the whole structure [17,18]. For these reasons, it is important to develop devices, commonly called Anti-icing and De-Icing Systems (ADIS), capable of avoiding ice accretion or melt an existing ice layer on the desired surface. Nowadays, ADIS are not commonly implemented because of the limited market and some safety concerns [19]. One of the most relevant ones is that, in case of failure of part of the ADIS, the aerodynamic profile could be modified in a more significant way than if no ADIS were activated (i.e. if only one wing of an aircraft could avoid ice accretion during flight). However, there are several different types of ADIS, depending on the purpose (anti-icing or de-icing) and they are commonly classified on active and passive methods depending on if it is necessary to use an external energy source or not, respectively [18]. More specifically, CNT and/or GNP doped polymeric matrix composites can act as an active ADIS based on resistive heating since they are able to heat themselves by Joule's effect when an electric current is applied

through the material [20]. The resistive heating capability can be explained accordingly to Joule's Law:

$$Q = I^2 \cdot R \cdot t \quad (4.1)$$

Being Q the heat generated during Joule's heating test, I the current flowing through the nanocomposite, R the electrical resistance of the material and t , the time that the sample is subjected to this resistive heating. Thus, an increase in the electrical conductivity of the material would induce a more efficient Joule's heating. In this regard, CNT and/or GNP doped polymeric matrix composites are commonly used as coatings for this purpose [21–23], but there are also other interesting research approaches based on metallic wires embedded into the composite structure [24], which enables optimizing the heating area in contrast to the previously mentioned coatings. In this context, Direct Write 3D printing technique enables to merge the excellent performance as ADIS of coatings based on carbon nanoparticles with placing the heating material just on the desired area, optimizing ADIS performance. There is a vast field of research and improvement of 3D printed ADIS since only a few research works have been found about this topic up to date. Some of these interesting approaches are described below. First, the study carried out by Yehia Ibrahim et al. [25] deals with 3D printed circuits based on metallic wires as a heating elements. Yueke Ming et al. [26] developed a continuous carbon fiber/epoxy 3D printed mesh with self-heating capabilities and the work by Carlo Giovanni Ferro et al. [27], who developed a passive ADIS based on 3D printed trabecular structures working as hot air passageways. Nevertheless, no research works have been found about 3D printed ADIS with CNT or GNP doped composites. However, much more attention has been paid to research works regarding 3D printed devices for SHM purposes [28–30].

In this work, the heating layer of an ADIS based on a CNT and GNP doped epoxy matrix composite is developed and characterized. Direct Write 3D printing technique enables placing the heating circuit in the desired area to optimize the anti-icing or de-icing performance. In addition, its self-heating capability, based on Joule's effect is not only useful for anti-icing and de-icing purposes, but also it could perform a curing cycle of the ADIS itself, avoiding the need of using an oven or other external heating system during the manufacturing process, which is especially important for large structures because of the high operation costs.

Moreover, exploiting its SHM capabilities, it could act both as a strain sensor for the structure (wind turbine blade or aircraft wing, for example) and for the ADIS itself. In addition, it could detect and quantify damage onset in the printed ribbons, which could avoid the safety concern above mentioned. In this sense, if a small partial failure of the ADIS is detected, the system could locally apply a higher voltage near the damaged zone in order to keep temperature constant to avoid ice accretion. By the way, if the detected failure is wider enough that rising voltage could not provide a suitable average temperature to act as an ADIS, the system would be shut down to prevent asymmetric ice accretion.

4.2. Materials and methods

4.2.1. Materials

3D printing ink employed in this work is based on an epoxy matrix doped with CNTs and GNPs. This resin, Epolam 8052, is supplied by Axon Technologies and it is capable of curing at room temperature. CNTs used, NC7000 by Nanocyl, have an average length and diameter of 1.5 μm and 9.5 nm respectively. On the other hand, GNP M25 provided by XGSciences presents an average lateral size of 25 μm and a thickness up to 6-8 nm. In addition, the substrate where the circuits are printed on, is a 2 mm thick fiberglass 0/90 woven fabric epoxy laminate provided by Rochling with the commercial name of Durostone EPC 203.

4.2.2. 3D printed circuits preparation

The 3D printed circuits have been prepared by the following process. First, the nanoparticles were added to the resin in a previously optimized concentration, 2 wt. % CNTs and 2 wt. % GNPs. This concentration is higher enough to achieve a fast heating due to their relatively high electrical conductivity ($0.064 \pm 0.002 \text{ S/m}$) and, in turn, the viscosity of this ink is suitable to manufacture printed ribbons with a low width deviation [31].

Then, the mixture was manually stirred prior to a calendering dispersion process with an Exakt 80E machine supplied by Exakt Technologies. This previously published process consists of 7 cycles with a subsequent reduction of the gap distance between adjacent rolls at constant speed of 250 rpm in the last roll [32].

Once calendering process was performed, the circuits were manufactured using a BCN3D Plus 3D printer by BCN3D Technologies with the Paste

Extruder module, which was modified to enable using disposable syringes rather than the original container. This 3D printer is based on Direct Write printing technique, which consists in extruding a viscous material through a pressurized nozzle, positioning material on the desired area each printed layer [33]. In this study, circuits were printed on the surface of laminate substrate, as shown in Figure 4.1.

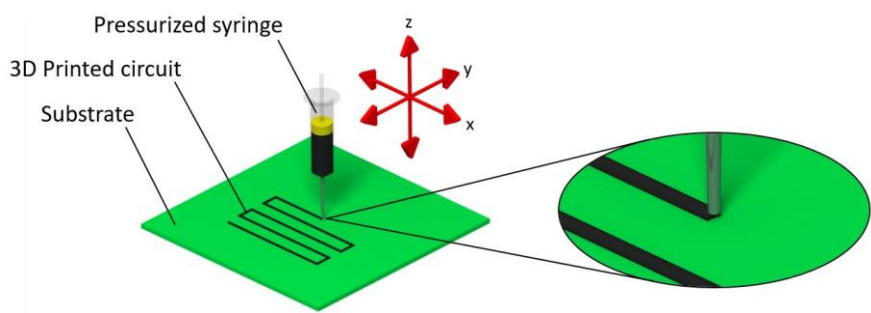


Figure 4.1. Scheme of Direct Write 3D printing technique with a circuit printed on laminate substrate.

The printing parameters were established with Slic3r software, following the previously optimized conditions shown in Table 4.1.

Table 4.1. Printing parameters.

Parameter	Value
Layer Height	0.34 mm
Infill Density	100 %
Skirt Loops	2
Printing Speed	7 mm/s
Travel Speed	25 mm/s
Extrusion Multiplier	0.6
Nozzle Diameter	0.4 mm
Retraction	0.5 mm

The proposed geometry was based in four parallel lines connected with copper cables. These lines are printed as a single continuous line in order to avoid flow disruption in the 3D printer which could lead to dimensional distortions. Figure 4.2a presents the geometry of printed circuits with their dimensions. After 3D printing, before the resin had reached its gel time, copper wires were embedded inside the ribbons in order to ensure a good electrical contact, following the configuration of Figure 4.2b. It represents

the equivalent circuit, consisting in four resistances connected in parallel. Parallel circuit configuration was used since the equivalent electrical resistance is lower for a parallel circuit than for a series one, which enables achieving higher temperatures with lower voltages.

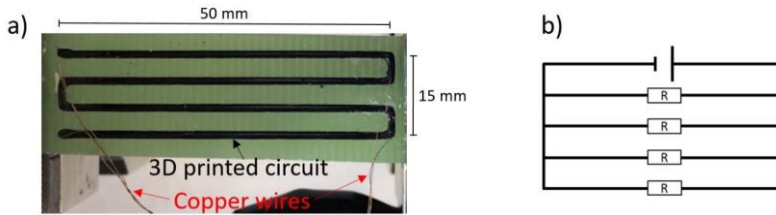


Figure 4.2. (a) Example of 3D printed circuit with dimensions and (b) equivalent circuit.

A microstructural analysis was performed in order to characterize nanofillers dispersion in the composite. It was carried out using a Field Emission Gun Scanning Electron Microscope (FEG-SEM), Nova NanoSEM 230 from Philips, analyzing the fracture surfaces induced under cryogenic conditions. The samples were previously coated by sputtering a thin layer of gold for a proper observation.

4.2.3. Self-heating test: evaluation of self-post-curing performance

In order to demonstrate that printed circuits are able to perform an effective self-post-curing by Joule's heating, three circuits were printed and cured at room temperature for 24 hours. Then, one of them was subjected to a traditional oven post-curing treatment at 90 °C for 1 hour as resin manufacturer recommends. The second circuit was self-post-cured by Joule's heating under the same temperature and time than the first one, using a Keithley 2410 power source. The specimen temperature was measured over the sample by infrared thermography (FLIR E50). A voltage of 454 ± 19 V was applied in order to maintain average temperature of the printed ribbons around 90 °C during post-curing process. Lastly, the third circuit did not receive any post-curing treatment to be able to evaluate the effect of the different post-curing treatments on the nanocomposite.

In order to study the effectiveness of the Joule's post-curing treatment, a thermography was taken during the process and then, an analysis of the temperature reached on each printed ribbon and the whole circuit was performed.

Moreover, differential scanning calorimetry (DSC) tests were carried out in order to evaluate the effect of the different post-curing treatments on the curing degree of 3D printed circuits. The glass transition temperature, T_g , and the residual curing enthalpy (the remaining curing heat to reach maximum conversion), ΔH , were measured by dynamic DSC (Mettler DSC822e) scans from 0 to 300 °C at 10 °C/min on approximately 2.5 mg samples randomly taken from different zones of the circuits. Then, a second DSC scan was performed to ensure that the curing process was completed. An example of DSC test, including first and second scan is shown in Figure 4.3. T_g and ΔH are obtained from first scan. Furthermore, the second DSC scan confirms that the curing process was completed during first DSC scan and, thus, the whole ΔH was recorded.

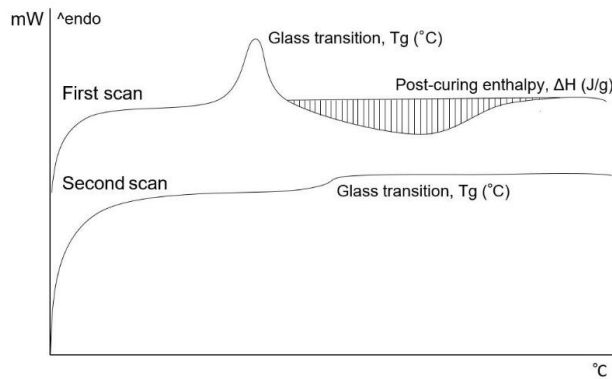


Figure 4.3. Example of DSC test, including first and second scan.

4.2.4. Cycling self-heating test: evaluation of ADIS performance

Cycling Joule's heating tests were carried out in order to demonstrate repeatability in the temperature reached. Joule's heating was achieved using the Keithley 2410 power source and temperature distribution of the whole circuit was measured with the infrared thermographic camera FLIR E50 pointing directly to the specimen side where the 3D printed circuits are placed on.

In previous studies [21], it was found that a specimen capable of achieving an increment temperature with respect to room temperature around 30 °C, it would be able to melt an around 3 mm thick ice layer in a thermal chamber simulating -30 °C conditions. For this reason, cycling heating tests were performed applying 230 V with the power source, which ensures

reaching an average temperature increment higher than 30 °C and thus offering a suitable anti-icing and de-icing behavior.

A total of ten cycles of heating and cooling for the undamaged specimens were performed, employing 10 minutes per cycle (5 minutes for the heating stage and 5 minutes for the cooling one).

4.2.5. Electromechanical tests: evaluation of SHM performance

The electromechanical behavior of 3D printed circuits was studied in both tensile and three-point bending load conditions using a Zwick Z100 universal test machine. The electrical resistance was recorded simultaneously to the mechanical tests using an Agilent 34410 A equipment. Here, the electrical sensitivity to the applied strain, also known as Gauge Factor, was determined as the normalized electrical resistance increment ($\Delta R/R_0$) divided by the applied strain (ϵ). In addition, the electrical response to damage onset in the printed ribbons was analyzed by simultaneously measuring the electrical resistance when breaking some ribbons.

The electromechanical tests were performed in two different ways. On the one hand, conventional tests up to specimen failure and, on the other hand, cyclic load condition tests where a printed ribbon is manually broken each cycle. All tests were performed at 3 mm/min speed rate. Cyclic tensile tests were carried out up to 10 kN while cyclic three-point bending tests were carried out up to 100 N. In the case of the three-point bending tests, the circuit was placed on the tensile face, in order to achieve a higher strain-sensitivity.

4.2.6. Temperature compensation tests: evaluation of combined SHM, ADIS and self-heating performances

The purpose of this test was to determine the applied voltage needed in order to keep constant the average temperature of the circuit in case of breakage of a certain number of printed ribbons. In this regard, the maximum temperature increment with respect to room temperature reached in the circuit and the voltage needed in order to keep constant an average temperature increment of 30 °C with respect to room temperature were evaluated in the case of none to three broken printed ribbons. The thermal camera and power source used for this test were FLIR E50 and Keithley 2410, respectively.

4.3. Results and discussion

The main results of the present study are explained in this section. First, a microstructural analysis of CNT-GNP distribution is carried out. Then, an analysis of self-post-curing efficiency by Joule effect heating is shown and, finally, the strain sensing capabilities as well as the temperature compensation tests are highlighted.

4.3.1. Microstructural analysis

FEG-SEM micrographs of the cross section of a printed ribbon are shown in Figure 4.4. A suitable GNPs and CNTs distribution can be observed for both low magnifications, Figure 4.4a, and higher magnifications, Figure 4.4b, which is a key aspect to ensure a homogeneous temperature distribution and suitable mechanical properties [34]. Furthermore, Figure 4.4b reveals that the GNPs and CNTs form a hybrid network inside the nanocomposite. More specifically, it can be observed that the CNTs form an anchored network around the GNPs, which have a much higher lateral size. Furthermore, there is no evidence of prevalent agglomeration of CNTs around the GNPs, as they are anchored in a homogeneous way to the GNPs. This, combined network promotes the creation of effective pathways between the GNPs and CNTs, which could result in a combined or synergistic effect on mechanical, thermal and electrical properties as reported by several authors [35–38].

In addition, a good adhesion between the nanoreinforced epoxy resin and the glass fiber substrate has been previously reported [39], promoting an increase on the adhesion strength of around 10 - 20 % in comparison to the neat system (without nanoreinforcement).

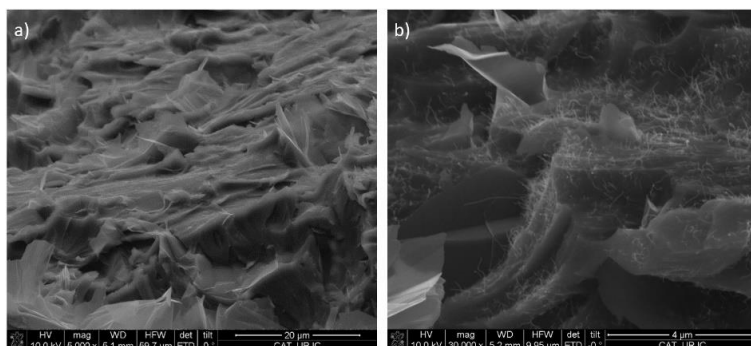


Figure 4.4. FEG-SEM micrographs of the cross section of a printed ribbon at different magnifications: (a) x5000 and (b) x30000.

4.3.2. Self-heating test: evaluation of self-post-curing performance

Results of the effectiveness of the Joule's post-curing treatment are summarized in Figure 4.5.

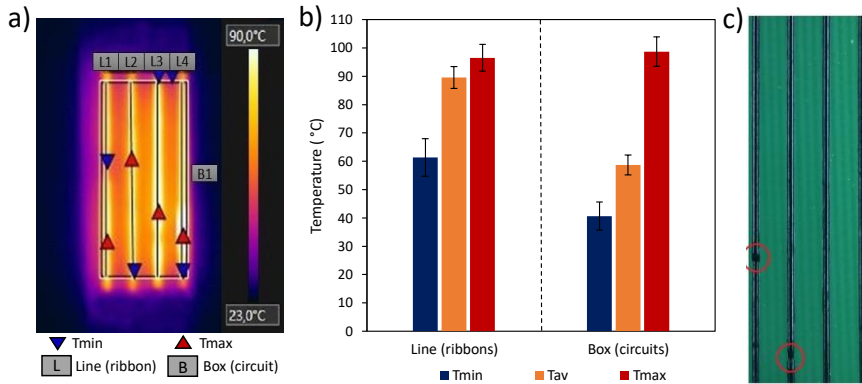


Figure 4.5. Joule's post-curing test. (a) Thermography showing the display used to analyze temperatures in both printed ribbons and the whole circuit, (b) results of these thermal measurements and (c) typical defects found in 3D printed ribbons, highlighted in red.

Firstly, Figure 4.5a shows an example of a thermography taken during the post-curing process while Figure 4.5b shows the analysis of the temperature reached on each printed ribbon and the whole circuit. Here, the average temperature reached in the individual printed ribbons when applying a voltage of 454 ± 19 V is around 90 °C. In addition, a homogeneous heating is observed since the temperature deviations among the different printed ribbons are quite small. Moreover, the maximum temperature reached in each ribbon exceeds 90 °C, but it is close to the average temperature, which indicates that this just occurs in localized areas. This could be explained by the presence of local nanoparticle aggregates or a slight increase in the ribbon cross-sectional area due to the limited accuracy of the 3D printer. On the other hand, the minimum temperature is significantly lower than the average one, but it is commonly located at the end of each ribbon except for L1, which it is located in the middle area. In this case, the temperature decrease could be due to the presence of a small defect as a void or due to a local cross-sectional area decrease caused by the poor accuracy of the 3D printer. In this regard, an example of typical defects found in the printed ribbons is shown in Figure 4.5c. Furthermore, Figure 4.5b shows an analysis of the maximum, minimum and average temperature of the whole circuit,

including the non-printed areas, as it would be an indicative of the overall de-icing capabilities of the proposed system. Here, it can be observed that the average and minimum values of the temperature reached are lower than in the case of the individual ribbons due to the negative effect of the non-printed areas.

Besides that, Figure 4.6 shows T_g and ΔH reached by the Joule's post-cured specimen in comparison to a post-curing treatment with a conventional heating in an oven. Firstly, the T_g reached in the first DSC scan for both oven and Joule's post-cured specimens are quite similar and significantly higher than the non-post-cured one, as can be seen in Figure 4.6a. This demonstrates the effectiveness of the post-curing treatment, which increases the crosslinking degree of the polymeric network [40] regarding to the non-post-cured specimen. When analyzing in detail, it is observed that the T_g reached with the Joule's post-curing treatment is slightly lower than in the case of oven post-cured specimen. This can be explained by the rapid heating of the Joule's post-cured specimen since this heating mechanism is, intrinsically, inside out and considerably fast. It is well known that a fast heating enhances a fast and incomplete post-curing with a lower maximum conversion [41,42]. This is the reason why the Joule's post-cured specimen reached the lowest T_g in the second DSC scan, followed by the oven post-cured and the non-post-cured specimens, respectively. Non-post-cured sample has the highest final T_g due to the high efficiency of the dynamic post-curing during the first DSC scan. On the other hand, Figure 4.6b shows ΔH of the three different treatment conditions. The specimens that received a post-curing treatment present a lower ΔH than the non-post-cured one. This supports the results obtained for T_g since the higher curing degree is achieved, the more cross-linked the network is, showing a higher T_g and requiring less energy to complete the curing reaction. Thus, the similar results obtained for both post-cured specimens reveal that it is feasible to perform a suitable post-curing treatment by Joule's heating. This fact, together with the 3D printing manufacturing technology, enables the implementation of the ADIS both *in situ* during a repair process or during the manufacturing process of the structure per se, no matter what the geometry it presents and with no need of using an oven or an external heating source to perform the post-curing treatment.

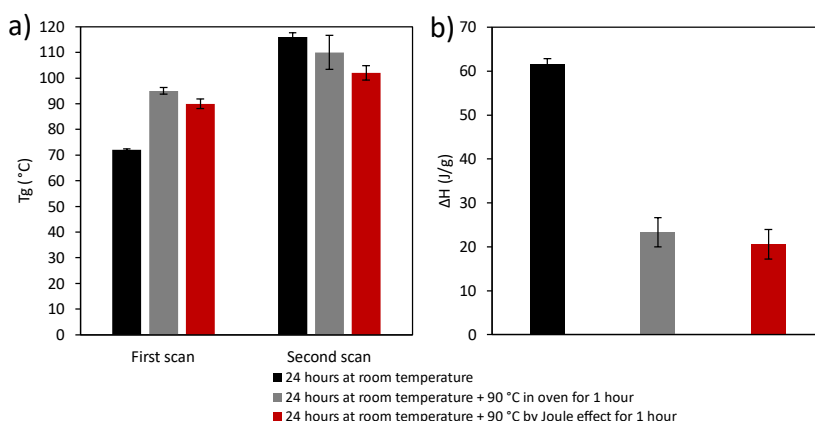


Figure 4.6. DSC tests. (a) Glass transition temperature, T_g , and (b) post-curing enthalpy, ΔH .

4.3.3. Cycling self-heating test

Although the effectiveness of the Joule's post-curing treatment has been already demonstrated, it is important to analyze the reproducibility of the temperature reached to ensure a suitable ADIS performance. In this context, the cycling Joule's heating test (Figure 4.7) shows the repeatability on the temperature reached in the whole circuit when applying 230 V, with a maximum average temperature increment of around 32 °C and a relatively low deviation of 1.1 % along the heating and cooling cycles. Furthermore, it is important to highlight that this deviation do not tend towards lower temperatures with the thermal cycles so a stable performance as an ADIS is expected.

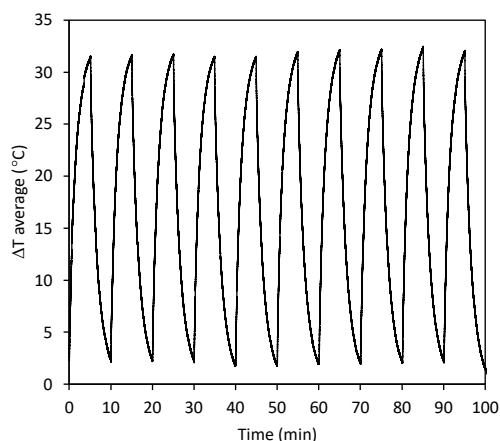


Figure 4.7. Cycling Joule's heating test.

4.3.4. Electromechanical tests: evaluation of SHM performance

The electromechanical tests are shown in Figure 4.8. More specifically, tests represented in Figures 4.8a and 4.8b were performed up to specimen failure under three-point bending and tensile load conditions, respectively. Here, it can be observed that there are sudden increases of the electrical resistance while the sequential breakage of 3D printed ribbons as the test progresses. These sharp increases are explained by the breakage of nanofiller conductive pathways correlated to the breakage of each individual ribbon. In addition, it can be observed that the electrical resistance also increases in a more stable way between each sharp increase, due to the effect of the substrate deformation that induces an increase of the tunneling resistance between nanoparticles. When analyzing the electromechanical response in detail, it is observed a linear increase of the electrical resistance with applied strain. This is an indicative of the prevalence of in contact conductive mechanisms over tunneling effect ones, which corresponds to an exponential behavior, being this last one typically observed when nanofiller content is near electrical percolation threshold [43].

On the other hand, Figures 4.8c and 4.8d show cyclic three-point bending and tensile tests, respectively. In this case, one individual ribbon was intentionally broken after each cycle in order to observe the effect of this breakage in the electromechanical properties of the whole circuit. Here, it can be also observed the sudden increase in the electrical resistance at the end of each cycle, which corresponds to the manual breakage of a printed ribbon during each individual cycle. Therefore, a sudden increase of the electrical resistance at the end of each cycle can be observed, which corresponds to the manual breakage of a printed ribbon during each individual cycle. In addition, the electrical resistance also increases and decreases with the application and removal of the load during each individual cycle, which corresponds to the loading-unloading state of the specimen, respectively. Here, it is important to point out that, after the removal of the load, the electrical resistance yields to the initial state, proving the high repeatability of the proposed circuits for monitoring purposes.

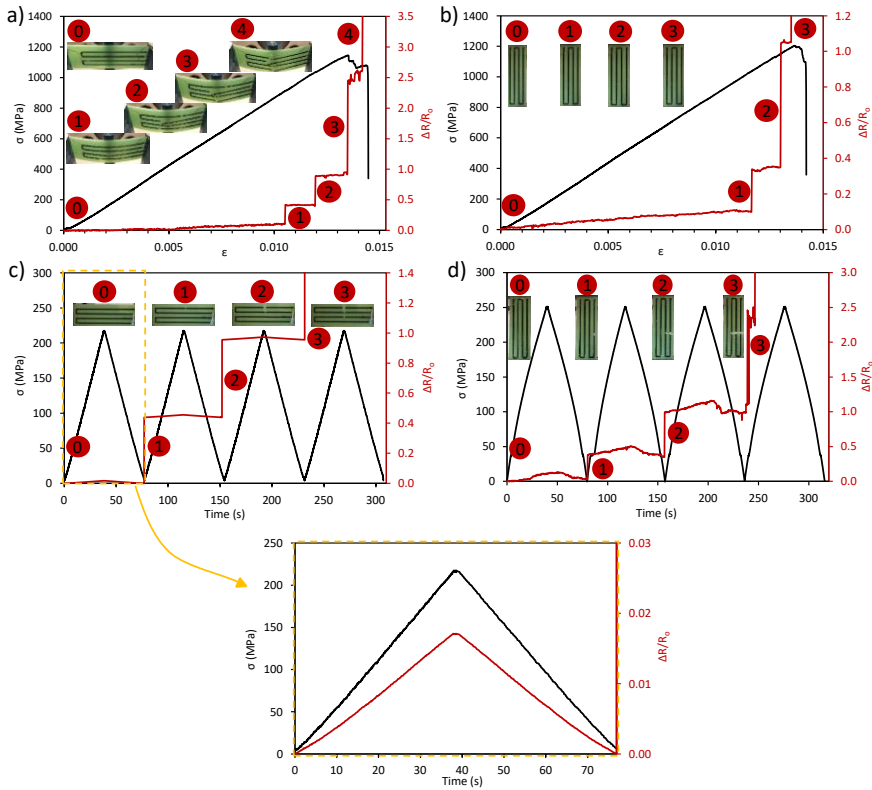


Figure 4.8. Electromechanical tests. (a) Up to failure three-point bending test, (b) up to failure tensile test, (c) cyclic three-point bending test and (d) cyclic tensile test. Here, the stress is calculated at the center of the fiberglass substrate.

Figure 4.9 summarizes the electromechanical test results, analyzing the normalized electrical resistance increment and the strain sensitivity as a function of the number of broken ribbons. Here, it can be observed that the normalized electrical resistance increases with the number of broken printed ribbons, a fact that was previously observed in the electromechanical curves. In this sense, it is possible to detect damage onset in the printed ribbons and quantify the number of broken ribbons through continuous electrical resistance measurements of the 3D printed circuit. Besides that, strain sensitivity is independent of the number of broken ribbons as expected, since it is an intrinsic property of the material that depends on the interactions between adjacent nanoparticles during deformation and not on the geometry or thickness of the specimen. In addition, these sensitivity-independence with the number of ribbons is also an indicative of a similar and homogeneous nanoparticle distribution

among the different ribbons. Furthermore, the strain sensitivity is lower for the three-point bending load condition compared to the tensile one, which is related to the opposite behavior of the compression-subjected face of the three-point bending test specimen on the whole electrical resistance of the specimen [44]. Nevertheless, the strain sensitivity obtained for 3D printed circuits is significantly higher than those achieved for conventional metallic strain gauges [44] as well as those obtained in some bulk nanocomposites, especially those reinforced with CNTs [45,46]. The reason lies in the fact of how the nanoparticles are distributed inside the material. Here, the GNPs have a dominant role as the CNTs are anchored to their surface, as previously observed in the microstructural analysis. In this regard, and due to the 2D nature of the GNPs, they usually present a much sensitive response to applied strain than CNTs [46,47] leading to much higher gauge factors. More specifically, it has been observed that the higher the ratio GNP to CNT, the higher the sensitivity of the strain sensor [48]. On the other hand, the anchored homogeneous network of CNTs promotes the linearity of the electrical response. Therefore, the combination of these two facts makes the proposed circuits very suitable for sensing applications with a highly linear and sensitive response.

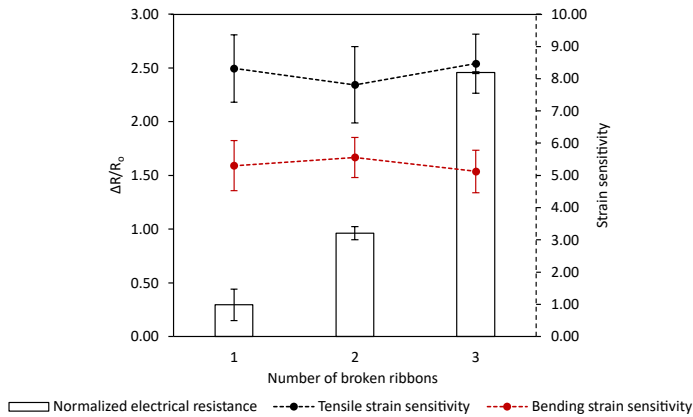


Figure 4.9. Normalized electrical resistance (left axis), $\Delta R/R_0$, and tensile and bending strain sensitivity (right axis) as a function of number of broken ribbons.

4.3.5. Temperature compensation tests: evaluation of combined SHM, ADIS and self-heating performances

Once the electrical response to damage onset in the printed ribbons has been studied, temperature compensation tests were carried out in order to prove that it is possible to keep constant the average temperature by

increasing voltage applied to the circuit in case of breakage of some ribbons, which is a condition that can occur during the service life. In this regard, Figure 4.10a shows some thermographic images of none to three broken printed ribbons corresponding to the results of Figure 4.10b. Here, it can be noticed that it is necessary to increase voltage from 228 to 411 V in order to keep the average temperature increment constant (around 30 °C) as the ribbons break sequentially. Moreover, the maximum temperature increment recorded in the printed circuit increases with the voltage as expected. Therefore, the heating heterogeneity increases with the number of broken ribbons, as the heating efficiency decreases. Furthermore, the local maximum temperature reached in the circuit with three broken ribbons is so close to the degradation temperature of the composite, around 200 °C. In this context, the system would be able to perform properly as an ADIS from none to two broken ribbons by increasing applied voltage without compromising the mechanical performance of the circuit. If three or more ribbons break, it would be more appropriate to shut down the system since it is not possible to keep the average temperature constant, which could induce asymmetric ice accretion, without degrading the composite.

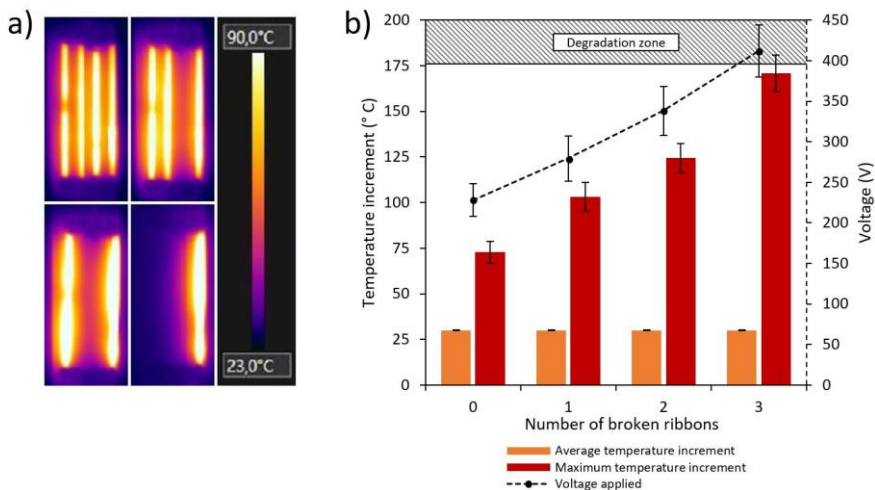


Figure 4.10. Temperature compensation tests. (a) Thermographic images of none to three broken printed ribbons and (b) maximum and average temperature (left axis) and voltage (right axis) analysis as a function of number of broken ribbons.

In addition, it is important to point out that, in practical aerospace applications, the values of the voltage needed for the proper work of the printed circuit in case of 0 or 1 broken ribbons are adequate in since the

common voltage needed for the different components is around 220 V. In case of two or three broken ribbons, a readjustment would be necessary by reducing the distance between electrodes as it depends on the geometry of the ribbons.

4.4. Conclusions

The self-post-curing and structural health monitoring capabilities of 3D printed circuits based on a carbon nanotube and graphene nanoplatelet doped epoxy resin have been investigated.

On the one hand, specimens that received a self-post-curing treatment carried out by Joule's heating showed similar results in terms of glass transition temperature and post-curing enthalpy, compared to the oven post-cured ones. This demonstrates the effectiveness of the Joule's post-curing treatment, avoiding the use of an oven or other external heating source for this purpose and then, allowing the *in situ* post-curing. Furthermore, thermographic analysis confirmed that Joule's heating was significantly homogeneous, which is directly related to a homogeneous nanofiller distribution observed in FEG-SEM micrographs, with CNTs uniformly anchored to the GNPs surface. Moreover, the cycling Joule's heating tests showed a reproducible heating behavior.

Regarding electromechanical tests, it has been demonstrated that it is possible to detect and quantify both strain and damage appearance among the printed ribbons through continuous measurements of electrical resistance. The electrical response to applied strain showed a mainly linear behavior, which indicates the prevalence of the contact conductive mechanisms over tunneling ones. In addition, the strain sensitivity achieved was significantly higher than in conventional metallic gauges and CNT bulk nanocomposites due to the prevalence of GNP conductive network. On the other hand, breakage of a printed ribbon caused a sudden increase in the electrical resistance since conductive pathways were instantly erased. In this regard, it was possible to quantify the number of broken ribbons depending on the normalized electrical resistance values.

Finally, temperature compensation tests showed that, knowing the number of broken ribbons, it is possible to keep constant the average temperature values by increasing applied voltage in order to guarantee a suitable behavior as an anti-icing and de-icing system. However, maximum

temperature reached for specimens with three broken ribbons exceeded degradation temperature of the epoxy resin. In this context, it is possible to compensate the breakage of up to two adjacent printed ribbons by increasing applied voltage to the circuit without compromising its mechanical performance. Nevertheless, if breakage of three or more adjacent ribbons were detected, the anti-icing and de-icing system would be shut down to avoid asymmetric ice accretion on aerodynamic surfaces.

Therefore, the results prove the high potential and applicability of the proposed printed circuits for self-post-curing, anti-icing and de-icing and strain and damage sensing purposes.

4.5. Acknowledgements

This work was supported by the Ministerio de Ciencia e Innovación of Spain Government [grant PID2019-106703RB-I00] and Comunidad de Madrid Government [grant ADITIMAT-CM S2018/NMT-4411].

4.6. References

- [1] Deng Q, Santos B F and Curran R 2020 A practical dynamic programming based methodology for aircraft maintenance check scheduling optimization *Eur. J. Oper. Res.* **281** 256–73
- [2] Froger A, Gendreau M, Mendoza J E, Pinson E and Rousseau L 2017 Computers and Operations Research A branch-and-check approach for a wind turbine maintenance scheduling problem *Comput. Oper. Res.* **88** 117–36
- [3] Bocchini P and Frangopol D M 2011 A probabilistic computational framework for bridge network optimal maintenance scheduling *Reliab. Eng. Syst. Saf.* **96** 332–49
- [4] Allaoui H, Artiba A, Goncalves G and Elmaghraby S E 2008 Scheduling n jobs and preventive maintenance in a single machine subject to breakdowns to minimize the expected total earliness and tardiness costs *IFAC Proc.* **17** 15843–8
- [5] Lu Y, Sun L, Zhang X, Feng F, Kang J and Fu G 2018 Condition based maintenance optimization for offshore wind turbine considering opportunities based on neural network approach *Phys. Procedia* **74** 69–79

- [6] Zou G, Banisoleiman K, Gonz A and Faber M H 2019 Probabilistic investigations into the value of information: A comparison of condition-based and time-based maintenance strategies *Ocean Eng.* **188** 106181
- [7] Sakib N and Wuest T 2018 Challenges and Opportunities of Condition-based Predictive Maintenance: A Review *Procedia CIRP* **78** 267–72
- [8] Fang F, Qiu L, Yuan S and Ren Y 2019 Dynamic probability modeling-based aircraft structural health monitoring framework under time-varying conditions: Validation in an in-flight test simulated on ground *Aerosp. Sci. Technol.* **95** 105467
- [9] Giurgiutiu V 2015 Structural health monitoring (SHM) of aerospace composites *Polymer Composites in the Aerospace Industry vol 16* (Elsevier) pp 449–507
- [10] Tian Z, Li Y, Zheng J and Wang S 2019 A state-of-the-art on self-sensing concrete: Materials, fabrication and properties *Compos. Part B* **177** 107437
- [11] Parmar K, Mahmoodi M, Park C and Park S S 2013 Effect of CNT alignment on the strain sensing capability of carbon nanotube composites *Smart Mater. Struct.* **22** 075006
- [12] Arif M F, Kumar S, Gupta T K and Varadarajan K M 2018 Strong linear-piezoresistive-response of carbon nanostructures reinforced hyperelastic polymer nanocomposites *Compos. Part A* **113** 141–9
- [13] Niu D, Jiang W, Ye G, Wang K, Yin L, Shi Y, Chen B, Luo F and Liu H 2018 Graphene-elastomer nanocomposites based flexible piezoresistive sensors for strain and pressure detection *Mater. Res. Bull.* **102** 92–9
- [14] Zhang Y, Liang B, Jiang Q, Li Y, Feng Y, Zhang L, Zhao Y and Xiong X 2020 Flexible and wearable sensor based on graphene nanocomposite hydrogels *Smart Mater. Struct.* **29** 075027
- [15] Pérez-Aranda C, Valdez-Nava Z, Gamboa F, Cauich-Rodríguez J V and Avilés F 2020 Electro-mechanical properties of thermoplastic polyurethane films and tubes modified by hybrid carbon

- p nanostructures for pressure sensing
- Smart Mater. Struct.*
- 29**
- 115021
- [16] Gori G, Zocca M, Garabelli M, Guardone A and Quaranta G 2015 PoliMIce: A simulation framework for three-dimensional ice accretion *Appl. Math. Comput.* **267** 96–107
 - [17] Gent R W, Dart N P and Cansdale J T 2000 Aircraft Icing *Philos. Trans. R. Soc. A* **358** 2873–911
 - [18] Parent O and Ilinca A 2011 Anti-icing and de-icing techniques for wind turbines: Critical review *Cold Reg. Sci. Technol.* **65** 88–96
 - [19] Laakso T, Holttinen H, Ronsten G, Tallhaug L, Horbaty R, Baring-Gould I, Lacroix A, Peltola E and Tammelin B 2010 State-of-the-art of wind energy in cold climates *IEA Wind Annex XIX* p 51
 - [20] Jiang J, Wang J, Jiang J and Wang J 2011 Joule heating and thermoelectric properties in short single-walled carbon nanotubes: Electron-phonon interaction effect *J. Appl. Phys.* **110** 124319
 - [21] Redondo O, Prolongo S G, Campo M, Sbarufatti C and Giglio M 2018 Anti-icing and de-icing coatings based Joule’s heating of graphene nanoplatelets *Compos. Sci. Technol.* **164** 65–73
 - [22] Vertuccio L, De Santis F, Pantani R, Lafdi K and Guadagno L 2019 Effective de-icing skin using graphene-based flexible heater *Compos. Part B* **162** 600–10
 - [23] Zhou B, Han X, Li L, Feng Y, Fang T, Zheng G, Wang B, Dai K, Liu C and Shen C 2019 Ultrathin, flexible transparent Joule heater with fast response time based on single-walled carbon nanotubes/poly(vinyl alcohol) film *Compos. Sci. Technol.* **183** 107796
 - [24] Mohseni M and Amirfazli A 2013 A novel electro-thermal anti-icing system for fiber-reinforced polymer composite airfoils *Cold Reg. Sci. Technol.* **87** 47–58
 - [25] Ibrahim Y, Kempers R and Amirfazli A 2019 3D printed electro-thermal anti- or de-icing system for composite panels *Cold Reg. Sci. Technol.* **166** 102844

- [26] Ming Y, Duan Y, Zhang S, Zhu Y and Wang B 2020 Self-heating 3D printed continuous carbon fiber/epoxy mesh and its application in wind turbine deicing *Polym. Test.* **82** 106309
- [27] Ferro C, Varetti S, Vitti F, Maggiore P, Lombardi M, Biamino S, Manfredi D and Calignano F 2017 A Robust Multifunctional Sandwich Panel Design with Trabecular Structures by the Use of Additive Manufacturing Technology for a New De-Icing System *Technologies* **5** 35
- [28] Al-Rubaiai M, Tsuruta R, Gandhi U, Wang C and Tan X 2019 A 3D-printed stretchable strain sensor for wind sensing *Smart Mater. Struct.* **28** 084001
- [29] Saleh M A, Kempers R and Melanka G W 2019 3D printed continuous wire polymer composites strain sensors for structural health monitoring *Smart Mater. Struct.* **28** 105041
- [30] Cullen A T and Price A D 2019 Fabrication of 3D Conjugated Polymer Structures via Vat Polymerization Additive Manufacturing *Smart Mater. Struct.* **28** 104007
- [31] Cortés A, Jiménez-Suárez A, Campo M, Ureña A and Prolongo S G 2020 3D printed epoxy-CNTs/GNPs conductive inks with application in anti-icing and de-icing systems *Eur. Polym. J.* **141** 110090
- [32] Jiménez-Suárez A, Campo M, Sánchez M, Romón C and Ureña A 2012 Dispersion of carbon nanofibres in a low viscosity resin by calendering process to manufacture multiscale composites by VARIM *Compos. Part B* **43** 3104–13
- [33] Wang X, Jiang M, Zhou Z, Gou J and Hui D 2017 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective *Compos. Part B* **110** 442–58
- [34] Tanabi H and Erdal M 2019 Results in Physics Effect of CNTs dispersion on electrical, mechanical and strain sensing properties of CNT / epoxy nanocomposites *Results Phys.* **12** 486–503
- [35] Yue L, Pircheraghi G, Monemian S A and Manas-zloczower I 2014 Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets – Dispersion and synergy effects *Carbon* **78** 268–78

- [36] Jeong Y G and An J 2014 Microstructure and Electrical Property of Epoxy / Graphene / MWCNT Hybrid Composite Films Manufactured by UV-Curing *Macromol. Res.* **22** 1059–65
- [37] Prolongo S G, Moriche R, Ureña A, Florez S, Gaztelumendi I, Arribas C and Prolongo M G 2018 Carbon nanotubes and graphene into thermosetting composites: Synergy and combined effect *J. Appl. Polym. Sci.* **135** 46475
- [38] Gorokhov G, Bychanok D, Meisak D, Shlyk I, Liubimau A, Angelova P, Menseidov C, Ivanov E, Kotsilkova R, Casa M, Ciambelli P and Kuzhir P 2019 Carbon nanotubes vs graphene nanoplatelets for 3D-printable composites *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **503** 012010
- [39] Campo M, Redondo O and Prolongo S G 2020 Barrier properties of thermal and electrical conductive hydrophobic multigraphitic/epoxy coatings *J. Appl. Polym. Sci.* **137** 49281
- [40] Michel M and Ferrier E 2020 Effect of curing temperature conditions on glass transition temperature values of epoxy polymer used for wet lay-up applications *Constr. Build. Mater.* **231** 117206
- [41] Jouyandeh M, Mohammad S, Paran R, Soroush S, Khadem M, Reza M, Akbari V, Vahabi H and Reza M 2020 Progress in Organic Coatings Nonisothermal cure kinetics of epoxy / $\text{MnxFe}_3\text{xO}_4$ nanocomposites *Prog. Org. Coatings* **140** 105505
- [42] Erdmann M, Trappe V, Sturm H, Braun U and Duemichen E 2017 Cure conversion of structural epoxies by cure state analysis and in situ cure kinetics using nondestructive NIR spectroscopy *Thermochim. Acta* **650** 8–17
- [43] Simmons J G 1963 Electric Tunnel Effect between Dissimilar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film *J. Appl. Phys.* **34** 2581–90
- [44] Window A L 1993 *Strain Gauge Technology* (Springer)
- [45] Cortés A, Sánchez-Romate X F, Jiménez-Suárez A, Campo M, Ureña A and Prolongo S G 2020 Mechanical and strain-sensing

capabilities of carbon nanotube reinforced composites by digital light processing 3D printing technology *Polymers* **12** 975

- [46] Sánchez-Romate X F, Artigas J, Jiménez-suárez A, Sánchez M, Güemes A and Ureña A 2019 Critical parameters of carbon nanotube reinforced composites for structural health monitoring applications: Empirical results versus theoretical predictions *Compos. Sci. Technol.* **171** 44–53
- [47] Moriche R, Sanchez M, Jiménez-Suárez A, Prolongo S G and Ureña A 2016 Strain monitoring mechanisms of sensors based on the addition of graphene nanoplatelets into an epoxy matrix *Compos. Sci. Technol.* **123** 65–70
- [48] Hwang S H, Park H W and Park Y Bin 2013 Piezoresistive behavior and multi-directional strain sensing ability of carbon nanotube-graphene nanoplatelet hybrid sheets *Smart Mater. Struct.* **22** 015013

Capítulo 5.

Electrically activated CNT/GNP doped
Anti-icing and De-Icing Systems: a
comparison study of 3D printed circuits
versus coatings

Capítulo 5. Electrically activated CNT/GNP doped Anti-icing and De-Icing Systems: a comparison study of 3D printed circuits versus coatings

A. Cortés, A. Jiménez-Suárez, M. Campo, A. Ureña, S. G. Prolongo

Materials Science and Engineering Area, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos, Calle Tulipán s/n, 28933 Móstoles (Madrid), Spain.

Abstract

The present work studies the electrical and electrothermal properties of CNT/GNP doped nanocomposites. Here, a comparison between 3D printed circuits and coatings based on these materials is carried out. In this regard, the higher electrical conductivity achieved by the specimens when increasing the nanoparticle content and the higher cross-sectional area of the coatings with regard to the 3D printed circuits, induces a higher heat generated by Joule's effect. Moreover, the successful de-icing test performed by the specimen with the highest self-heating capability indicates that the studied nanocomposites are suitable for de-icing purposes.

Keywords

3D Printing; Direct Write; Carbon Nanotubes; Graphene Nanoplatelets; De-Icing.

5.1. Introduction

Carbon nanoparticle doped composites have been widely studied as self-heating materials. In this regard, there are some interesting studies about coatings based on these materials with anti-icing and de-icing capabilities [1]. On the other hand, there are different approaches based on placing the resistive heating element, i.e. metallic wires [2] or carbon nanotube coated fibers [3], just in the desired area. In this context, Direct Write 3D printing technology allows combining the great self-heating capabilities of carbon nanoparticle doped composites with the ability of placing the material selectively [4]. In the present study, the electrical and electrothermal capabilities of CNT/GNP doped 3D printed circuits are compared to coatings with similar characteristics in order to shed light on

how these different approaches affect the anti-icing and de-icing performance.

5.2. Materials and methods

5.2.1. Materials

The developed materials were based on a Bisphenol A Diglycidyl Ether (DGEBA), analytical standard resin with Triethylenetetramine (TETA) hardener, technical grade, 60 %, both supplied by Sigma Aldrich doped with carbon nanotubes (CNTs) and graphene nanoplatelets (GNPs). NC7000 CNTs, which present an average diameter of 9.5 nm and an average length of 1.5 μm , were supplied by Nanocyl and M25 GNPs, with an average thickness of 6 - 8 nm and an average lateral size of 25 μm , were supplied by XGSciences.

5.2.2. Manufacturing of nanocomposite specimens

Before carrying out the manufacturing of the specimens, a previously optimized calendaring process with an EXAKT 80E equipment was performed to disperse the nanofiller into the matrix [5]. Here, the distance between rolls decreases with the number of cycles, keeping the speed constant. Then, the 3D printed circuits and coatings were prepared with 4 different nanoparticle wt. % contents: 0.5 %CNT, 0.5 %CNT + 0.5 %GNP, 1.0 %CNT and 1.0 %CNT + 0.5 %GNP. The 3D printed circuits were prepared by Direct Write technology, which is based on extruding a viscous paste through a pressurized syringe (Figure 5.1a), with a BCN3D+ printer according to a previously optimized geometry and settings [6].

An example of 3D printed circuit is shown in Figure 5.1b. On the other hand, the coatings were prepared by using a 200 μm ZAA 2300 Automatic Film Applicator by Zehntner (Figure 5.1c). Then, the coatings were prepared to fit the same area than the 3D printed circuits (around 5 x 5 cm^2) in order to compare their heating capabilities. Finally, copper wires were embedded into both the 3D printed circuits and coatings to act as electrodes. All the specimens were cured at room temperature for 48 hours. Silver conductive paint was added to the coatings after embedding the electrodes to reduce contact resistance and power losses. An example of coating is shown in Figure 5.1d.

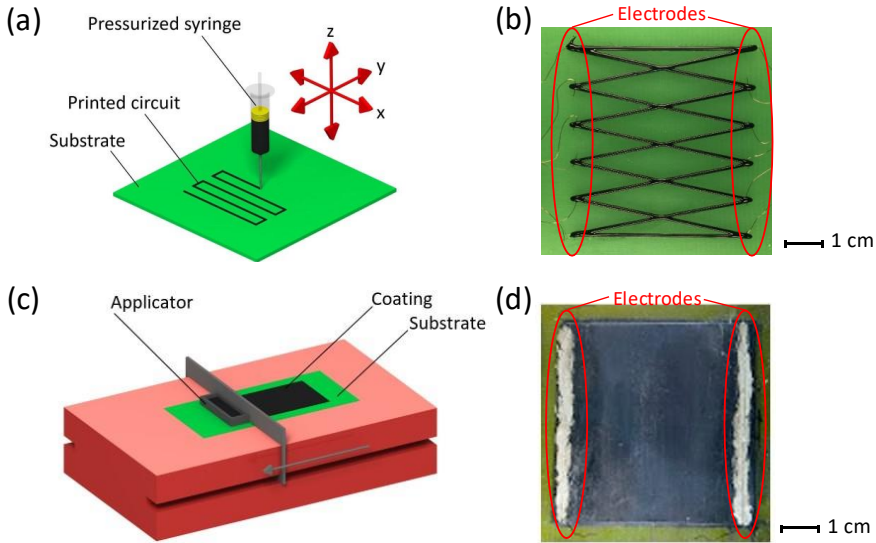


Figure 5.1. Schemes of the manufacturing techniques and examples of specimens: (a) Direct Write 3D printing scheme, (b) example of a 3D printed circuit specimen, (c) coater scheme and (d) example of a coating specimen.

5.2.3. Characterization

A morphological characterization of the cross-section of the specimens were carried out by image analysis with ImageJ software of micrographs taken with a Leica DMR Optical Microscope equipped with a Nikon 990 camera. Here, the width, length, thickness and cross-sectional area of both 3D printed circuits and coatings were measured.

The electrical conductivity tests were carried out using a Keithley 2410 Source-Meter by obtaining the electrical resistance, R , from the V-I (Voltage-Intensity) slope in the range of 0 to 50 V. Then, the electrical conductivity, K , was obtained from the expression (5.1), being L the distance between electrodes and A the cross-sectional area of the specimen.

$$K = \frac{L}{A \cdot R} \quad (5.1)$$

On the other hand, the self-heating tests were performed by using the same source-meter unit, Keithley 2410, by applying 1000 V. The self-heating tests were performed in two stages of 5 minutes each: first, a heating stage by applying the voltage, and then, a second stage of cooling

by turning off the power source. Here, the average and maximum temperature increment with regard to room temperature, ΔT_{av} and ΔT_{max} , respectively, are recorded with a FLIR E50 thermal camera.

A de-icing test was carried out for the specimen that showed the best results in terms of average temperature during the self-heating test. First, a 2.5 mm thick ice layer is generated in a freezer with deionized water. Then, the de-icing test was carried out by applying 1000 V with the Keithley 2410 equipment to the specimen, placed in a vertical position to promote water evacuation during the test. Here, the minimum temperature was recorded with the FLIR E50 thermal camera to evaluate the de-icing time.

5.3. Results and discussion

5.3.1. Electrical and electrothermal characterization

First, the electrical conductivity tests (Figure 5.2a), showed for both the 3D printed circuits and coatings, an increase in the electrical conductivity when increasing the nanoparticle content, as expected, due to a higher volume fraction of nanoparticles. In addition, when comparing the 3D printed circuits with the coatings, the latter showed a slightly higher electrical conductivity. This can be explained by the relatively low cross-sectional area of the printed ribbons (see table 5.1), which makes them very sensitive to printing defects as voids or ink flow disruptions, which can hinder the formation of the electrically conductive network.

Table 5.1. Morphological characterization.

Specimen	Width (mm)	Thickness (μm)	Cross-sectional area (mm^2)	Volume (mm^3)
3D printed ribbons	1.14 ± 0.07	439 ± 41	0.32 ± 0.04	16.43 ± 2.04
3D printed circuit	13.69 ± 0.07	439 ± 41	3.88 ± 0.04	197.13 ± 24.54
Coating	52.79 ± 1.06	188 ± 22	9.93 ± 1.24	496.56 ± 61.82

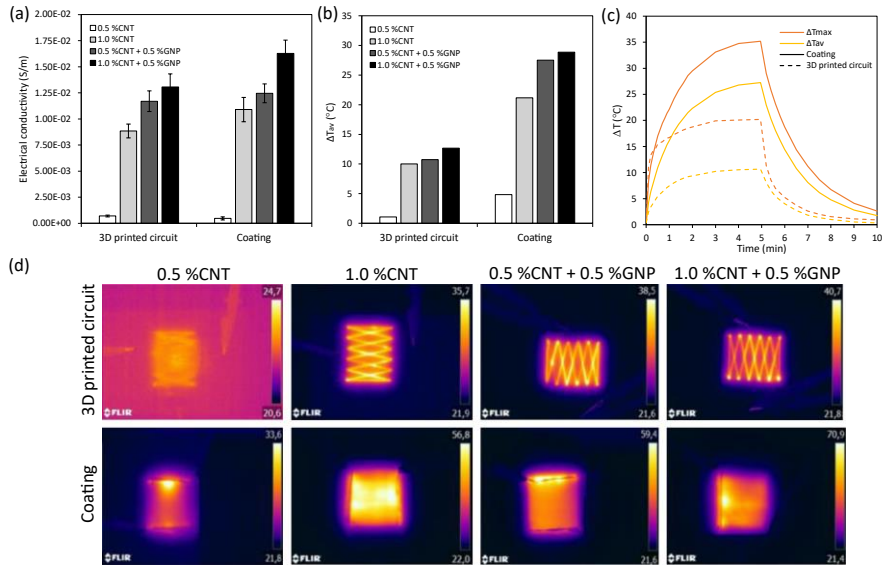


Figure 5.2. Electrical and electrothermal characterization as a function of nanoparticle content and specimen morphology. (a) Electrical conductivity, (b) average temperature increment with respect to room temperature, (c) examples of Joule's heating test for the 3D printed circuit and coating with 1.0 %CNT and 0.5 %GNP and (d) IR images taken during Joule's heating tests.

On the other hand, the average temperature reached by the nanocomposite specimens during the self-heating tests, shown in Figure 5.2b, present a similar trend compared to the electrical conductivity ones. In this regard, the ΔT_{av} increases with the nanoparticle content, which can be explained by the previously mentioned expression for the electrical conductivity (5.1), the Ohm's law (5.2) and the Joule's heating law (5.3):

$$V = I \cdot R \quad (5.2)$$

Where V is the applied voltage, I the current intensity.

$$Q = I^2 \cdot R \cdot t \quad (5.3)$$

Where Q is the heat generated by Joule's heating and t the time during the experiment.

Here, an increase in the electrical conductivity due to the higher volume fraction of conductive filler induces a decrease in the electrical resistance.

Moreover, this decrease in the electrical resistance is directly related to an increase in current intensity. Finally, the heat generated during Joules heating is directly related to the square of the current intensity, leading thus to a higher temperature. In addition to that fact, the coatings reached a significantly higher ΔT_{av} with regard to the 3D printed circuits because of their higher cross-sectional area (almost 3 times higher, see Table 5.1), which reduces the electrical resistance and then increases the heat generated by Joule's heating as explained before.

When analyzing in detail the specimens with a global content of nanoparticles of 1 wt. %, the specimen doped with 0.5 %CNT + 0.5 %GNP reached a higher ΔT_{av} with regard to the specimen doped with only 1.0 %CNT. This can be explained by the higher influence of GNP in the temperature reached by Joule's heating over CNT when added in low contents [6]. In this regard, the GNPs can act as a bridge between CNTs, enhancing the electrical conductivity and, thus, the temperature reached by Joule's effect.

Besides that, Figure 5.2c shows the ΔT_{av} and ΔT_{max} as a function of time during the self-heating tests reached by the 3D printed circuit and coating with the best results in terms of Joule's heating (1.0 %CNT + 0.5 %GNP). Here it can be observed a fast heating followed by a stabilization of the temperature around 5 minutes before the cooling stage. Moreover, the difference between the ΔT_{av} and ΔT_{max} , can be explained by the local heterogeneities as presence of voids or nanoparticle aggregates, which lead to preferred electrical pathways and, consequently, to differences between maximum and average temperatures reached in the specimen. Furthermore, this difference is higher for the 3D printed circuits compared to the coatings due to the non-heated regions of the circuit (substrate). Nevertheless, the temperature distribution along the specimens is considerably homogeneous for both 3D printed circuits and coatings, as shown in Figure 5.2d.

5.3.2. De-icing test

Figure 5.3 shows the result of the de-icing test performed for the specimen that showed the best results in terms of Joule's heating: the coating doped with 1.0 %CNT + 0.5 %GNP. First, Figure 5.3a shows the minimum temperature of the specimen, located in the ice, as a function of de-icing time. In addition, IR thermographs and pictures of Figure 5.3b show the progressively reduction of the ice layer. In this regard, the de-icing time of

the specimen was around 188 seconds, which can be observed in Figure 5.3a as the sudden increase in the minimum temperature of the specimen from 0 to 20 °C.

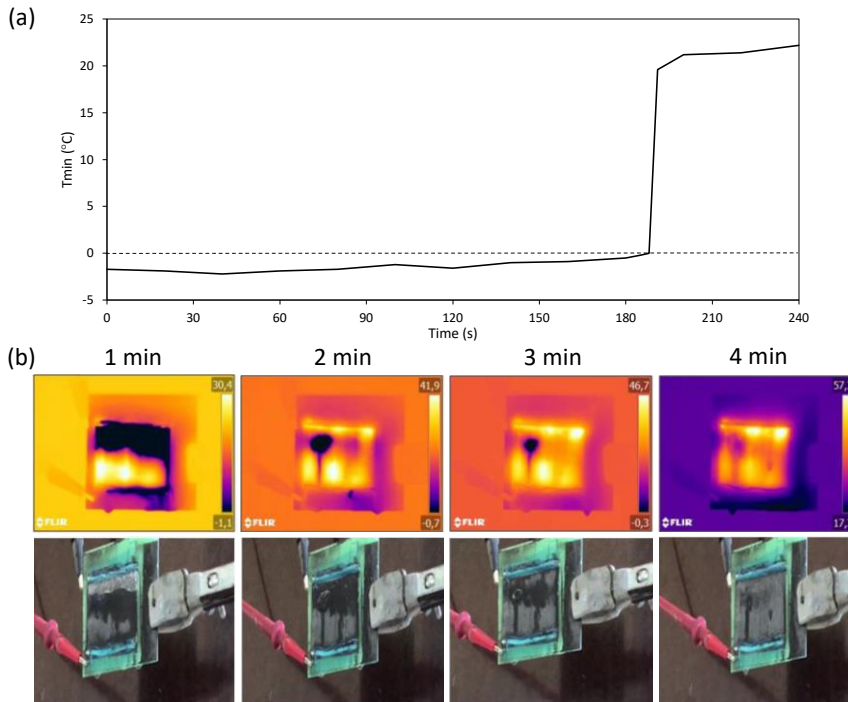


Figure 5.3. De-icing test of the specimen with better Joule's heating capability (1 %CNT + 0.5 %GNP). (a) minimum temperature as a function of time and (b) IR thermographs and real pictures of the specimen at different times: 1, 2, 3 and 4 minutes.

5.4. Conclusions

The electrical and electrothermal capabilities of 3D printed circuits and coatings were evaluated and compared as a function of CNT/GNP content. Here, an increase in the nanoparticle content induces an increase in the electrical conductivity because of their higher volume fraction and, thus, an increase in the temperature reached by Joules' heating. Furthermore, the coatings presented a significantly higher temperature compared with the 3D printed circuits due to their higher cross-sectional area, which is directly related to a lower electrical resistance and then to a higher heat generated during Joule's heating. Finally, the de-icing test carried out for the specimen with better results in terms of self-heating showed a de-icing

time of 188 seconds. In this regard, the de-icing capability of the developed materials was proven.

5.5. Acknowledgements

This work was supported by the Ministerio de Economía y Competitividad of Spain Government [PID2019-106703RB-I00], Comunidad de Madrid Government [ADITIMAT-CM S2018/NMT-4411], and Young Researchers R&D Project [Ref. M2183, SMART-MULTICOAT] funded by Universidad Rey Juan Carlos and Comunidad de Madrid.

5.6. References

- [1] Redondo O, Prolongo S G, Campo M, Sbarufatti C and Giglio M 2018 Anti-icing and de-icing coatings based Joule's heating of graphene nanoplatelets *Compos. Sci. Technol.* **164** 65–73
- [2] Mohseni M and Amirfazli A 2013 A novel electro-thermal anti-icing system for fiber-reinforced polymer composite airfoils *Cold Reg. Sci. Technol.* **87** 47–58
- [3] Yong S M, Lee S J, Park J, Hong J, Jung J H and Kim Y 2021 Fiber-reinforced plastic material with de-icing capability for radome application *Mater. Lett.* **284** 128943
- [4] Cortés A, Sánchez-Romate X F, Jiménez-Suárez A, Campo M, G Prolongo M, Ureña A and G Prolongo S 2021 3D printed anti-icing and de-icing system based on CNT / GNP doped epoxy composites with self-curing and structural health monitoring capabilities *Smart Mater. Struct.* **30** 025016
- [5] Jiménez-Suárez A, Campo M, Sánchez M, Romón C and Ureña A 2012 Dispersion of carbon nanofibres in a low viscosity resin by calendering process to manufacture multiscale composites by VARIM *Compos. Part B Eng.* **43** 3104–13
- [6] Cortés A, Jiménez-Suárez A, Campo M, Ureña A and Prolongo S G 2020 3D printed epoxy-CNTs/GNPs conductive inks with application in anti-icing and de-icing systems *Eur. Polym. J.* **141** 110090

Capítulo 6.

Arrangement of new heating circuits by
UV-Assisted Direct Write 3D printing of
photocurable nanocomposites

Capítulo 6. Arrangement of new heating circuits by UV-Assisted Direct Write 3D printing of photocurable nanocomposites

A. Cortés, A. Jiménez-Suárez, M. Campo, A. Ureña, S. G. Prolongo

Materials Science and Engineering Area, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos, Calle Tulipán s/n, 28933 Móstoles (Madrid), Spain.

Abstract

This work consists of the development of an easy strategy to transform any structure into an efficient surface heater by the application of low voltage over 3D printed nanocomposite circuits. For it, the electrical conductivity and self-heating capabilities of UV-Assisted Direct Write 3D printed circuits doped with carbon nanotubes were widely explored as a function of the number of printed layers. Moreover, an optimization of the printing process was carried out by comparing the accuracy and printability obtained when printing with two different configurations: extruding and curing the ink in the same stage or curing the extruded ink in a second stage, after the whole layer was deposited. In this regard, the 4-layer circuit reached an average temperature increment with regard to room temperature above 30 °C, which makes them suitable for tuning any structure to surface heater, as anti-icing and de-icing devices or for comfortable heating purposes.

Keywords

Nanocomposites; 3D Printing; Direct Write; Carbon Nanotubes; Self-heating; Joule effect

6.1. Introduction

In recent years, 3D printing is becoming a strong alternative to traditional manufacturing techniques, especially for small production batches or full customized parts since it reduces the initial cost due to the fact that it does not require tooling [1]. Moreover, there are other additional advantages, as the almost total freedom regarding part geometry complexity, the ability of shortening the supply chain or the rapid prototyping capabilities, among others [2–5]. However, the lack of available 3D printing inks doped

with nanofillers which provide multifunctional capabilities, is still a significant drawback to establish itself as a leading technology in its field [6]. In this context, there is still an extensive field of research regarding the development of new 3D printed polymers and nanocomposites with enhanced properties and new functionalities.

There are several 3D printing techniques that can be used depending on the material type [7]. Some examples are Fused Deposition Modelling (FDM), Stereolithography (SLA), Binder Jetting (BJ), Selective Laser Sintering (SLS) or Direct Write (DW), among others. More specifically, Direct Write technique, which consists of extruding a viscous paste through a pressurized syringe layer by layer until the whole three-dimensional part is completed, is an interesting 3D printing technology commonly used for high viscosity thermoset polymers or nanocomposites [8]. In addition, Direct Write technology presents some advantages with regard to other additive manufacturing techniques, as Binder Jetting or Material Jetting, since there is no need for using neither piezoelectric nor thermal printing nozzles, which lowers the costs and maintenance [9]. Some interesting research studies, which use Direct Write technology to develop new and different multifunctional printed materials, are the one of Alexander D. Valentine et al. [10] based on hybrid 3D printing of soft electronics, the study of A Asghari Adib et al. [11] based on the development of a biomaterial for intracorporeal tissue engineering or the one of Fanli Yang et al. [12], who optimized the food printing with lemon juice gel.

Moreover, UV-Assisted Direct Write technology is an excellent alternative for printing thermoset polymers and nanocomposites since allows curing each printed layer within few seconds due to the fast photopolymerization of the extruded paste [13]. Some interesting studies of UV-Assisted Direct Write 3D printed composites are the study of Alan Shen et al. [14] based on polymer-bonded permanent magnets of arbitrary shapes, the study of Aditya Thakur et al. [15] related to printing multifunctional composites by depositing continuous carbon fiber simultaneously with functional photopolymer resin and the study of Hongqiu Wei et al. [16], based on iron oxide doped shape memory composites.

Regarding Direct Write 3D printing technology, Carbon Nanotubes (CNTs) are an excellent filler for developing smart and functional composites since they enhance printability due to the increase in the viscosity of the ink in

around one order of magnitude by adding relatively low CNT contents (below 1 wt. %) and, in addition, allows obtaining electrically conductive parts [13,17]. Moreover, the CNT addition above the electrical percolation threshold, allows exploiting different capabilities of these nanocomposites as the strain-sensing [18,19] or self-heating by Joule's effect [20,21]. Some interesting studies of CNT doped UV-Assisted Direct Write printed nanocomposites are the studies of Yihui Luo et al. [22] and R Farahani et al. [23] regarding strain-monitoring sensors or the one of B Aïssa et al. [24] about carbon nanotube/polyurethane composite based field effect transistors.

Regarding the outstanding self-heating capabilities of CNT doped nanocomposites, it is possible to use them in many different applications, avoiding the need for using external heating sources as conventional ovens, blankets or complex duct systems for hot airflow [25]. Some interesting applications are self-heating foams [26] and wearable fabrics [27] that can be used for comfort purposes, or self-heating pavements with de-icing capabilities [28]. Moreover, there are some other interesting studies about using CNT doped nanocomposites for anti-icing and de-icing purposes in big structures with an aerodynamic profile as aircraft wings or wind turbine blades [29,30]. In this context, one of the main advantages is the relatively low power consumption, i.e. the de-icing consumption in wind turbines translates in a 1 to 4 % loss of annual energy production, depending on icing severity [25].

In the present paper, the self-heating capabilities of CNT doped nanocomposites by UV-Assisted Direct Write 3D printed technology was deeply explored to develop surface heating devices. First, a study of printability was carried out for different configurations, regarding the location of the UV light guide during the printing process. This allows optimizing the 3D printing manufacture of photocured resins doped with CNTs, analyzing the printing and curing steps, simultaneously or in consecutive steps. Then, the electrical conductivity and the Joule's heating capabilities were characterized as a function of the number of printed layers. The main goal of this work is the design and optimization of a low cost and easy to manufacture system, able to convert the surface of any structure into a heater with high efficiency for many future applications.

6.2. Materials and methods

6.2.1. Materials

The 3D printing ink used is based on a commercial photocurable resin doped with CNTs. The matrix, HR Resin supplied by Iridium HiTech, is an acrylate-based resin with a Shore hardness of 80D. On the other hand, CNTs were supplied by Nanocyl with the commercial name NC7000, which present an average diameter of 9.5 nm and an average length of 1.5 μm . The substrate is a 2 mm thick fiberglass 0/90 woven fabric with the commercial name of Durostone EPC 203 and provided by Rochling with a gel-coat surface finish.

6.2.2. 3D printing of electrically conductive circuits

Prior to the 3D printing stage, nanocomposite conductive inks were prepared by a calendering dispersion process, based on a previously optimized 7-cycle method [31]. Here, the gap distance between rollers is reduced each cycle keeping the speed of the rollers constant. Nanofiller content added was 0.5 wt. %. This CNT content, which is above the electrical percolation threshold, is high enough to ensure an efficient Joule's heating by applying a relative low voltage. Moreover, this content is low enough to reduce or even avoid the UV shielding effect by CNTs, which hinders the photocuring reaction [20,32].

After the dispersion process, the mixture was 3D printed by UV-Assisted Direct Write technology, using a BCN3D Plus 3D printer by BCN3D Technologies with Paste Extruder module, modified to allow using disposable syringes instead of the original container. Direct Write technique consists of extruding a viscous paste through a printing nozzle, depositing the material layer by layer until the 3D geometry is completed. Moreover, two different devices for adapting the UV lamp to the 3D printer were designed and tested. First, Figure 6.1a shows the 1-stage printing design, where the UV light guide is directly pointing to the extrusion nozzle. Here, the UV lamp is turned on during the material extrusion. In this regard, extruding and curing the ink occurs in the same stage.

On the other hand, Figure 6.1b shows the 2-stage printing design, where the UV light guide is not directly pointed to the extrusion nozzle. Here, the material is extruded in the first stage without UV irradiation and then,

once the whole layer is extruded, a second stage where the UV light guide is placed perpendicularly to the printed circuit and irradiate the specimen, following the same path that the syringe did in the first stage. In this regard, extruding and curing the ink occurs in different stages. Both devices were 3D printed on PLA by Fused Filament Fabrication (FFF) with a BQ Witbox equipment supplied by BQ.

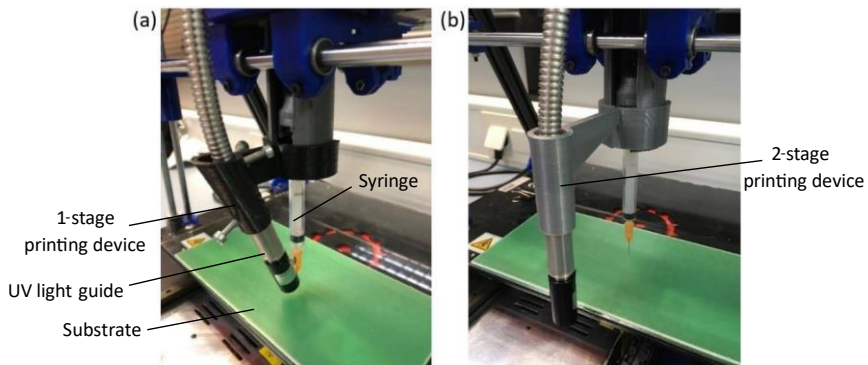


Figure 6.1. Alternative designs for housing the UV curing lamp to the 3D printer: (a) 1-stage printing device and (b) 2-stage printing device.

The UV lamp used is the LC8 model supplied by Hamamatsu, whose wavelength range is between 240 and 400 nm. The UV lamp is equipped with the A10014-50-0110 light guide and the E5147-04 condenser lens, also supplied by Hamamatsu. The intensity was set to 100 % and a distance between substrate and UV light of 10 mm was established since the maximum irradiance can be obtained with these parameters allowing a faster curing of the printed ribbons during the 3D printing process.

The most relevant 3D printing parameters, defined with Slic3r software, are shown in Table 6.1.

Table 6.1. Experimental parameters of 3D printing.

Parameter	Value
Layer Height (mm)	0.34
Number of skirt loops	2
Printing Speed (mm/s)	7
Travel Speed (mm/s)	25
Extrusion Multiplier	0.6
Nozzle Diameter (mm)	0.4
Retraction (mm)	0.5

The geometry of the printed specimens is based on a 4 parallel lines circuit (Figure 6.2) constituted by 1 to 4 printed layers. Each layer was printed as a single continuous line in order to avoid flow disruption in the 3D printer and therefore possible dimensional distortions in the printed circuits.

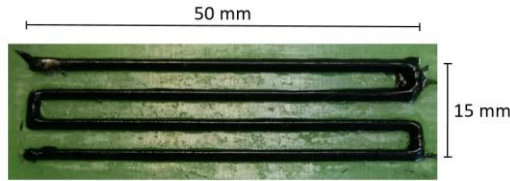


Figure 6.2. 3D printed circuit.

6.2.3. Characterization

In order to compare the printability of the two alternative devices designed for housing the UV light guide (Figure 6.1), a morphological characterization was performed by image analysis with ImageJ software. The images were taken from the cross section of the printed ribbons with a Leica DMR Optical Microscope equipped with a Nikon 990 camera. The relevant parameters measured for the morphological characterization were the average height, width and cross-sectional area of the printed ribbons.

Electrical conductivity tests were carried out for the 3D printed circuits by obtaining the electrical resistance, R , from the V-I (Voltage-Intensity) slope using a voltage range from 0 to 50 V with a Keithley 2410 source-meter unit, supplied by Keithley Instruments. Then, the electrical conductivity is obtained based on the geometry of the specimens by the following expression (6.1), where L is distance between electrodes and A the cross-sectional area of the specimen.

$$\text{Electrical conductivity} = \frac{L}{A \cdot R} \quad (6.1)$$

The two main objectives of the electrical conductivity tests were to evaluate the electrical conductivity as a function of the number of printed layers (1 to 4 layers) and, on the other hand, to study the influence of the interface between layers on the electrical conductivity. Regarding the last objective above mentioned, the electrical conductivity was measured for the specimens with 2 to 4 layers by comparing two different electrode configurations, as shown in Figure 6.3. Figure 6.3a shows an electrode

configuration within the same printed layer, while Figure 6.3b shows an electrode configuration with the electrodes placed in the first and the last printed layers, to evaluate the effect of the interface between printed layers on the electrical conductivity.

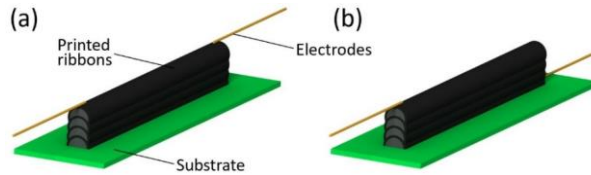


Figure 6.3. Scheme of electrode configuration for studying the effect of the interface between layers on the electrical conductivity of printed circuits. (a) electrodes placed in the same layer and (b) electrodes placed in the first and last printed layers.

The self-heating capability of 3D printed circuits was characterized by Joule's heating tests, as shown in Figure 6.4a. Here, a power source (Keithley 2410 by Keithley Instruments) applied 200 V to the circuit with the 4 lines connected in parallel in order to heat the specimen by Joule's effect. In this regard, a thermal camera, FLIR E50 supplied by FLIR Instruments, measured the maximum and average temperature increments with respect to room temperature ($\Delta T_{\max}$ and ΔT_{av} , respectively). The region of thermal measurement was determined with FLIR Tools+ software, this being a rectangular area covering the circuit, as shown in Figure 6.4b. The Joule's heating tests were carried out in two different stages: first, the specimen was heated for 5 minutes by applying the voltage with the power source and, then, the second stage where the power source was turned off and the cooling of the specimen was also recorded for 5 minutes.

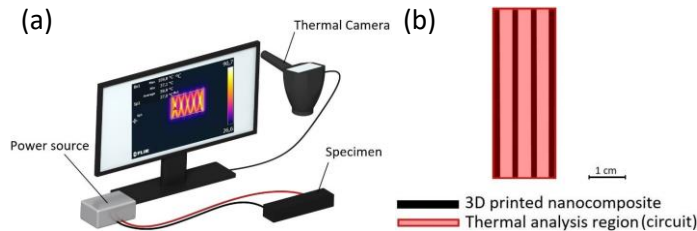


Figure 6.4. Self-heating tests. (a) Scheme of Joule's heating tests where a thermal camera is pointing to the specimen when heating by applying 200 V with the power source and (b) region of thermal analysis used with FLIR Tools+ software.

6.3. Results and discussion

6.3.1. Study of 3D printing quality

The results of the morphological characterization for comparing the two alternative designs for housing the UV light guide are shown in Figure 6.5.

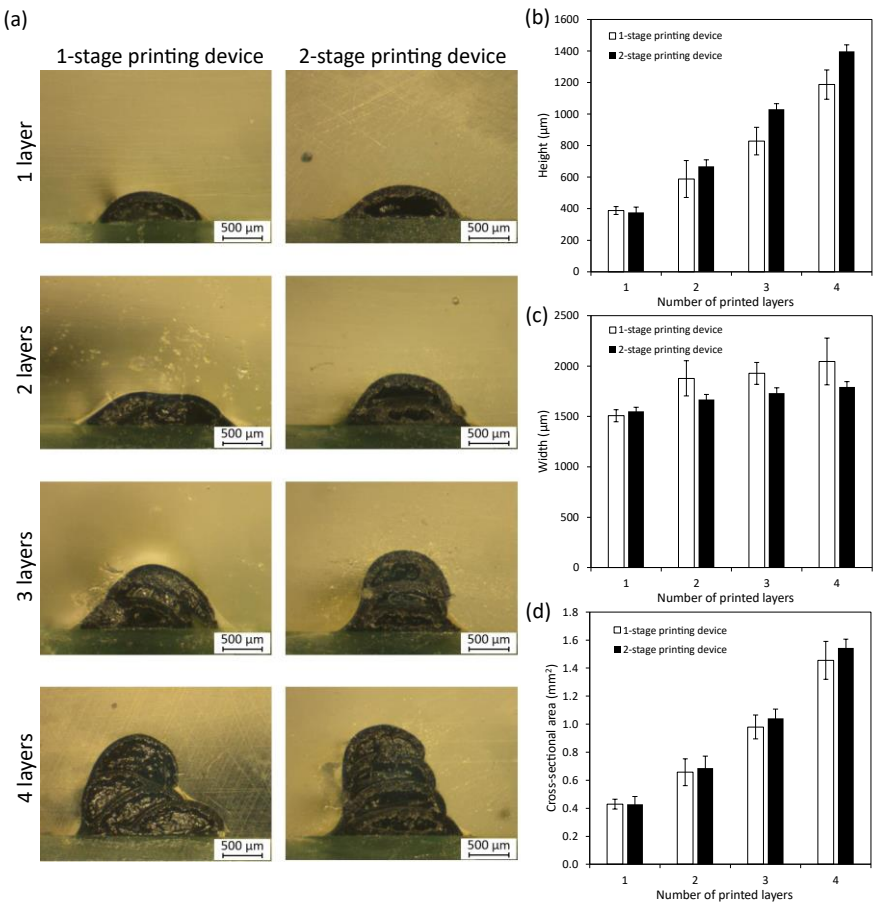


Figure 6.5. Morphological characterization as a function of the number of printed layers and the printed device used for housing the UV light guide. (a) Cross section of the printed ribbons, (b) average height, (c) average width and (d) cross-sectional area.

First, Figure 6.5a shows the cross section of the 3D printed ribbons. Here, it can be observed a significantly higher accuracy and better distribution of the ribbons printed with the 2-stage printing device compared to the 1-stage printing device when increasing the number of printed layers. In addition to this, the average height, width and cross-sectional area are

analyzed in the Figures 6.5b, 6.5c and 6.5d, respectively, as a function of the number of printed layers and the printed device used for housing the UV light guide. In this regard, the circuits printed with the 2-stage printing device show a substantial higher height and a lower width compared to the circuits printed with the 1-stage printing device. The different quality of 3D printed circuits is explained by the different configuration and geometry of the device for housing the UV light guide used during the printing process. When using the 1-stage printing device, the UV light is directly pointing to the printing nozzle during the extrusion process. This may totally or partially block the conductive ink flow due to the photopolymerization of the ink, which may cause misalignment when extruding the ribbons. Moreover, the partial or total block of the printing nozzle due to the UV light can also cause substantial changes on the ink flow or even flow disruptions, which can be observed as a slight decrease in the cross-sectional area when using the 1-stage printing device. In this regard, the printability when using the 2-stage printing device is better, due to the less misalignment, that leads to higher and narrower printed ribbons. Moreover, the cross-sectional area is not affected by partial or total obstructions in the printing nozzle caused by UV light since the photopolymerization process occurs in a different stage than the extrusion process and the UV light is not pointed directly to the printing nozzle. Furthermore, the printing process is more robust and consistent, as the error bars of Figures 6.5b, 6.5c and 6.5d are wider for the 1-stage printing device. For all these reasons above mentioned, it is highly recommended to select the 2-stage printing device for housing the UV light guide, in spite of the printing time, which is twice the printing time compared to using the 1-stage printing device.

6.3.2. Electrical conductivity

Once the device for housing the UV light guide was selected due to the better distribution of the printed ribbons shown by the circuits made with the 2-stage printing device, electrical conductivity tests were performed (Figure 6.6).

First, Figure 6.6a shows the electrical conductivity as a function of the number of printed layers. Here, the electrical conductivity values obtained for the specimens with different number of printed layers are in the same order of magnitude, in the range of 0.03 - 0.05 S/m, demonstrating the homogeneity of the printing ink and the reproducibility of the

manufacturing process. However, when analyzing in detail, a slight increase in the electrical conductivity is observed when increasing the number of printed layers. Electrical conductivity is an intrinsic property of the material, so the value should not change when increasing the number of printed layers. However, the relatively small cross-sectional area of the printed ribbons makes them so sensitive to changes in the electrically conductive network formed by CNTs, which can be caused by presence of voids, changes in the ink flow through the printing nozzle, CNT aggregates or local heterogeneities, among others (Figure 6.6b). In this regard, the circuits which present the highest cross-sectional area also present the highest electrical conductivity due to the lower probability of containing critical defects that hinder the formation of the electrically conductive network.

Figure 6.6c shows the electrical conductivity as a function of the electrode configuration used for measuring (Figure 6.3), allowing to study how the interface between layers affects the electrical conductivity. Here, a slight decrease in the electrical conductivity is observed for the tests carried out with the electrodes positioned in the first and last layers, which can be caused by some heterogeneities as trapped gases from the photopolymerization process or air trapped when depositing a new layer, as it is schematically shown in Figure 6.6d. Moreover, the decrease in the electrical conductivity observed in the specimens with the electrodes positioned in the first and last layers with regard to the specimens with the electrodes positioned within the same layer is higher when increasing the number of printed layers. These results support the statement regarding the negative effect of the printing defects when increasing the number of printing layers on the electrical conductivity above mentioned. Furthermore, it has been proved that, despite the volumetric conductive network, the electrical current is able to flow through different pathways depending on the placement of the electrodes in the 3D printed circuits. Nevertheless, the electrical conductivity results evince that the interface between layers do not significantly affect the electrical conductivity of the circuits since the decrease in the electrical conductivity values is under 10 % for the 4-layer circuit.

Therefore, the electrical conductivity increases with the number of printed layers in spite of the evidence that there are structural defects at the interface between them. Moreover, the electrical measurements have

proven to be efficient and easy indirect tests to determine the quality of the printed circuits.

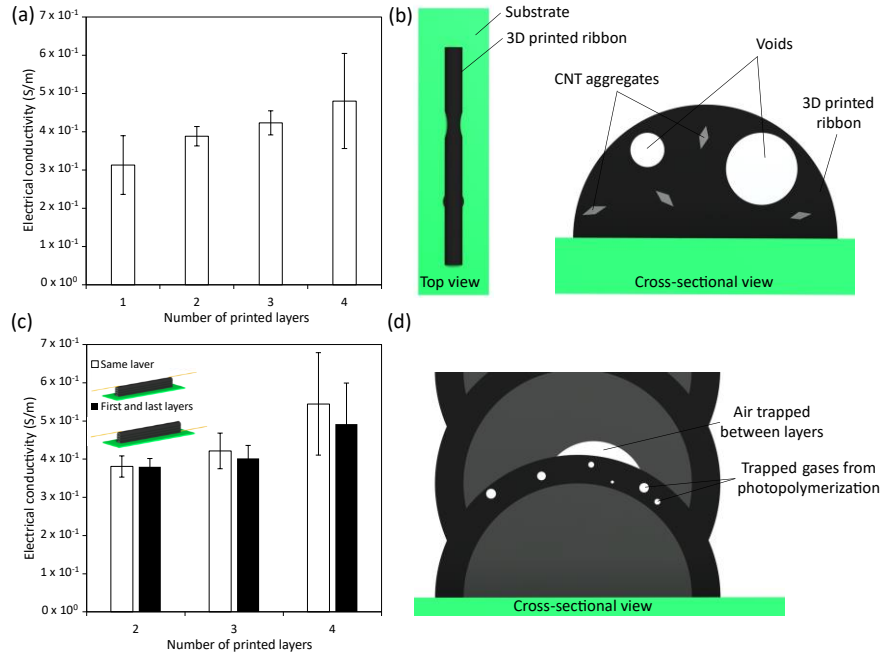


Figure 6.6. Electrical conductivity tests. (a) electrical conductivity as a function of number of printed layers, (b) local heterogeneities that can hinder the formation of the electrically conductive network, (c) electrical conductivity as a function of electrode disposition and the number of printed layers and (d) scheme of air trapped between printed layers and trapped gases from the photocuring process.

6.3.3. Self-heating by Joule's effect

Figure 6.7 shows the results of the self-heating test. First, Figure 6.7a shows $\Delta T_{\max}$ and ΔT_{av} achieved for the 3D printed circuits by Joule's effect as a function of the number of printed layers. Here, an increase in both the maximum and average temperatures with the number of printed layers can be observed, which can be explained by the previously mentioned expression for the electrical conductivity (6.1). Here, the higher cross-sectional area (Figure 6.5d) and electrical conductivity when increasing the number of printed layers (Figure 6.6a) is related to the lower electrical resistance of the printed circuits. Furthermore, according to Ohm's law (6.2), a decrease in the electrical resistance is related to an increase in the intensity, I , for the same applied voltage, V , and, according

to Joule's heating law (6.3), the heat generated during Joule's heating test, Q , is related to the square of the intensity.

$$V = I \cdot R \quad (6.2)$$

$$Q = I^2 \cdot R \cdot t \quad (6.3)$$

In this regard, the higher amount of printed material the circuit presents, the higher temperature it reaches by Joule's heating. Furthermore, by increasing the number of layers, the specific area of the printed circuit decreases (Figure 6.5d), thus minimizing heat losses. On the other hand, the difference observed between $\Delta T_{\max}$ and ΔT_{av} values is explained because of the non-heated substrate. Nevertheless, the self-heating tests showed great results in terms of heating capability with the relatively low applied voltage in comparison with previous studies performed with thermal curing resins and much higher carbon nanoparticle contents [20,33]. In this context, the 4-layer circuit would be suitable for anti-icing and de-icing purposes even in $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ conditions since it is able of reaching an average temperature increment with respect to room temperature above $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ [34].

On the other hand, the IR images shown in Figure 6.7b, demonstrate the fast and homogeneous heating achieved by the printed circuits. Here, the slight temperature differences along the circuit can be caused by local heterogeneities of the nanocomposite, such as CNT aggregates, that could lead to the presence of high and poor electrically conductive areas.

Moreover, Figure 6.7c shows an example of the $\Delta T_{\max}$ and ΔT_{av} as a function of time during a self-heating test carried out for a 4-layer circuit. Here, it can be noticed the fast heating of the circuit since it is able to reach a temperature increment with regard to room temperature of around $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ within 1 minute. In addition, the temperature tends to stabilize around 5 minutes of heating.

In summary, 3D printing of nanodoped circuits has emerged as an easy procedure to convert any structure in an efficient surface heater with low power consumption.

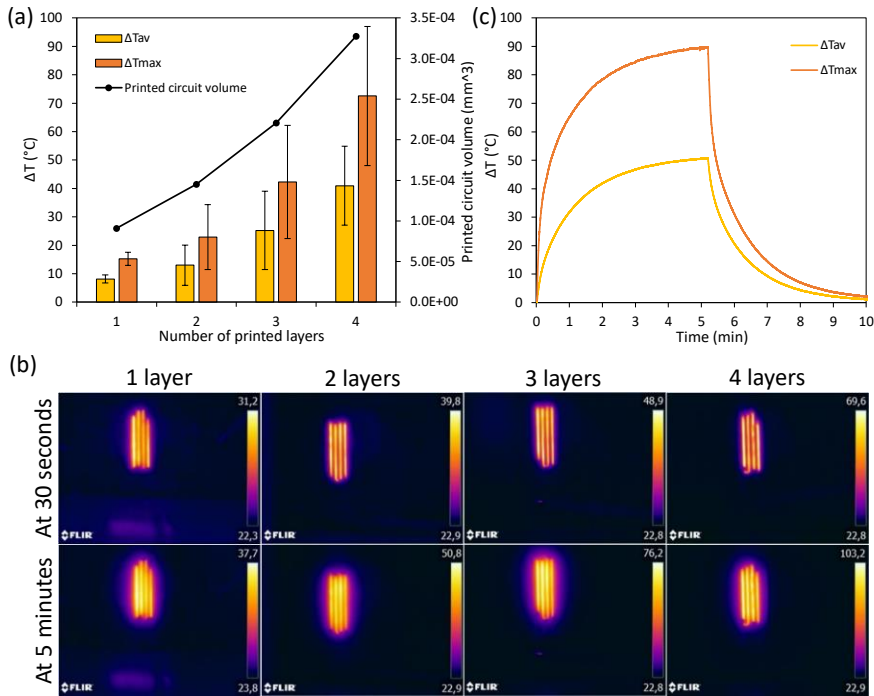


Figure 6.7. Self-heating tests by Joule's heating. (a) average and maximum temperature increment with respect to room temperature (left axis), and printed circuit volume (right axis) as a function of the number of printed layers, (b) IR images at different heating times during self-heating tests as a function of the number of printed layers and (c) Self-heating test of a 4-layer circuit showing average and maximum temperature increment of the circuit as a function of time.

6.4. Conclusions

The electrical and electrothermal capabilities of 3D printed circuits by UV-Assisted Direct Write technology have been extensively studied as a function of the number of printed layers. First, an analysis of printability by comparing two alternative designs for housing the UV light guide was carried out. Here, the 2-stage printing device, which allows curing the circuit in a separate stage to the material extrusion, showed a significantly higher printability and reproducibility compared to the 1-stage printing device since the printed ribbons showed a higher height and a lower width. In this regard, the 1-stage printing device which simultaneously extrudes and cures the ink, may cause a total or partial block of the conductive ink flow due to the photopolymerization of the ink inside the syringe, leading

to misalignment and a reduction of the ink flow when extruding the ribbons.

On the other hand, electrical conductivity tests showed a slight increase in electrical conductivity with the number of printed layers. Despite the electrical conductivity is an intrinsic property of the material, the relatively small cross-sectional area of the printed ribbons makes them so sensitive to changes in the electrically conductive network formed by CNTs as the presence of voids or CNT aggregates. In this regard, the higher the cross-sectional area, the lower probability of finding a critical defect that hinder the formation of the electrically conductive network. In addition, the interface between layers slightly reduces the electrical conductivity of the printed ribbons due to printing defects as gas trapped during photopolymerization or air trapped when extruding an additional layer.

Finally, the self-heating tests showed a significant increase of the temperature reached by Joule's effect with the number of printed layers due to the decrease of the electrical resistance when increasing the cross-sectional area. This leads to a higher electrical intensity and thus to a higher heat generated during Joule's heating test. Furthermore, the great homogeneity of the heating and the high average temperature increment with regard to room temperature reached by the 4-layer circuits, above 30 °C, make them suitable for anti-icing and de-icing applications.

6.5. Acknowledgements

This work was supported by the Ministerio de Economía y Competitividad of Spain Government [PID2019-106703RB-I00]; and Comunidad de Madrid Government [ADITIMAT-CM S2018/NMT-4411].

6.6. References

- [1] Thomas D S and Gilbert S W 2014 *Costs and Cost Effectiveness of Additive Manufacturing* (NIST Special Publication 1176)
- [2] Singh R, Singh S 2017 *Additive Manufacturing: An Overview Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* (Elsevier) pp 1–12
- [3] Conner B P, Manogharan G P, Martof A N, Rodomsky L M, Rodomsky C M, Jordan D C and Limperos J W 2014 Making sense

- of 3-D printing: Creating a map of additive manufacturing products and services *Addit. Manuf.* **1–4** 64–76
- [4] Mehrpouya M, Dehghanghadikolaie A, Fotovvati B, Vosooghnia A, Emamian S S and Gisario A 2019 The potential of additive manufacturing in the smart factory industrial 4.0: A review *Appl. Sci.* **9** 3865
 - [5] Alogla A A, Baumers M, Tuck C and Elmadih W 2021 The Impact of Additive Manufacturing on the Flexibility of a Manufacturing Supply Chain *Appl. Sci.* **11** 3707
 - [6] Bourell D, Kruth J P, Leu M, Levy G, Rosen D, Beese A M and Clare A 2017 Materials for additive manufacturing *CIRP Ann. - Manuf. Technol.* **66** 659–81
 - [7] Ngo T D, Kashani A, Imbalzano G, Nguyen K T Q and Hui D 2018 Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges *Compos. Part B* **143** 172–96
 - [8] Wang X, Jiang M, Zhou Z, Gou J and Hui D 2017 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective *Compos. Part B* **110** 442–58
 - [9] Ligon S C, Liska R, Stampfl J, Gurr M, Mülhaupt R 2017 Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing *Chem. Rev.* **117** 10212–10290
 - [10] Valentine A D, Busbee T A, Boley J W, Raney J R, Chortos A, Kotikian A, Berrigan J D, Durstock M F and Lewis J A 2017 Hybrid 3D Printing of Soft Electronics *Adv. Mater.* **29** 1703817
 - [11] Adib A A, Sheikhi A, Shahhosseini M, Simeunović A, Wu S, Castro C E, Zhao R, Khademhosseini A and Hoelzle D J 2020 Direct-write 3D printing and characterization of a GelMA-based biomaterial for intracorporeal tissue engineering *Biofabrication* **12** 045006
 - [12] Yang F, Zhang M, Bhandari B and Liu Y 2018 Investigation on lemon juice gel as food material for 3D printing and optimization of printing parameters *LWT - Food Sci. Technol.* **87** 67–76
 - [13] Farahani R D, Daniel T, Dubé M, Bodkhe S and Mahdavi M 2018 6.13 Additive Manufacturing of Multifunctional Nanocomposites

and Composites *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* vol. 6 (Elsevier) pp 380–407

- [14] Shen A, Bailey C P, Ma A W K and Dardona S 2018 UV-assisted direct write of polymer-bonded magnets *J. Magn. Magn. Mater.* **462** 220–5
- [15] Thakur A and Dong X 2020 Printing with 3D continuous carbon fiber multifunctional composites via UV-assisted coextrusion deposition *Manuf. Lett.* **24** 1–5
- [16] Wei H, Zhang Q, Yao Y, Liu L, Liu Y and Leng J 2017 Direct-write fabrication of 4D active shape-changing structures based on a shape memory polymer and its nanocomposite *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 876–83
- [17] Podsiadły B, Matuszewski P, Skalski A and Słoma M 2021 Carbon Nanotube-Based Composite Filaments for 3D Printing of Structural and Conductive Elements *Appl. Sci.* **11** 1272
- [18] Kim G, Vu C C and Kim J 2020 Single-layer pressure textile sensors with woven conductive yarn circuit *Appl. Sci.* **10** 2877
- [19] Rathinavel S, Priyadharshini K and Panda D 2021 A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application *Mater. Sci. Eng. B* **268** 115095
- [20] Cortés A, Jiménez-Suárez A, Campo M, Ureña A and Prolongo S G 2020 3D printed epoxy-CNTs/GNPs conductive inks with application in anti-icing and de-icing systems *Eur. Polym. J.* **141** 110090
- [21] Hwan Kwon O, Kim J, Koh W G, Kang Y H, Jang K S, Cho S Y and Yoo Y 2019 Flexible and free-standing thermoelectric devices prepared from poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)/graphite nanoplatelet /single-walled carbon nanotube composite films *Mater. Sci. Eng. B* **243** 199–205
- [22] Luo Y, Wu D, Zhao Y, Chen Q, Xie Y, Wang M, Lin L, Wang L and Sun D 2019 Direct write of a flexible high-sensitivity pressure sensor with fast response for electronic skins *Org. Electron.* **67** 10–8

- [23] Farahani R D, Dalir H, Le Borgne V, Gautier L A, El Khakani M A, Lévesque M and Therriault D 2012 Direct-write fabrication of freestanding nanocomposite strain sensors *Nanotechnology* **23** 085502
- [24] Aissa B, Therriault D, Farahani D, Lebel L, El Khakani A, Assa B, Therriault D, Farahani R D, Lebel L L and El Khakani M A 2012 Electrical transport properties of single wall carbon nanotube/polyurethane composite based field effect transistors fabricated by UV-assisted direct-writing technology *Nanotechnology* **23** 115705
- [25] Parent O and Ilinca A 2011 Anti-icing and de-icing techniques for wind turbines: Critical review *Cold Reg. Sci. Technol.* **65** 88–96
- [26] Christ J F, Aliheidari N, Pötschke P and Ameli A 2018 Bidirectional and stretchable piezoresistive sensors enabled by multimaterial 3D printing of carbon nanotube/thermoplastic polyurethane nanocomposites *Polymers* **11** 11
- [27] Ilanchezhian P, Zakirov A S, Kumar G M, Yuldashev S U, Cho H D, Kang T W and Mamadalimov A T 2015 Highly efficient CNT functionalized cotton fabrics for flexible/wearable heating applications *RSC Adv.* **5** 10697–702
- [28] Kim H S, Ban H and Park W J 2020 Deicing concrete pavements and roads with Carbon Nanotubes (CNTs) as heating elements *Materials* **13** 2504
- [29] Gohardani O, Elola M C and Elizetxea C 2014 Potential and prospective implementation of carbon nanotubes on next generation aircraft and space vehicles: A review of current and expected applications in aerospace sciences *Prog. Aerosp. Sci.* **70** 42–68
- [30] Tarfaoui M, El Moumen A, Boehle M, Shah O and Lafdi K 2019 Self-heating and deicing epoxy/glass fiber based carbon nanotubes buckypaper composite *J. Mater. Sci.* **54** 1351–62
- [31] Jiménez-Suárez A, Campo M, Sánchez M, Romón C and Ureña A 2012 Dispersion of carbon nanofibres in a low viscosity resin by

calendering process to manufacture multiscale composites by VARIM *Compos. Part B* **43** 3104–13

- [32] Cortés A, Sánchez-Romate X F, Jiménez-Suárez A, Campo M, Ureña A and Prolongo S G 2020 Mechanical and strain-sensing capabilities of carbon nanotube reinforced composites by digital light processing 3D printing technology *Polymers* **12** 975
- [33] Cortés A, Sánchez-Romate X F, Jiménez-Suárez A, Campo M, G Prolongo M, Ureña A and Prolongo S G 2021 3D printed anti-icing and de-icing system based on CNT / GNP doped epoxy composites with self-curing and structural health monitoring capabilities *Smart Mater. Struct.* **30** 025016
- [34] Redondo O, Prolongo S G, Campo M, Sbarufatti C and Giglio M 2018 Anti-icing and de-icing coatings based Joule's heating of graphene nanoplatelets *Compos. Sci. Technol.* **164** 65–73

Capítulo 7.

Mechanical and Strain-Sensing Capabilities
of Carbon Nanotube Reinforced
Composites by Digital Light Processing 3D
Printing Technology

Capítulo 7. Mechanical and Strain-Sensing Capabilities of Carbon Nanotube Reinforced Composites by Digital Light Processing 3D Printing Technology

Polymers **12** (2020) 975

Alejandro Cortés, Xoan F. Sánchez-Romate, Alberto Jiménez-Suárez, Mónica Campo, Alejandro Ureña, and Silvia G. Prolongo

Materials Science and Engineering Area, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos, Calle Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid, Spain

Abstract

Mechanical and strain sensing capabilities of carbon nanotube (CNT) reinforced composites manufactured by digital light processing (DLP) 3D printing technology have been studied. Both CNT content and a post-curing treatment effects have been analyzed. It has been observed that post-curing treatment has a significant influence on mechanical properties, with an increase of Young modulus and glass transition temperature whereas their effect in electrical properties is not so important. Furthermore, the strain sensing tests show a linear response of electrical resistance with applied strain, with higher values of sensitivity when decreasing CNT content due to a higher interparticle distance. Moreover, the electrical sensitivity of bending tests is significantly lower than in tensile ones due to the compression subjected face effect. Therefore, the good gauge factor values (around 2 - 3) and the high linear response proves the applicability of the proposed nanocomposites in structural health monitoring applications.

Keywords

Additive manufacturing; 3D printing; digital light processing; DLP; structural health monitoring; thermoset; nanocomposites; carbon nanotubes; CNTs

7.1. Introduction

In recent years, 3D printing is positioning as a competitive manufacturing technology with respect to traditional manufacturing technologies [1]. The main reasons that make this possible are, among others, the massive

customization capability of the final product, as well as the chance of making small batch sizes without increasing costs derived from the manufacturing process. Moreover, it allows manufacturing components with almost total freedom in the design, thus being able to obtain high complexity parts, which are impossible to perform using any of the traditional manufacturing technologies. In addition, it makes possible to shorten supply chain links and lead times, reducing assembly, storage, and transportation costs [2–5].

However, 3D printing technologies are fully developing, so there is still a wide field for improvement in both the production processes and the materials that can be used [6]. In this context, developing materials with new functionalities or enhanced properties has acquired significant relevance [7]. In particular, carbon nanotube (CNT) doped resins have been the subject of numerous studies in the last decades due to their great mechanical, thermal, and electrical properties [8–10]. Their addition in low contents into an insulator resin allows the formation of electrical percolating networks inside the material, leading to an increase in electrical conductivity of the material of several orders of magnitude [11].

One of the main applications of these materials is structural health monitoring (SHM), which consists in a real-time evaluation of the structure integrity, being able to detect, locate, and quantify both strain and damage, and even make a remaining useful life prognosis [12]. In this context, CNT doped nanocomposites have a great potential and applicability. This is explained by the intrinsic piezoresistivity of CNTs [13,14], the contact conductive mechanism between CNTs and the tunneling effect that takes place between adjacent nanotubes. The combination of these factors leads to an enhanced strain sensitivity, much higher than those achieved for conventional metallic gauges [15–19].

There are several studies of materials manufactured by 3D printing with CNTs as conductive fillers. Some specific examples are described below. Using the fused deposition modeling (FDM) technique, Kürçad et al. developed 3D printed parts with enhanced mechanical and electrical properties [20], Josef F. Christ et al. studied bidirectional and stretchable piezoresistive sensors [21], Kyuyoung et al. manufactured multiaxial force sensors [22] and Dong Xiang et al. obtained highly elastic strain sensors with an outstanding strain-sensing performance [23]. Regarding direct write (DW) 3D printing technique, Kambiz Chizari et al. developed highly

conductive nanocomposites for electromagnetic interference shielding applications [24], Shin et al. researched about bioactive 3D printed flexible electronics [25] and Farahani et al. explored the strain sensing capabilities of CNT doped composites combining the direct write technique with UV curable formulations [26]. Besides that, Gustavo Gonzalez et al. settled the bases of manufacturing CNT doped materials with a commercial digital light processing (DLP) 3D printer [27]. Using this manufacturing technique, Tiller et al. developed a piezoelectric microphone combining different materials [28] and Mu et al. explored some applications like hollow capacitive sensors and smart structures with shape memory effects [29]. Despite this, there is still a wide field of research about photocurable inks for SHM purposes.

The present study deals with the development of a conductive ink for DLP 3D printing technology with self-sensing capabilities based on a commercial photocurable resin doped with CNTs. First, CNT content was varied in order to analyze its influence on electrical properties of nanocomposites. In this regard, the electrical percolation threshold has been achieved. Then, strain-sensing capabilities have been deeply explored at tensile and bending load conditions, in order to better determine the influence of load state and post-curing treatment on the sensitivity of these materials, which allows selecting the best combination of mechanical and electrical properties as a function of the desired application.

7.2. Materials and methods

Different dispersions were prepared with different CNT contents (0.030, 0.050, 0.075, 0.100, and 0.150 wt. %) in order to obtain the electrical percolation threshold of the nanocomposite. Moreover, strain sensitivity and mechanical properties were measured by tensile and three-point bending tests.

In addition, TOM and FEG-SEM characterization was performed to study the dispersion state as well as its stability. Finally, DSC tests were carried out to know the curing degree of the manufactured nanocomposites.

7.2.1. Materials

CNTs used in this study were the NC7000 supplied by Nanocyl (Sambreville, Belgium). These multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)

have an average diameter of 9.5 nm and a length up to 1.5 μm . They also present high UV resistance, which is important to prevent properties loss during manufacturing process.

High Temp Resin V1, supplied by Formlabs (Somerville, MA, USA), was used as matrix. It is an acrylate-based UV-curable resin designed to be used in high temperature applications since it performs a heat deflection temperature under 0.45 MPa of 298 °C.

7.2.2. Manufacturing of the nanocomposite specimens

First, CNTs were dispersed in the resin by three roll milling technique (Exakt 80E by Exakt Technologies, Oklahoma City, OK, USA), performing a seven cycles process, optimized in previous studies [30]. Table 7.1 shows the parameters for each cycle, where the speed of the last roll is kept constant at 250 r.p.m.

Table 7.1. Gap distance between rolls during calendering process.

Gap 1 (μm)	Gap 2 (μm)	Number of Cycles
120	40	1
60	20	1
45	15	1
15	5	4

Once the dispersion is completed, the mixture was added to the resin vat of the 3D printer used (B9Creator by B9Creations, Rapid City, SD, USA) for the manufacturing of the different test specimens. The printing technique is based on digital light processing (DLP) technology, in which the light source of a digital projector is focused on the bottom surface of the resin vat with the desired geometrical shape, photocuring the first layer of the specimen. This process is repeated layer by layer until the complete part is finished. The most relevant printing parameters were 30 μm of layer thickness and 5.12 s of exposure time per layer, except for those specimens with a 0.150 wt. % CNTs, where the exposure time was increased to 6.84 s. This is due to the higher CNT content that induces a more prevalent UV light shielding effect caused by CNTs, reducing UV radiation exposure of the photoinitiator and leading thus to an underexposure condition. On the other hand, overexposure conditions were observed for specimens with CNT contents below 0.100 wt. % and longer UV light exposure times than 5.12 s.

Six specimens for each CNT content (0.030, 0.050, 0.075, 0.100, and 0.150 wt. %) and test type (electrical conductivity, tensile, and three-point bending tests) were 3D printed. Dimensions were established according to the ASTM D257, ASTM D638, and ASTM D790 standards respectively.

Finally, half of the specimens of each manufacturing condition underwent an UV post-curing treatment during 30 min in order to study the influence of this post-curing stage on the strain sensing capability and the mechanical properties. This stage was carried out in a B9A-LCB-020 oven by B9C reations.

Figure 7.1 shows some examples of 3D printed parts with a 0.100 wt. % CNT. First, manufactured tensile and three-point bending specimens are shown in Figure 7.1a while Figure 7.1b shows some parts with complex geometries, which demonstrates the capability of printing conductive complex parts with this material and manufacturing technique.

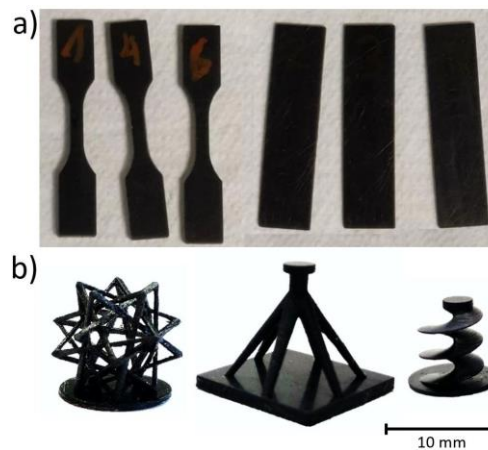


Figure 7.1. Examples of 3D printed parts with 0.100 wt. % CNT. (a) Tensile and three-point bending test specimens and (b) complex geometry parts.

7.2.3. Characterization

7.2.3.1. TOM and FEG-SEM

Nanoparticle dispersion of uncured CNT-acrylate mixture, containing 0.100 wt. % CNTs, was analyzed by using a Leica transmission optical microscope (TOM) equipped with a Nikon 990 camera (Tokyo, Japan). In this regard, several samples were taken at different times after dispersion procedure in order to get a deeper knowledge about the stability of the

dispersion. Moreover, an analysis of fracture surface under cryogenic conditions was carried out to better characterize the CNT dispersion in the final nanocomposite. These fracture surfaces were observed by a field emission gun SEM (FEG-SEM) using a Nova NanoSEM 230 apparatus from Philips (Amsterdam, Netherlands).

7.2.3.2. DSC

Non-isothermal Differential Scanning Calorimetry (DSC) tests were carried out with a Mettler-Toledo 882e (Columbus City, OH, USA) device from 0 to 300 °C at 10 °C/min. Glass transition temperature (T_g) and enthalpy (ΔH) were evaluated in order to compare the curing degree achieved between the different specimens. Despite the used resin is an UV curable one, it is possible to compare the curing degree between specimens since it also presents thermal post-curing capabilities. Thus, two scans were performed to ensure that all the thermal curing enthalpy was recorded during the first scan. Figure 7.2 shows an example of DSC test including first and second scan. In the first scan, T_g and normalized ΔH per gram of specimen are obtained. In addition, the second scan confirms that the thermal curing process was completed in the first scan and then all thermal ΔH was recorded.

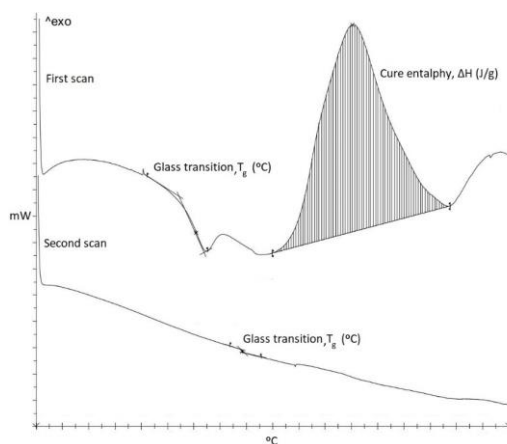


Figure 7.2. Example of DSC test including first and second scan.

DSC samples were taken from the same corner of the 3D printed three-point bending test specimens of each manufacturing condition in order to obtain representative results, since the curing degree of the specimens may vary depending on the specimen type and zone.

7.2.3.3. Electrical conductivity

DC volume conductivity tests were performed in $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ samples to characterize their electrical properties accordingly to ASTM D257 standard. It was determined by the slope of I-V curve with a voltage window of 0 - 50 V using a Source Measurement Unit (SMU, Keithley Instrument Inc. mod. 2410, Cleveland, OH, USA).

7.2.4. Electromechanical tests

Tensile and three-point bending tests were carried out in order to determine the electromechanical behavior of the manufactured materials. These tests were carried out in a Zwick Z100 (Ulm, Germany) universal tensile machine accordingly to standards ASTM D638 and D790, respectively. Tensile specimens were tested at a rate of 5 mm/min while bending tests were first conducted at 1 mm/min up to 0.7 % strain to determine the flexural modulus and then at 10 mm/min up to failure to obtain the flexural strength. Simultaneously to mechanical tests, electrical characterization was done by using an Agilent 34410 A module (Santa Clara, CA, USA). It was conducted by means of electrical resistance measurements between two electrodes made of copper wire and silver ink in order to ensure a good electrical contact with sample surface. A schematic of electrode disposition is shown in Figure 7.3. It is important to highlight that, for the tensile test specimens, the electrodes are positioned all around the perimeter of the cross section while for three-point bending ones, the electrodes are positioned just on the tensile face.

Here, the electrical sensitivity to the applied strain, or gauge factor, is estimated as the change of the normalized resistance ($\Delta R/R_0$) divided by the applied strain (ϵ). The electrical sensitivity was calculated at low strain levels, up to 0.01 mm/mm.

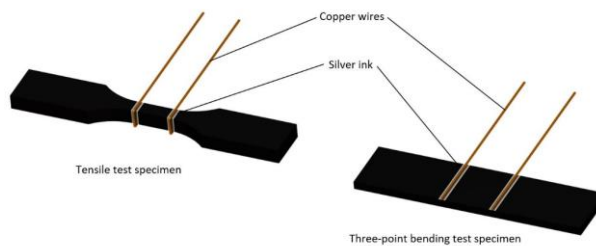


Figure 7.3. Schematic of electrode disposition for tensile and three-point bending test specimens.

7.3. Results and discussion

7.3.1. Dispersion state analysis

Figures 7.4a, 7.4b and 7.4c show the changes in the dispersion state as a function of time after dispersion was performed and how it affects the electrical conductivity of manufactured nanocomposites.

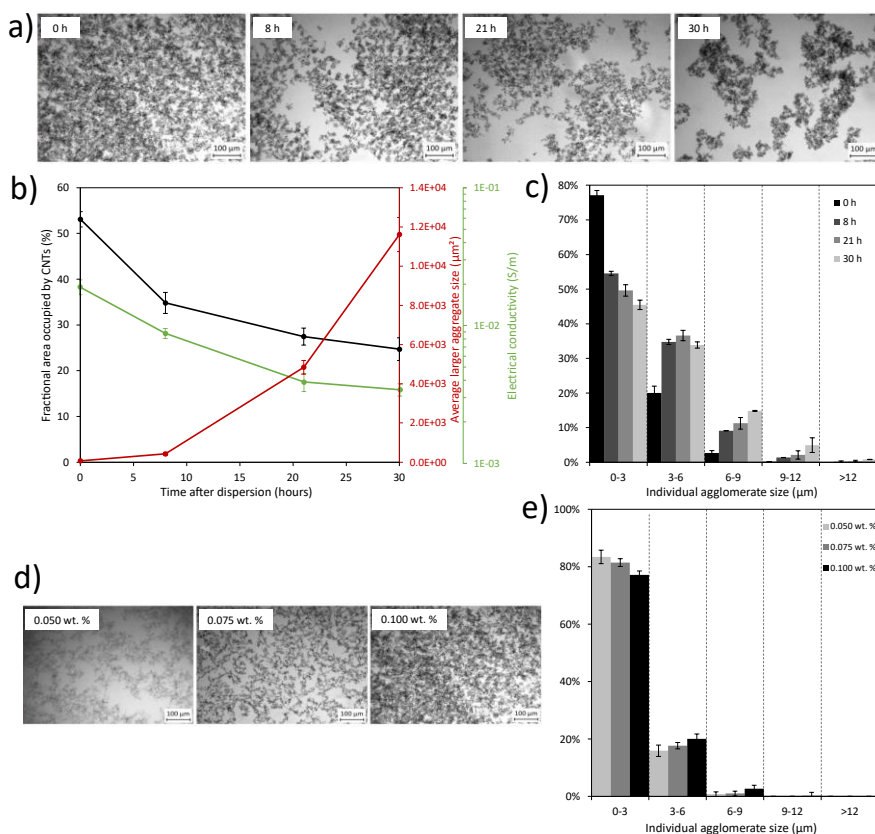


Figure 7.4. Changes on the dispersion state as a function of time after dispersion process was performed and as a function of CNT content. (a) TOM micrographs of dispersion containing 0.100 wt. % CNT at 0, 8, 21, and 30 h after dispersion was carried out; (b) fractional area occupied by CNTs, average larger aggregate size and their influence in electrical conductivity as a function of time since after dispersion; (c) individual agglomerate size as a function of time after dispersion; (d) TOM micrographs at 0 h after dispersion as a function of CNT content; and (e) individual agglomerate size at 0 h after dispersion as a function of CNT content.

Individual CNT agglomerates and larger CNT aggregates can be distinguished which refer to the aggregation of multiple individual CNT agglomerates. TOM micrographs in Figure 7.4a evince the worsening of dispersion state from a uniform CNT distribution to a re-aggregated one along time, which are quantified in both Figures 7.4b and 7.4c. Firstly, Figure 7.4b reveals that the fractional area occupied by CNTs decreases about a 57 % over time while larger CNT aggregates grow in size more than a 500 %. It means that there is a CNT re-agglomeration over time, as can be also distinguished in the histogram of Figure 7.4c. All these phenomena are closely linked because of the Van der Waals interacting forces affecting CNTs that induce a re-agglomeration effect for both individual CNTs and aggregates. This could consequently affect the electrical and mechanical properties, among others. In this case, by analyzing the changes in electrical conductivity, a decrease of almost one order of magnitude was observed for samples taken 20 h after dispersion was performed (Figure 7.4b). It is explained since the more aggregated the CNTs are, the more difficult the electrical current flow through the composite is, as the CNTs tend to cluster into isolated colonies, making the electrical resistance by tunneling effect among the different colonies much higher. Finally, electrical conductivity tends to stabilize from 21 h onwards.

These results demonstrate the importance of additive manufacturing with less time delay since the nanoparticles are dispersed in the resin, to prevent loss of properties in the resulting nanocomposite as this time delay induces a re-agglomeration of nanoparticles which would lead to a decrease of electrical conductivity as well as the presence of higher aggregates that could affect mechanical properties.

Moreover, the effect of CNT content can be observed in the TOM images of Figure 7.4d. It can be noticed that the higher the amount of CNTs the higher the presence of aggregates in the mixture. This can be confirmed by an analysis of the aggregate size (Figure 7.4e) where the correlation between the larger aggregates and the smaller ones increases with CNT content due to a higher tendency of the CNTs to be agglomerated.

Regarding 3D printed composites, Figure 7.5 shows FEG-SEM micrographs of a specimen with 0.100 wt. % CNTs. At low magnifications, Figure 7.5a, a homogeneous distribution of CNT can be seen. Despite this, it can be distinguished that there are still some aggregates of nanoparticles, since the calendaring process cannot completely disperse the CNT in the resin,

being less effective than in other systems with higher viscosity [31]. However, at higher magnifications, Figure 7.5b an adequate distribution of nanoreinforcement is observed. In addition, CNTs appear to be well integrated in the matrix, which is important to ensure adequate mechanical behavior [32].

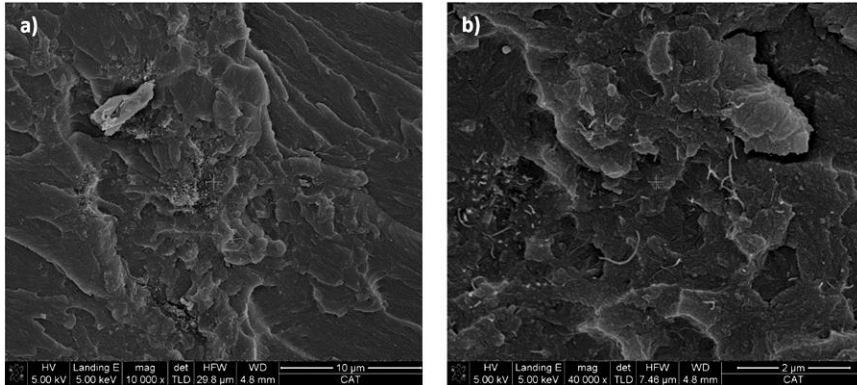


Figure 7.5. FEG-SEM micrographs showing CNTs distribution of the 0.100 wt. % CNT specimen at (a) low magnifications (x10000) and (b) high magnifications (x40000).

7.3.2. Electrical conductivity

Figure 7.6 shows the electrical conductivities determined in 3D printed specimens for the different tested conditions. Here, electrical percolation threshold was determined as the critical CNT content where the material becomes electrically conductive, which corresponds to the moment where a sudden increase of electrical conductivity was observed. In this case, it is found at 0.050 wt. %, which is in good agreement to that found in other studies with similar CNTs [31].

For contents above percolation threshold, up to 0.100 wt. %, an increase in electrical conductivity was observed as expected due to a higher volume fraction of nanoparticles. However, conductivity decreases at a content of 0.150 wt. %. The reason of the detriment on electrical properties was found in the role of CNT agglomerates inside the material. Up to CNT contents below 0.100 wt. %, a relatively good CNT dispersion was found, but, at higher contents, a supersaturation of CNTs in the percolation network takes place, which implies a higher tendency to form aggregates. These aggregates create preferential electrical pathways but also regions

without enough nanoreinforcements, called non-percolated regions, that do not form effective conductive pathways.

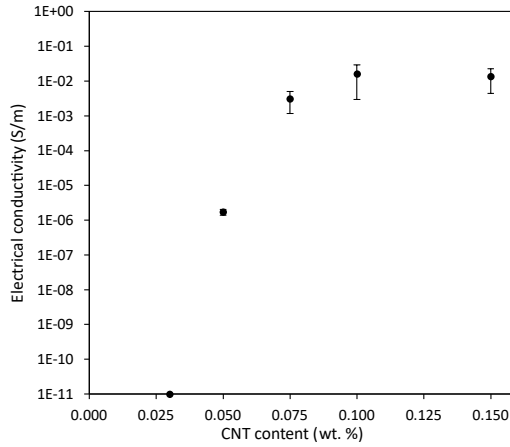


Figure 7.6. Electrical conductivity of 3D Printed specimens as a function of CNT content.

More specifically, an analysis of CNT aggregation state for the different conditions is summarized in Figure 7.7a. Here, the role of agglomerated and dispersed areas is highlighted. It was based on a previously proposed analytical model [31], whose basic principle is shown in the schematic of Figure 7.7b. The material can be divided in different regions accordingly to the aggregation state of CNTs within the network, where ξ_a , ξ_d , and ξ_{non} correspond to the fraction of agglomerates, well dispersed and non-percolated regions, respectively. Thus, electrical conductivity can be calculated by the equivalent parallel circuit with the following formula (7.1):

$$\frac{1}{R} = \xi_a \cdot \frac{1}{R_a} + \xi_d \cdot \frac{1}{R_d} + \underbrace{\xi_{non} \cdot \frac{1}{R_{\infty}}}_{\sim 0} \rightarrow R = \frac{R_a R_d}{(\xi_d R_a + \xi_a R_d)} \quad (7.1)$$

In this case, and knowing the CNT geometry, it is possible to estimate the values of ξ_a , ξ_d , and ξ_{non} for each nanoparticle content as well as to calculate the correlation between aggregated and well dispersed areas, also called aggregate ratio: $\phi = \xi_a / \xi_d$. It can be observed that the higher CNT content the higher the aggregate ratio, which means a poor dispersion of nanoparticles. When analyzing in detail, it is observed that the values of aggregate ratio are much higher than those found for similar contents in the previous study. This is explained because of the lower viscosity of the

resin used in this research in comparison to that used in the previous study (600 and 5600 mPa·s, respectively). This leads to a lower effectiveness of the three-roll milling process due to a reduction of the shear forces involved during the dispersion procedure, also explaining the lower conductivity values obtained in comparison to other studies [31]. Furthermore, it can be also observed that the aggregate ratio increases with CNT content. It indicates that the correlation of larger aggregates to well-dispersed areas is increasing, as previously observed by the analysis of aggregate size of Figure 7.4e and 7.4f with an increase of larger aggregates with CNT content. It is important to point out that this model only gives information about the ratio of aggregate to well-dispersed areas but does not give information about the values of each individual fraction.

However, the percolation threshold obtained in this study is lower than found in other studies based on CNT doped resins for DLP 3D printing technology, which suggests a better dispersion of CNTs than those obtained in these studies with similar [27] and even higher aspect ratios of the nanofillers [29].

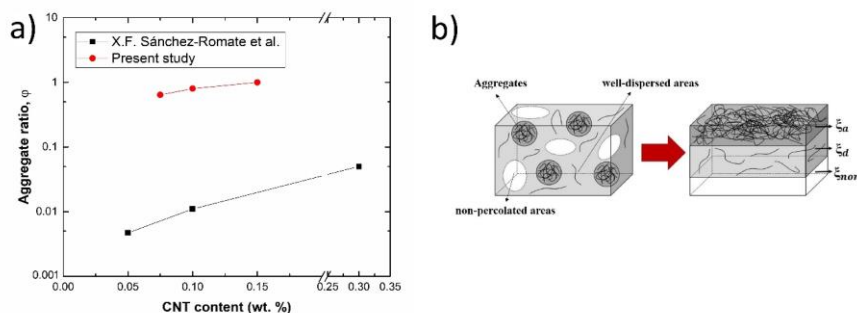


Figure 7.7. (a) Values of aggregate ratio as a function of CNT content and comparison to a previous study [31] and (b) schematics of block disposition for the electrical model indicating the aggregated, well-dispersed and non-percolated regions [31] (Reproduced with permission from X.F. Sánchez-Romate et al., *Composites Science and Technology*; published by Elsevier, 2019).

7.3.3. Mechanical properties

Mechanical properties were measured by tensile and three-point bending tests. Figure 7.8 shows Young modulus of 3D printed specimens with and without UV post-curing treatment as a function of CNT content. UV post-cured specimens present a higher stiffness in both tensile (Figure 7.8a), and three-point bending tests (Figure 7.8b), compared to the not post-

cured ones. This is because of the higher crosslinking degree reached during post-curing treatment, limiting polymeric chains movement leading, thus, to a strengthening of the material [33]. However, the effect of the CNT content is quite more complex. On the one hand, there is an increase in tensile modulus at lower CNT contents due to the effective reinforcement of the nanotubes. On the other hand, there is a reduction of the Young modulus at higher CNT contents for both tensile and three-point bending tests, which could be explained by the higher UV light shielding effect caused by CNTs. They are black-colored, so they absorb part of the UV radiation from the 3D printer projector, blocking UV absorption by the photoinitiator, which leads to a lower curing degree and therefore to worse mechanical properties. This effect has already been observed by other authors and it can be sorted out by increasing exposure time per layer during the printing process, increasing the UV light intensity, adding higher photoinitiator concentrations or optimizing the post-curing stage [27,29,34]. Moreover, a higher content of nanoparticles could hamper the mobility of the chains during the photocuring process, leading to a lower curing degree and then to a worsening of mechanical properties [35].

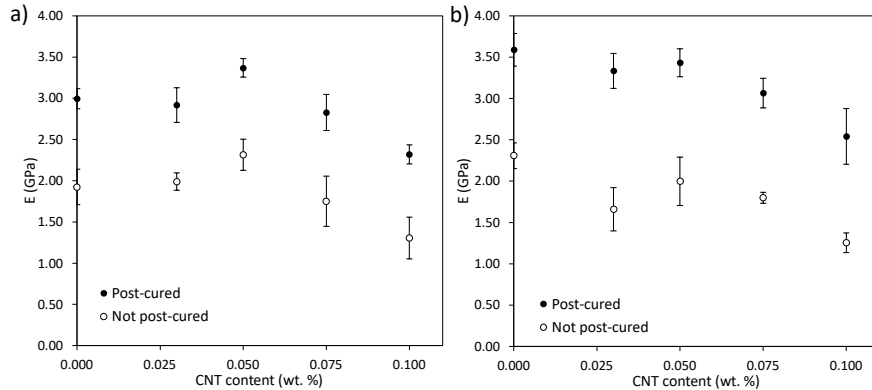


Figure 7.8. Young modulus of 3D printed specimens as a function of CNT content. (a) Tensile tests and (b) three-point bending tests.

Both the effect of the UV post-curing treatment and the addition of CNTs on the mechanical properties above mentioned can be deeply explained through the performed DSC characterization, whose results are shown in Figure 7.9. Here, the post-cured specimens present a higher T_g than the not post-cured ones. This is due to the higher crosslinking degree achieved during UV post-curing treatment, improving the mechanical performance. Furthermore, the changes observed in T_g are directly related to ΔH

measurements. The lower the ΔH , the higher the curing degree since it releases less energy correlated to the curing of the specimen during the DSC test.

Besides that, a decrease of the T_g when the CNT content increases is observed for both post-cured and not post-cured specimens. This is again explained by the lower curing degree achieved when increasing the CNT content because of the prevalence of the UV shielding effect, leading to a detriment of mechanical properties. This can be also confirmed by ΔH measurements, which raises with the increase in the content of CNTs. In addition, the changes in the T_g and ΔH , correlated to the curing degree, with the CNT content is more pronounced for the post-cured specimens. The UV post-curing treatment is performed once the specimen is printed so that the whole specimen is irradiated at once in the UV oven. Because of the UV shielding effect caused by CNTs, this post-curing treatment is much more effective on the outer regions of the specimen since the inner regions did not receive the same UV light intensity. Therefore, the post-cured specimens without CNTs show a much higher T_g than the specimens containing nanoreinforcements. This is because the neat resin specimen is clear-colored, without carbon nanoparticles absorbing part of the UV light from the UV oven so that both the outer and the inner regions can achieve practically the same crosslinking degree. Conversely, the T_g and ΔH of the as-fabricated specimens without post-curing treatment has not undergone such significant changes since the only UV light they have received comes from the 3D printer and it is emitted layer by layer, being that the UV shielding effect less pronounced.

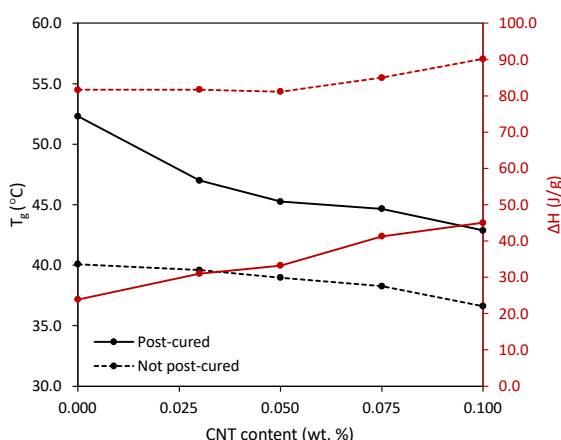


Figure 7.9. Glass transition temperature (T_g) and cure enthalpy (ΔH) measured by DSC of 3D printed composites as a function of CNT content.

Specimens containing 0.150 wt. % CNTs has not been represented in both Figures 7.8 and 7.9. The comparison of the mechanical properties and curing degree between specimens containing 0.150 wt. % CNTs with respect to the other specimens is not particularly meaningful since they present different exposure times per layer, which changes their curing conditions. In addition, the significantly higher shield effect of the CNTs at these conditions did not make a complete curing possible, even with the UV-post curing and the samples presenting a very high distortion.

7.3.4. Structural Health Monitoring

Figure 7.10a shows an example of tensile electromechanical behavior for post and non-post cured specimens with 0.100 wt. % CNT. As a first sight, the electromechanical properties are not significantly different between the post and not-post-cured specimens. In fact, the variation of electrical resistance with applied strain is very similar, showing in both cases a mainly linear behavior. This indicates that the CNT network is not prevalently affected by the post-curing treatment as expected, since the gelation process takes places at the same time in both samples. Moreover, the linear behavior indicates a prevalence of in contact mechanisms over tunneling effect ones, which changes in an exponential way with applied strain [36]. Bending tests (Figure 7.10b) show a similar electromechanical behavior with an increase of electrical resistance with strain, given by the increase of tunneling distance between adjacent CNTs in the tensile-subjected face of the flexure specimen.

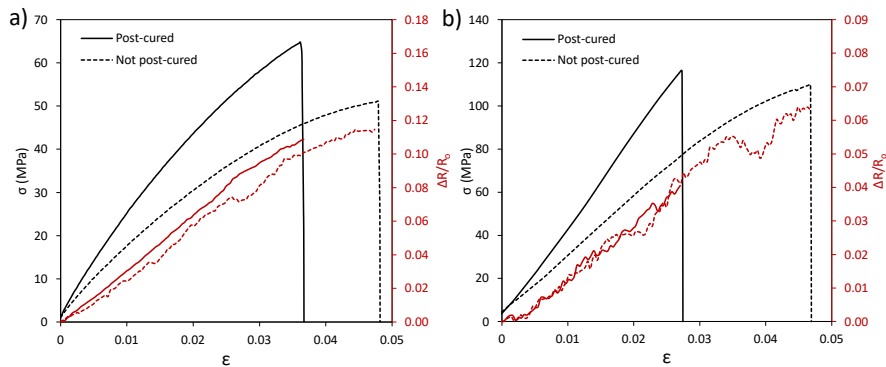


Figure 7.10. Examples of electromechanical tests comparing specimens with and without post-curing treatment in (a) tensile tests for specimens containing 0.100 wt. % CNT and (b) three-point bending tests for specimens containing 0.050 wt. % CNT.

When comparing the strain sensitivity, defined by the change of the normalized resistance with applied strain, and summarized in Figure 7.11a, it is observed that there are slight differences attending the CNT content. On the one side, the highest values of sensitivity are obtained at the lowest nanoparticle content. This is explained by the previously commented prevalence of tunneling mechanisms in the well-dispersed areas. This induces an exponential change of electrical properties and, thus, a higher variation of electrical resistance with mechanical strain. When increasing the CNT content, there is an increasing saturation of the CNT network, leading to a predominance of agglomerated areas. Here, the main conducting mechanisms are given by the electrical contact between adjacent CNTs, and the electrical resistance due to this effect is supposed to be invariable with applied strain. These statements are in good agreement with other studies [31,37,38] as well as with the calculated values of the aggregate ratio, previously shown in Figure 7.7a, indicating this prevalence of contact mechanisms through the aggregated areas when increasing the CNT content.

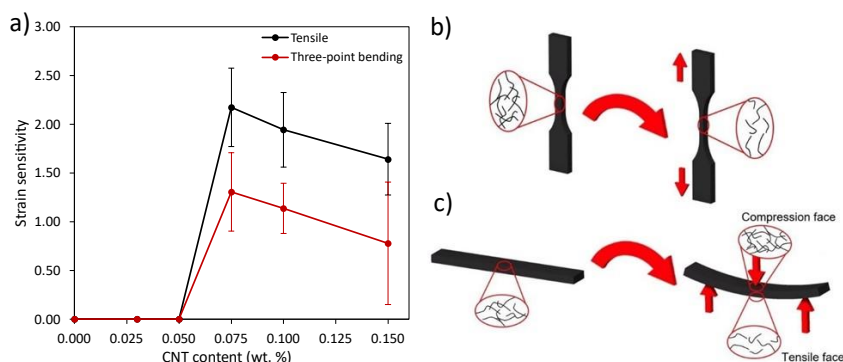


Figure 7.11. (a) Strain sensitivity as a function of CNT content for tensile and three-point bending tests, (b) schematic of CNTs distribution during tensile test, and (c) schematic of CNTs distribution during tensile test three-point bending test.

In addition, there is a decrease in electrical sensitivity when comparing tensile and bending tests. This is explained by the influence of compression-subjected face of the flexure specimen on the whole electrical resistance of the specimen, as observed in the schematics of Figure 7.11c. This compression-subjected face acts in an opposite way than the increasing electrical resistance due to tensile effects in the opposite face, leading thus to a reduction of sensitivity when comparing

to pure-tensile loading state, shown in Figure 7.11b, as observed in other studies [39].

Therefore, the electromechanical results are robust and allows to better understand the role of the dispersion and main conducting mechanisms inside these materials.

7.4. Conclusions

The electrical and mechanical behavior of 3D printed CNT doped nanocomposites has been investigated for different CNT contents. In addition, the effect of an UV post-curing treatment has been also explored.

First, the dispersion state and stability were characterized by TOM and FEG-SEM, evincing the importance of 3D printing the doped resins within the first hours after the dispersion process was performed. A homogeneous CNT distribution was obtained for the specimens manufactured within the first hours after the dispersion process by calendering was completed. However, the low viscosity of the mixture favors the re-agglomeration effect between individual CNTs and aggregates. In addition, the proper CNT distribution achieved, allows obtaining a lower electrical percolation threshold, around 0.050 wt. % CNTs, than the values compared to other studies with similar manufacturing techniques and materials.

Regarding mechanical properties, the UV post-curing treatment significantly increased material stiffness, determined by tensile and three-point bending tests due to the rise in the crosslinking degree of the polymeric chains. On the other hand, an increase of CNT content induces a decrease of Young modulus. This is explained because of the higher UV shielding effect, which leads to lower curing degrees and thus to worse mechanical properties.

Nevertheless, the best results in terms of strain sensitivity were also found for the lowest CNT contents since they are closer to the percolation threshold, with the tunneling effect being the most dominant mechanism of electrical charge transport. Moreover, strain sensitivity was found to be significantly lower for three-point bending tests than for tensile tests as expected because of the effect of the compression-subjected face on the whole electrical resistance of the specimen.

Therefore, the results prove the excellent capabilities of CNT reinforced DLP-manufactured nanocomposites in strain-sensing applications and shed light into how an UV post-curing treatment and CNT content affects the electromechanical properties of these materials.

7.5. References

- [1] Achillas C, Aidonis D, Iakovou E, Thymianidis M and Tzetzis D 2015 A methodological framework for the inclusion of modern additive manufacturing into the production portfolio of a focused factory *J. Manuf. Syst.* **37** 328–39
- [2] Singh R, Singh S 2017 Additive Manufacturing: An Overview *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* (Elsevier) pp 1–12
- [3] Thomas D S and Gilbert S W 2014 *Costs and Cost Effectiveness of Additive Manufacturing* (NIST Special Publication 1176)
- [4] Bikas H, Stavropoulos P and Chrysosolouris G 2016 Additive manufacturing methods and modelling approaches: a critical review *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **83** 389–405
- [5] Balletti C, Ballarin M and Guerra F 2017 3D printing: State of the art and future perspectives *J. Cult. Herit.* **26** 172–82
- [6] Ngo T D, Kashani A, Imbalzano G, Nguyen K T Q and Hui D 2018 Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges *Compos. Part B* **143** 172–96
- [7] Li N, Huang S, Zhang G, Qin R, Liu W and Xiong H 2019 Journal of Materials Science & Technology Progress in additive manufacturing on new materials: A review *J. Mater. Sci. Technol.* **35** 242–69
- [8] Xie S, Li W, Pan Z, Chang B and Sun L 2000 Mechanical and physical properties on carbon nanotube *J. Phys. Chem. Solids* **61** 1153–8
- [9] Ruoff R S and Lorents D C 1995 Mechanical And Thermal Properties of Carbon Nanotubes *Carbon* **33** 925–30
- [10] Herren B, Larson P, Saha M C and Liu Y 2019 Enhanced Electrical Conductivity of Carbon Nanotube-Based Elastomer Nanocomposites Prepared by Microwave Curing *Polymers* **11** 1212

- [11] Mostaani F, Moghbeli M R and Karimian H 2018 Electrical conductivity, aging behavior, and electromagnetic interference (EMI) shielding properties of polyaniline / MWCNT nanocomposites *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **31** 1–23
- [12] Zheng Q, Han B and Ou J 2019 NanoComposites for structural health monitoring *Nanotechnology Eco-efficient Construction* (Woodhead Publishing) pp 227–59
- [13] Arif M F, Kumar S, Gupta T K and Varadarajan K M 2018 Strong linear-piezoresistive-response of carbon nanostructures reinforced hyperelastic polymer nanocomposites *Compos. Part A* **113** 141–9
- [14] Gong S and Zhu Z H 2015 Giant piezoresistivity in aligned carbon nanotube nanocomposite: account for nanotube structural distortion at crossed tunnel junctions *Nanoscale* **7** 1339–48
- [15] Martin C A, Sandler J K W, Shaffer M S P, Schwarz M-K, Bauhofer W, Schulte K and Windle A H 2004 Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube – epoxy composites *Compos. Sci. Technol.* **64** 2309–16
- [16] Hu N, Karube Y, Arai M, Watanabe T and Yan C 2009 Investigation on sensitivity of a polymer / carbon nanotube composite strain sensor *Carbon* **48** 680–7
- [17] Kumar S, Falzon B G and Hawkins S C 2019 Ultrasensitive embedded sensor for composite joints based on a highly aligned carbon nanotube web *Carbon* **149** 380–9
- [18] Min S, Lee G and Ahn S 2019 Direct printing of highly sensitive, stretchable, and durable strain sensor based on silver nanoparticles / multi-walled carbon nanotubes composites *Compos. Part B* **161** 395–401
- [19] Daňová R, Olejnik R, Slobodian P and Matyas J 2020 The Piezoresistive Highly Elastic Sensor Based on Carbon Nanotubes for the Detection of Breath *Polymers* **12** 713
- [20] Kürçad H and Eren O 2019 FDM 3D printing of MWCNT re-inforced ABS nano-composite parts with enhanced mechanical and electrical properties *J. Manuf. Process.* **37** 339–47

- [21] Christ J F, Aliheidari N, Pötschke P and Ameli A 2018 Bidirectional and stretchable piezoresistive sensors enabled by multimaterial 3D printing of carbon nanotube/thermoplastic polyurethane nanocomposites *Polymers* **11** 11
- [22] Kim K, Park J, Suh J, Kim M, Jeong Y and Park I 2017 Physical 3D printing of multiaxial force sensors using carbon nanotube (CNT)/thermoplastic polyurethane (TPU) filaments *Sensors Actuators A* **263** 493–500
- [23] Xiang D, Zhang X, Li Y, Harkin-jones E, Zheng Y, Wang L, Zhao C and Wang P 2019 Enhanced performance of 3D printed highly elastic strain sensors of carbon nanotube/ thermoplastic polyurethane nanocomposites via non-covalent interactions *Compos. Part B* **176** 107250
- [24] Chizari K, Arjmand M, Liu Z, Sundararaj U and Therriault D 2017 Three-dimensional printing of highly conductive polymer nanocomposites for EMI shielding applications *Mater. Today Commun.* **11** 112–8
- [25] Shin S R, Farzad R, Tamayol A, Manoharan V, Mostafalu P, Zhang Y S, Akbari M, Jung S M, Kim D, Comotto M, Annabi N, Al-hazmi F E, Dokmeci M R and Khademhosseini A 2016 A Bioactive Carbon Nanotube-Based Ink for Printing 2D and 3D Flexible Electronics *Adv. Mater.* **28** 3280–9
- [26] Farahani R D, Dalir H, Le Borgne V, Gautier L A, El Khakani M A, Lévesque M and Therriault D 2012 Direct-write fabrication of freestanding nanocomposite strain sensors *Nanotechnology* **23** 085502
- [27] Gonzalez G, Chiappone A, Roppolo I, Fantino E, Bertana V, Perrucci F, Scaltrito L, Pirri F and Sangermano M 2017 Development of 3D printable formulations containing CNT with enhanced electrical properties *Polymer* **109** 246–53
- [28] Tiller B, Reid A, Zhu B, Guerreiro J, Domingo-roca R, Jackson J C and Windmill J F C 2019 Piezoelectric microphone via a digital light processing 3D printing process *Mater. Des.* **165** 107593

- [29] Mu Q, Wang L, Dunn C K, Kuang X, Duan F, Zhang Z, Qi J H and Wang T 2017 Digital light processing 3D printing of conductive complex structures *Addit. Manuf.* **18** 74–83
- [30] Jiménez-Suárez A, Campo M, Sánchez M, Romón C and Ureña A 2012 Dispersion of carbon nanofibres in a low viscosity resin by calendering process to manufacture multiscale composites by VARIM *Compos. Part B* **43** 3104–13
- [31] Sánchez-Romate X F, Artigas J, Jiménez-suárez A, Sánchez M, Güemes A and Ureña A 2019 Critical parameters of carbon nanotube reinforced composites for structural health monitoring applications: Empirical results versus theoretical predictions *Compos. Sci. Technol.* **171** 44–53
- [32] Tanabi H and Erdal M 2019 Effect of CNTs dispersion on electrical, mechanical and strain sensing properties of CNT / epoxy nanocomposites *Results Phys.* **12** 486–503
- [33] Marcos N, Opelt C V, Lafratta F H, Lepienski C M, Pezzin S H and Coelho L A F 2011 Thermal and mechanical properties of a nanocomposite of a photocurable epoxy-acrylate resin and multiwalled carbon nanotubes *Mater. Sci. Eng. A* **528** 4318–24
- [34] Sandoval J H and Wicker R B 2006 Functionalizing stereolithography resins: effects of dispersed multi-walled carbon nanotubes on physical properties *Rapid Prototyp. J.* **12** 292–303
- [35] Chiappone A, Roppolo I, Naretto E, Fantino E, Calignano F, Sangermano M and Pirri F 2017 Study of graphene oxide-based 3D printable composites: Effect of the in situ reduction *Compos. Part B* **124** 9–15
- [36] Simmons J G 1963 Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film *J. Appl. Phys.* **34** 1793–803
- [37] Kuronuma Y, Takeda T, Shindo Y, Narita F and Wei Z 2012 Electrical resistance-based strain sensing in carbon nanotube / polymer composites under tension: Analytical modeling and experiments *Compos. Sci. Technol.* **72** 1678–82

- [38] Sánchez-Romate X F, Moriche R, Jiménez-Suárez A, Sánchez M, Prolongo S G, Güemes A and Ureña A 2017 Highly sensitive strain gauges with carbon nanotubes: From bulk nanocomposites to multifunctional coatings for damage sensing *Appl. Surf. Sci.* **424** 213–21

Capítulo 8.

Complex Geometry Strain Sensors Based on
3D Printed Nanocomposites: Spring,
Three-Column Device and Footstep-Sensing
Platform

Capítulo 8. Complex Geometry Strain Sensors Based on 3D Printed Nanocomposites: Spring, Three-Column Device and Footstep-Sensing Platform

Nanomaterials **11** (2021) 1106

Alejandro Cortés¹, Xoan F. Sánchez-Romate¹, Alberto Jiménez-Suárez¹, Mónica Campo¹, Ali Esmaili², Claudio Sbarufatti², Alejandro Ureña¹ and Silvia G. Prolongo¹

¹ Materials Science and Engineering Area, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Universidad Rey Juan Carlos, C/Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid, Spain

² Department of Mechanical Engineering, Politecnico di Milano, 20156, Milan, Italy

Abstract

Electromechanical sensing devices, based on resins doped with carbon nanotubes, were developed by digital light processing (DLP) 3D printing technology in order to increase design freedom and identify new future and innovative applications. The analysis of electromechanical properties was carried out on specific sensors manufactured by DLP 3D printing technology with complex geometries: a spring, a three-column device and a footstep-sensing platform based on the three-column device. All of them show a great sensitivity of the measured electrical resistance to the applied load and high cyclic reproducibility, demonstrating their versatility and applicability to be implemented in numerous items in our daily lives or in industrial devices. Different types of carbon nanotubes—single-walled, double-walled and multi-walled CNTs (SWCNTs, DWCNTs, MWCNTs)—were used to evaluate the effect of their morphology on electrical and electromechanical performance. SWCNT- and DWCNT-doped nanocomposites presented a higher T_g compared with MWCNT-doped nanocomposites due to a lower UV light shielding effect. This phenomenon also justifies the decrease of nanocomposite T_g with the increase of CNT content in every case. The electromechanical analysis reveals that SWCNT- and DWCNT-doped nanocomposites show a higher electromechanical performance than nanocomposites doped with MWCNTs, with a slight increment of strain sensitivity in tensile conditions, but also a significant strain sensitivity gain at bending conditions.

Keywords

Multifunctional composites; smart materials; sensing; 3D printing; carbon nanotubes

8.1. Introduction

Structural health monitoring (SHM) refers to a set of technologies that allow one to detect, locate and quantify strain or damage appearance in a monitored structure [1]. There are several different techniques classified as active or passive methods depending on the requirement of an external stimulus. One of the most promising technologies is the use of self-sensing materials since the material itself is capable of acting as a sensor, which enables strain or damage detection throughout the whole material [2]. Self-sensing materials are commonly based on an insulating matrix doped with electrically conductive fillers. The changes on the load state of the material induce changes in the filler morphology and in the electrically conductive network as well. Thus, it is possible to detect these changes through a continuous measurement of the electrical resistance of the composite [3]. In this regard, carbon-nanoparticle-doped composites are widely studied for SHM purposes due to their excellent mechanical, electrical, thermal and piezoresistive properties [4]. In fact, there are several research studies about this topic with carbon nanofibers [5], carbon black [6], graphene nanoplatelets [7] and carbon nanotubes (CNTs) [8], among others.

More specifically, CNTs allow for increasing the electrical conductivity of the nanocomposite by several orders of magnitude by adding low filler contents (below 1 wt. %) [9]. There are different kinds of CNTs depending on their morphology, which are commonly classified as single-walled (SWCNTs), double-walled (DWCNTs) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) [10]. CNTs' morphology could influence the electromechanical behavior of nanocomposites since they present different aspect ratios, which directly affect the electrically conductive networks created by CNTs, so the conductive mechanism may vary [11]. In this context, the tunneling conductive mechanism presents better strain-sensing properties than the intrinsic or contact conductive mechanism between adjacent CNTs. Thus, it is important to obtain a well-dispersed material with low nanofiller content, i.e., near the percolation threshold region, the upper bound region, to reach maximum sensitivity. This is attributed to the

predominant effect of tunneling resistance in governing piezoresistivity near the percolation threshold region [11]. Moreover, the addition of CNT to polymers also allows for other interesting functionalities, such as their Joule's heating capability, which enables using them as anti-icing and de-icing systems [12,13], for self-healing [14–16] or for shape memory [17–19] purposes, among others.

On the other hand, 3D printing is receiving more and more attraction from the scientific community in the last few years due to the advantages it presents in comparison with traditional manufacturing techniques. The main advantages are the ability to manufacture unique pieces or limited batches at low cost, as well as allowing for the manufacture of pieces of great geometric complexity [20]. However, there are still important technological limitations with the 3D printing of nanocomposites with enhanced properties, such as electrical and thermal conductivity and self-heating, self-healing or self-sensing capabilities, among others. One of the main challenges is the UV light shielding effect caused by CNTs. CNTs are black, so they absorb part of the UV curing radiation. In fact, the increment of CNT percentage added and their dispersion degree on the mixture implies that less UV radiation is received by the photoinitiator, thus leading to a lower curing degree of the final nanocomposite [21–23].

In this paper, different complex geometry devices have been evaluated by applying different load requests to confirm their high self-sensing capabilities and therefore their wide applicability. The complex geometry sensors studied are a spring and a three-column device, while a footstep platform has been developed by using the three-column devices to confirm their applicability as useful in daily uses. These sensing devices are based on nanocomposites doped with three different types of CNTs (SWCNTs, DWCNTs and MWCNTs) and manufactured by digital light processing (DLP) 3D printing technology. In this regard, the present paper is a follow-up of previous work conducted with MWCNT-doped nanocomposites [24] to study how the addition of different CNT types (DWCNT and SWCNT) affect electrical and electromechanical properties and the strong relation of these properties to the dispersion state of the nanoparticles into the matrix.

8.2. Materials and methods

8.2.1. Materials

The nanocomposite material used in this study is based on a commercial resin for stereolithography 3D printers doped with CNTs to provide electrically conductive pathways throughout the material.

The matrix, High Temp Resin supplied by Formlabs, is an acrylate-based resin designed for high temperature applications since it presents a heat deflection temperature using a 0.45 MPa load of 298 °C. Three different kinds of CNTs were added into the matrix in order to compare the effect of their morphology on the electrical and electromechanical properties of the printed nanocomposites: single wall carbon nanotubes with 3.96 wt. % OH content (SWCNTs), HDPlas single-wall/double wall carbon nanotubes (DWCNTs) from Cheaptubes and multi wall carbon nanotubes NC7000 (MWCNTs) from Nanocyl, whose main properties are shown in Table 8.1.

Table 8.1. Properties of CNTs.

CNT type	Supplier	Length (μm)	Diameter (nm)	Purity (wt. %)
SWCNTs	Cheaptubes	10–30	1–2	>98.5
DWCNTs	Cheaptubes	3–30	1–2	>99
MWCNTs	Nanocyl	1.5	9.5	90

8.2.2. DLP Printing of Nanocomposites

A complete scheme of the manufacturing process of the nanocomposite specimens is shown in Figure 8.1. First, CNTs are added into the resin and manually mixed prior to performing a calendering dispersion process (Figure 8.1a) with an Exakt 80E machine by Exakt Technologies. In this three-roll milling dispersion technique, a seven-step procedure was applied, reducing the gap distance between rolls during each step, according to a previous study [25].

After completing the calendering stage, the mixture is poured into the resin vat of the 3D printer. This 3D printer, B9Creator by B9Creations, is based on DLP technology; the bottom surface of its resin vat is exposed to the light source from a digital projector with the desired 2D geometry, curing the first layer of the 3D model. Then, the build platform is raised to allow the uncured resin to fill the gap between the previously cured layer

and the resin vat before curing the second layer. This process is repeated until the full part with the desired geometry is obtained (Figure 8.1b). The printing parameters used were 30 μm of layer thickness and 5.12 s of exposure time per layer. The exposure time was set to avoid sub- or overexposure, which could lead to geometrical distortions.



Figure 8.1. Manufacturing process of the nanocomposite specimens: (a) calendaring dispersion process, (b) DLP 3D printing process and (c) electrode placement on 3D printed specimens.

Specimens with different contents (0.050, 0.075 and 0.100 wt. %) of the three different CNT types (SWCNTs, DWCNTs and MWCNTs) were manufactured with different geometries, fulfilling the corresponding test standards: electrical conductivity (ASTM D257), tensile (ASTM D638) and three-point bending (ASTM D790) tests.

Once the test specimens are 3D printed, a UV post-curing treatment is performed for 30 min in a B9A-LCB-020 oven by B9Creations. Finally, copper wires are placed on the specimens as electrodes to perform the electromechanical tests, applying silver ink to reduce the electrical contact resistance between the electrodes and specimen. As shown in Figure 8.1c, in the case of tensile test specimens, the electrodes are placed all around the perimeter, while they are only placed on the tensile face for the three-point bending specimens.

8.2.3. Characterization

8.2.3.1. Electrical conductivity

DC volume conductivity tests were performed according to the ASTM D257 standard using a source-meter unit, Keithley 2410 From Keithley Instruments. The electrical conductivity was determined from the I-V slope, applying voltages from 0 to 50 V.

8.2.3.2. Electromechanical tests

The electromechanical behavior of the nanocomposite specimens was studied by performing tensile and three-point bending tests according to the ASTM D638 and D790 standards, respectively, in a Zwick Z100 universal test machine. In this regard, tensile tests were conducted at a 5 mm/min rate, while bending tests were carried out in two stages: the first at 1 mm/min up to 0.7 % strain in order to obtain the flexural modulus and the second at 10 mm/min up to specimen failure in order to determine the flexural strength. Electrical characterization was conducted simultaneously with the mechanical tests by monitoring the specimens' electrical resistance changes between two copper wire electrodes (see Figure 8.1c) using an Agilent 33410A instrument. The strain sensitivity was calculated at low strain levels, up to 0.01 mm/mm, and was obtained by dividing the normalized electrical resistance by the applied strain, as shown in Equation (8.1):

$$\text{Strain sensitivity} = \frac{\Delta R/R_0}{\varepsilon} \quad (8.1)$$

where R_0 is the initial electrical resistance, ε is the strain in the sample and ΔR is the instantaneous electrical resistance increment with respect to the initial electrical resistance.

8.2.3.3. Analysis of CNT dispersion

Droplets of uncured CNT/resin dispersions were analyzed with a Leica optical microscope in transmitted light mode (TOM) equipped with a Nikon 990 camera in order to study the state of the nanoparticle dispersion. The area occupied by CNTs and the individual agglomerate size distribution were measured by digital image analysis to evaluate quantitatively the dispersion degree of each sample. These parameters allow us to understand how the dispersion state affects the curing process of the material and, furthermore, the electrical and electromechanical properties.

8.2.3.4. Differential Scanning Calorimetry

Differential scanning calorimetry (DSC) tests were carried out with a Mettler Toledo 882e instrument, with non-isothermal DSC test conditions, from 0 to 300 °C at a rate of 10 °C/min in order to measure the glass transition temperature (T_g) of the final cured specimens.

8.3. Results and Discussion

8.3.1. Electrical conductivity

Electrical conductivity values of nanocomposites doped with different CNT types —SWCNTs, DWCNTs and MWCNTs— are summarized in Figure 8.2. Here, several interesting factors can be observed. The electrical percolation threshold is different as a function of CNT geometry: below 0.050, around 0.050 and 0.075 wt. for nanocomposites doped with DWCNT, MWCNT and SWCNT, respectively. In addition, the final electrical conductivity of the nanocomposites at a higher CNT content where the electrical network is saturated is lower for the nanocomposites doped with SWCNTs.

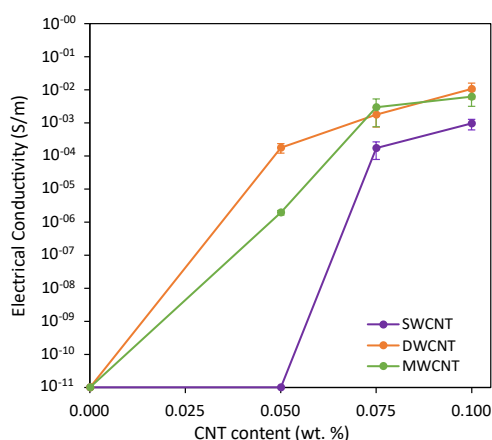


Figure 8.2. Electrical conductivity as a function of the type and content of CNTs.

This is directly related to the dispersion state of the material, the study of which will be developed in the next sections. As a summary, the electrical percolation threshold strongly depends on the dispersion state and the aspect ratio, which is inversely proportional to the percolation threshold [11], the aspect ratio of the different CNTs being 13000 for SWCNTs, 11000 for DWCNTs and 150 for MWCNTs. Therefore, the highest percolation threshold of the nanocomposite doped with SWCNTs is explained by the lowest dispersion degree, with large CNT aggregates. This means that they tend to form clusters of very entangled nanotubes. This entanglement leads to a reduction of effective aspect ratio due to a higher CNT waviness, as observed in previous studies [26,27]. This negatively affects the percolation threshold and the electrical conductivity, as there are not effective conductive pathways inside the material.

This means that the dispersion quality significantly affects the final properties. In this case, the poorer dispersion of SWCNTs induces a higher percolation threshold and a lower electrical conductivity of nanocomposites.

8.3.2. Structural Health Monitoring

First, Figures 8.3a and 8.3b show some examples of the electromechanical tests under tensile and three-point bending load conditions, respectively. Here, a gradual increase in the normalized electrical resistance with the applied strain on 3D printed specimens caused by the increase of the interparticle distance between adjacent CNTs can be observed. It is reflected in an increase of the electrical resistance associated with this effect, also known as tunneling resistance [28]. The sudden increase of the normalized resistance at the end of the test corresponds to the final failure of the sample.

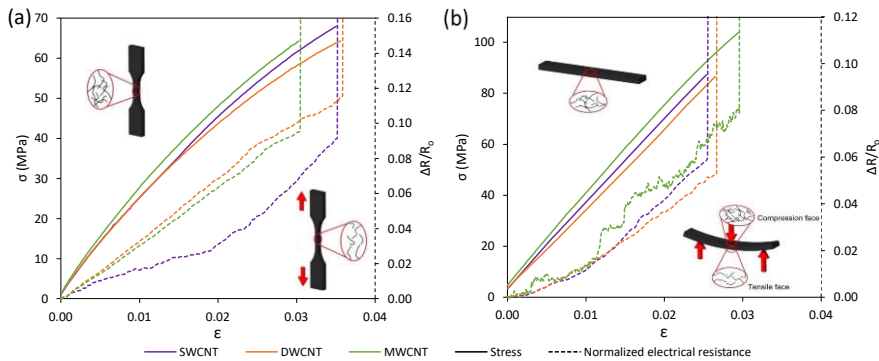


Figure 8.3. Examples of electromechanical tests for specimens doped with 0.1 wt. % CNTs in tensile (a) and three-point bending (b) load conditions.

On the other hand, Figures 8.4a and 8.4b summarize the values of the strain sensitivity for the tensile and three-point bending tests, respectively. It can be observed that the bending load gives significantly lower sensitivities with regard to tensile tests. This is explained by the combined effect of both tensile and compressive subjected faces in the case of the specimens subjected to a bending load. Here, the effect of compressive areas induces a decrease in the variation of electrical resistance due to applied strain, inducing a lower sensitivity when compared with tensile tests, where all the specimens are subjected to tensile strain [27,28]. Furthermore, a decreasing trend in the strain sensitivity can be observed when increasing the CNT content in every case.

This is justified because near the percolation threshold, the tunneling effect is the most prevalent mechanism, as there is a high interparticle distance between nanofillers [27,28]. For this reason, every sample exhibits the highest sensitive response at these contents (here, it can be observed that MWCNT samples at 0.050 wt. % do not have high enough electrical conductivity to be monitored with the Agilent 33410A equipment). However, when increasing the content of the nanofiller, there are other mechanisms, such as contact between adjacent nanoparticles or even the intrinsic resistance, that can play a very dominant role in the electrical properties of the nanocomposite. The electrical resistance associated with the last phenomenon remains constant with applied strain, explaining the lower electrical sensitivities [29]. In this regard, the dispersion state plays a crucial role. Therefore, a better dispersed nanocomposite around the percolation threshold shows a prevalence of tunneling electrically conductive mechanisms among the CNTs leading to a higher sensitivity, whereas the electrical properties of a poorly dispersed nanocomposite are dominated by contact and intrinsic electrical resistances between CNTs inside the clusters, resulting in less sensitivity.

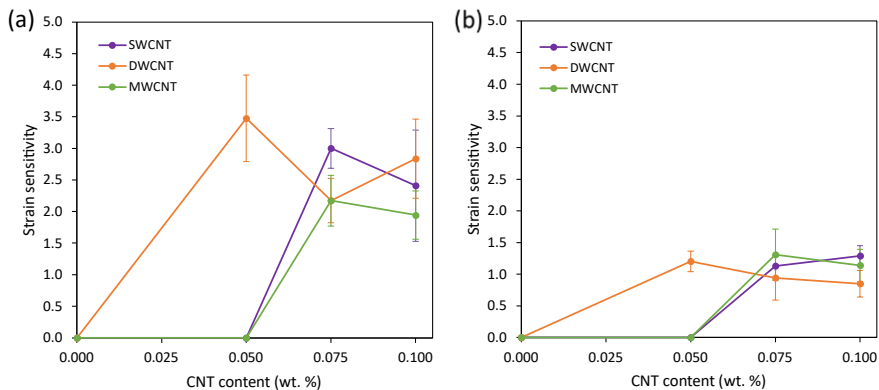


Figure 8.4. Strain sensitivity as a function of CNT content under tensile (a) and bending (b) load conditions.

8.3.3. Sensitivity of different complex geometry sensors

An analysis of the electromechanical properties in complex elements manufactured by DLP technology is shown in the graphs of Figure 8.5. The main objective is to evaluate the applicability of these printed sensing materials for any device, tool, structure or item. Here, the most favorable condition regarding the electrical conductivity and strain sensitivity has

been selected. In this regard, all the elements are made from resin doped with 0.100 wt. % DWCNTs. In addition, different types of loads are applied to analyze the performance and reproducibility of these sensing materials.

The electrical response under cycling loading of a three-column device (Figure 8.5a) and a spring (Figure 8.5b) is explored. In these examples, the 3D printed devices were subjected to compression loads, so a decrease of the electrical resistance is observed due to the reduction of the tunneling distance between adjacent nanoparticles. In addition, it can be observed that the electromechanical behavior is repeatable, reaching similar peak and valley values of the normalized electrical resistance in each cycle. The slight variations can be explained by the possible buckling of the structure at high load levels.

Furthermore, the sensitivity to load detection was investigated by a proof-of-concept under manual deformation. On the one hand, a footstep-sensing platform (Figure 8.5c) was developed to confirm the high applicability of these sensors in many daily uses. In this context, three three-column devices were placed below a metal platform and the sensitivity under different footstep configurations was analyzed. A total agreement between the variation of the electrical resistance of each sensor with the footstep performance was observed. For example, sensors 2 and 3 showed a drastic decrease of the electrical resistance when subjected to heel pressure, whereas sensor 1 was not affected. The different sensitivities among sensors depended on the applied force by the feet. In this regard, when comparing the initial and final situations, it can be concluded that the sensors were not damaged as they reached the same initial values.

Similarly, the spring configuration was tested with manual compression in order to prove its sensitivity (Figure 8.5d). It was observed that a drastic decrease of the electrical resistance was recorded when subjected to manual compression.

Therefore, the potential and applicability of the proposed materials as a pressure sensor have been proved. In this regard, the DLP technique could be a promising solution for the easy manufacturing of more complex devices, such as those shown in this section.

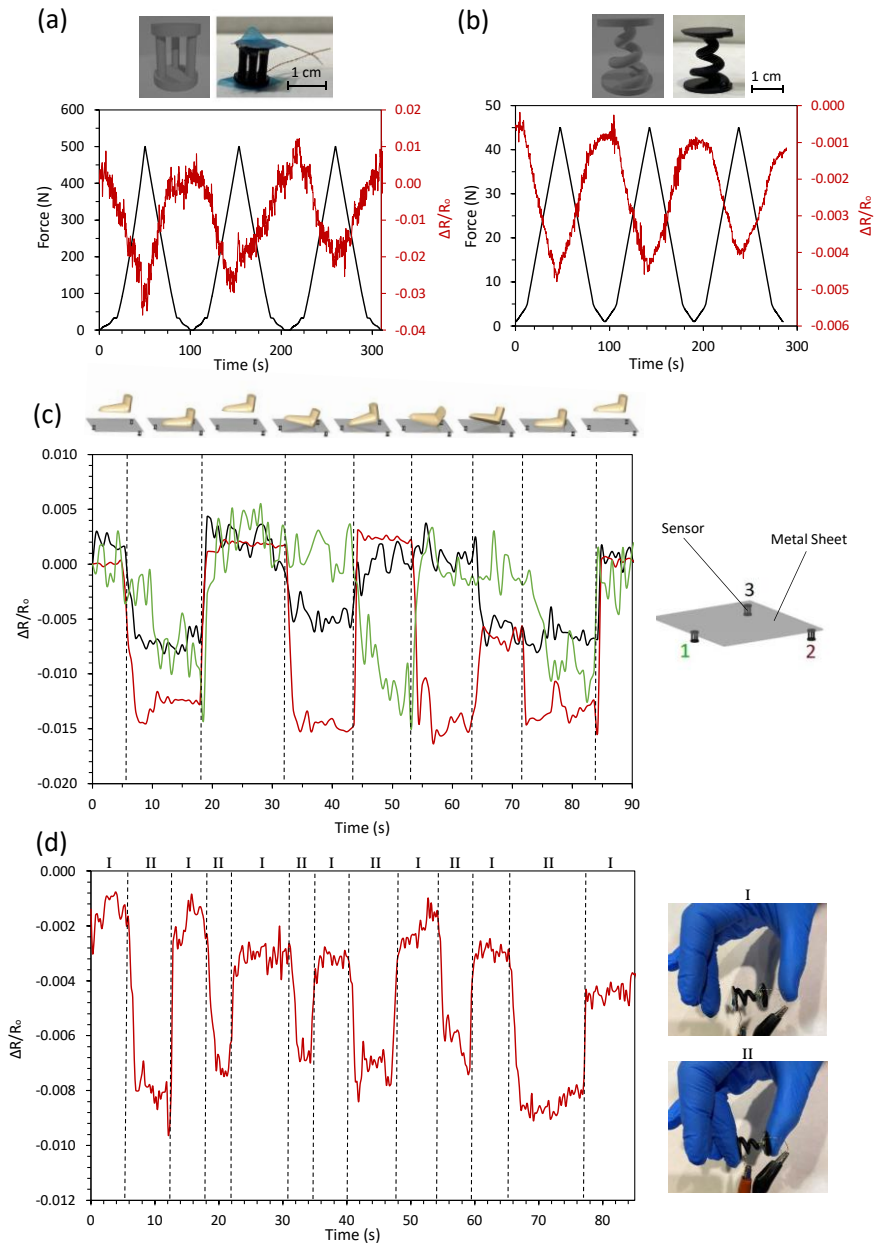


Figure 8.5. Self-sensing printed complex devices: (a) cycling compression load of the three-column device, (b) cycling compression load of the spring, (c) footstep platform and (d) manual compression of spring device.

8.3.4. Morphology and properties of nanocomposites

All results previously shown confirm that the dispersion degree of CNTs in the nanocomposites significantly affects their electrical behavior and strain sensitivity. For this reason, a deep study of CNT dispersion state was carried out to optimize an experimental procedure to quantify the nanocomposite dispersion and morphology by digital image analysis of optical microscopy in transmitted light mode (TOM).

Figure 8.6 shows the results obtained by image analysis of optical microscopies for the non-cured dispersions. First, in the micrographs of Figure 8.6a, it can be observed that the dispersion homogeneity is generally greater for the MWCNTs, followed by DWCNTs and SWCNTs, for each CNT content. This statement can be confirmed by image analysis, the results of which are summarized in Figure 8.6b, where the percentage of area occupied by nanotubes is shown, and Figure 8.6c, which collects the histograms of CNT aggregate size. In Figure 6b, it can be clearly observed that the area occupied by CNTs is much higher in the case of MWCNTs, followed by DWCNTs and SWCNTs. This behavior is explained by the fact that the CNT aggregate size is the lowest in the case of MWCNTs and the highest for SWCNTs, following the opposite trend. As expected, the formation of larger CNT aggregates induces a lower dispersion quality, reducing the percentage of area occupied, as occurs with SWCNTs. In contrast, the high dispersion degree obtained for the mixtures containing MWCNTs is confirmed by measuring a lower number of aggregates with a large size, thus showing a higher area occupied by CNTs. In this regard, the quality of the different studied dispersions is explained, considering the geometry of the individual CNTs. Other authors [26,30] have previously confirmed that SWCNTs and DWCNTs possess higher specific surface area (SSA) and larger aspect ratios compared to MWCNTs, inducing a higher tendency to aggregate. In this regard, the samples doped with CNTs with higher SSA and larger aspect ratios (around 10000 for SWCNTs and DWCNTs) present poorer dispersions with larger CNT aggregates compared with the MWCNT doped ones, which present an aspect ratio of around 150.

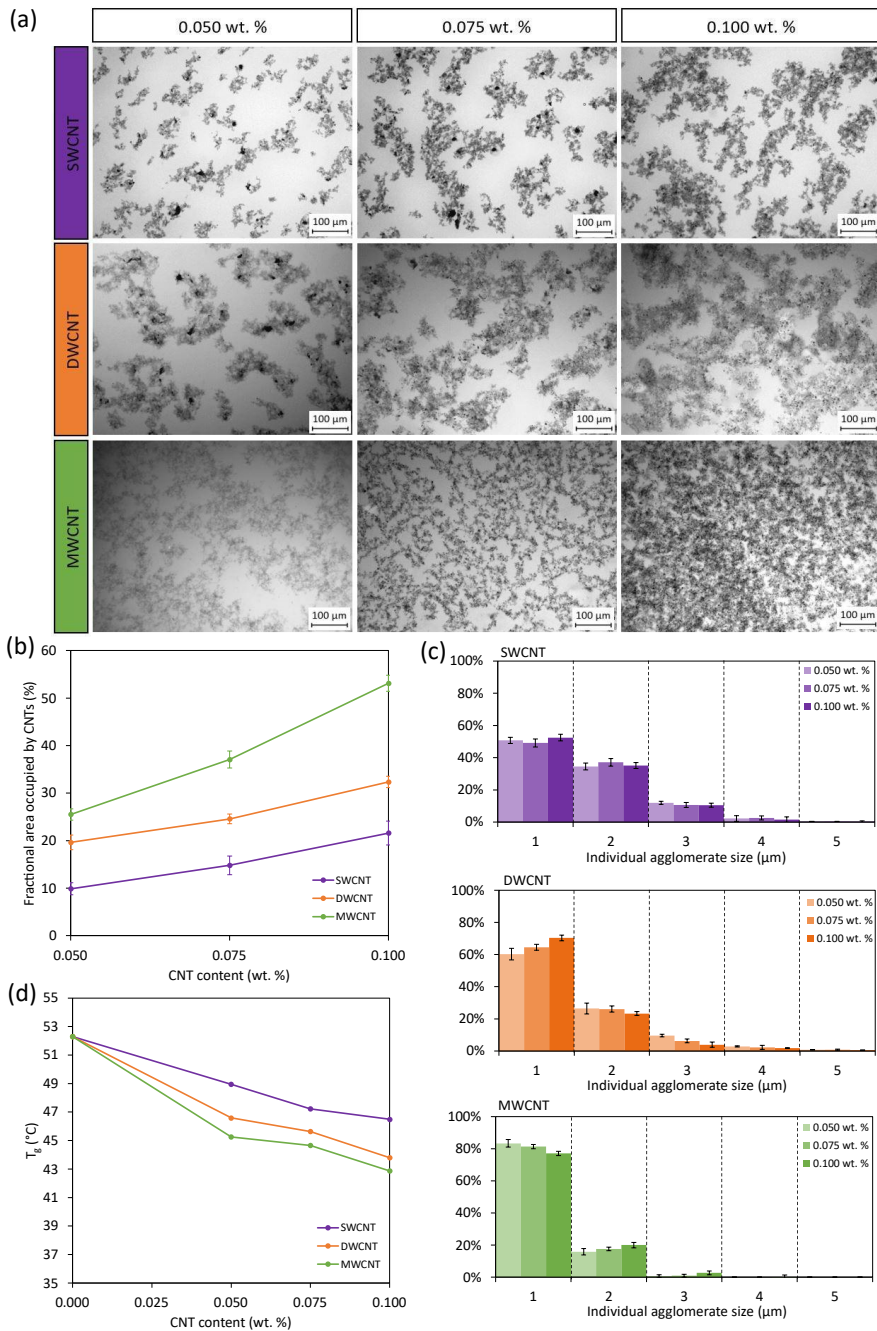


Figure 8.6. Dispersion degree and properties of printed nanocomposites: (a) TOM micrographs, (b) fractional area occupied by CNTs, (c) aggregate size distribution and (d) T_g of the nanocomposites.

The poor dispersions obtained for the samples doped with SWCNTs and DWCNTs are enhanced when increasing CNT content by decreasing the aggregate size. This can be explained by the effectiveness of three-roll milling method. It is widely known that, for the calendering process, a higher viscosity of the mixture allows for obtaining a better dispersion since the shear forces applied to the CNT aggregates are more effective [31,32]. On the other hand, in the case of MWCNT mixtures, which are already well dispersed even for the lowest content, an increase in the CNT content slightly increases the aggregate size [24].

Moreover, the dispersion state plays a crucial role in the final properties of the nanocomposites, especially for photocurable formulations. In this context, the area occupied by CNTs has a prevalent effect on the curing degree of the material. As mentioned before, CNTs are black-colored, so they absorb part of the UV radiation from the light source. This hinders photoinitiator UV absorption, leading to a lower curing degree. For this reason, the T_g of thermosetting resins decreases when increasing CNT content (Figure 8.6d), which is directly related to the increase in the area occupied by CNTs (Figure 8.6b). In addition, when comparing the different CNT types, the mixtures with the lowest degree of dispersion (SWCNT) also present the highest T_g values followed by the DWCNT and MWCNT ones, respectively, due to the same reason previously mentioned.

Figure 8.7 confirms that there is a direct correlation between the T_g values of nanocomposites and the fractional area occupied by CNTs. The samples with a higher dispersion degree, measured by a higher percentage of area occupied by CNTs, present lower T_g values due to the hindering of the photocuring reaction. Therefore, this confirms that the CNTs' geometry has an important influence on their dispersion, and this significantly affects the crosslinking degree for photocured resins. In this context, it is confirmed that the analysis of the CNT dispersion is essential in these systems to explain the final properties of nanocomposites. In this work, an easy experimental procedure, based on an image analysis of TOM micrographs, has been optimized to determine quantitatively the quality of CNT dispersions.

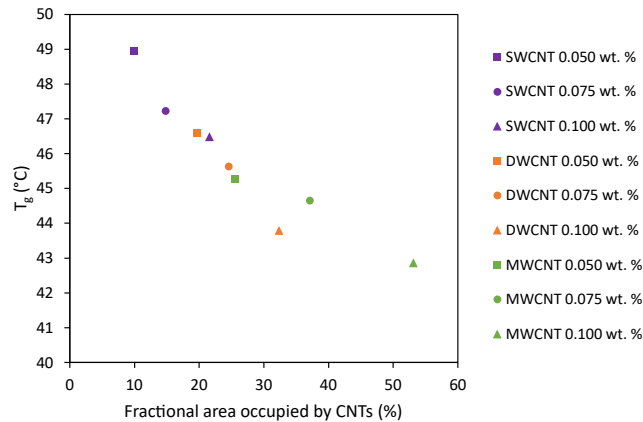


Figure 8.7. T_g as a function of fractional area occupied by CNTs.

8.4. Conclusions

The self-sensing capabilities of nanocomposites obtained by digital light processing 3D printing technology using different types of CNTs were deeply studied. The strain-sensing tests revealed that the strain sensitivity is slightly higher for SWCNT and DWCNT doped nanocomposites than MWCNT doped ones, which depends on the dispersion state of the nanoparticles into the matrix and the number of effective electrical pathways that are created. In this regard, the strain sensitivity decreases when increasing the CNT content. Near the percolation threshold, the prevalence of a tunneling conductive mechanism over contact and intrinsic conductive mechanisms induces a higher strain sensitivity. Furthermore, the lower strain sensitivity showed by the specimens subjected to three-point bending load conditions compared with those tested in tensile conditions is explained by the effect of compressive areas, which induces a decrease of the variation of electrical resistance due to applied strain. Therefore, the role of nanofiller geometry and dispersion state on the electromechanical properties of DLP 3D printed nanocomposites has been determined.

The analysis of the electromechanical properties in more complex geometry parts also shows a great correspondence of electrical resistance to applied load, which demonstrates the versatility of DLP 3D printing technology for self-sensing devices.

It has also been confirmed that the analysis of CNT dispersion quality is essential to explain the behavior of printed nanocomposites since the

dispersion degree, and thus the area occupied by CNTs, strongly affects the crosslinking degree of photopolymerized resin due to the UV absorption by graphitic nanofillers. In particular, the dispersion state of DWCNTs and SWCNTs is much more heterogeneous than in the case of MWCNTs, due to the higher aspect ratio of DWCNTs and SWCNTs compared with MWCNTs. In this regard, the better the dispersion, the higher the area occupied by CNTs, and thus, the lower the T_g .

8.5. Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the Ministerio de Ciencia e Innovación of Spain Government (Project PID2019-106703RB-I00) and Comunidad de Madrid Government (Project ADITIMAT-CM S2018/NMT-4411).

8.6. References

- [1] Giurgiutiu V 2015 Structural health monitoring (SHM) of aerospace composites *Polymer Composites in the Aerospace Industry vol 16* (Elsevier) pp 449–507
- [2] Chung D D L 2012 Carbon materials for structural self-sensing, electromagnetic shielding and thermal interfacing *Carbon* **50** 3342–53
- [3] Han S, Meng Q, Xing K, Araby S, Yu Y, Mouritz A and Ma J 2020 Epoxy/graphene film for lifecycle self-sensing and multifunctional applications *Compos. Sci. Technol.* **198** 108312
- [4] Llobet E 2020 *Carbon nanomaterials* (Elsevier)
- [5] Wang Y, Wang Y, Wan B, Han B, Cai G and Li Z 2018 Properties and mechanisms of self-sensing carbon nanofibers/epoxy composites for structural health monitoring *Compos. Struct.* **200** 669–78
- [6] Dong W, Li W, Wang K, Guo Y, Sheng D and Shah S P 2020 Piezoresistivity enhancement of functional carbon black filled cement-based sensor using polypropylene fibre *Powder Technol.* **373** 184–94
- [7] Sánchez M, Moriche R, Sánchez-Romate X F, Prolongo S G, Rams J and Ureña A 2019 Effect of graphene nanoplatelets thickness on

- strain sensitivity of nanocomposites: A deeper theoretical to experimental analysis *Compos. Sci. Technol.* **181** 107697
- [8] Sánchez-Romate X F, Moriche R, Jiménez-Suárez A, Sánchez M, Prolongo S G, Güemes A and Ureña A 2017 Highly sensitive strain gauges with carbon nanotubes: From bulk nanocomposites to multifunctional coatings for damage sensing *Appl. Surf. Sci.* **424** 213–21
 - [9] Mostaani F, Moghbeli M R and Karimian H 2018 Electrical conductivity, aging behavior, and electromagnetic interference (EMI) shielding properties of polyaniline/MWCNT nanocomposites *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **31** 1–23
 - [10] Soni S K, Thomas B and Kar V R 2020 A Comprehensive Review on CNTs and CNT-Reinforced Composites: Syntheses, Characteristics and Applications *Mater. Today Commun.* **25** 101546
 - [11] Li B J, Ma P C, Chow W S, To C K, Tang B Z and Kim J 2007 Correlations between Percolation Threshold, Dispersion State, and Aspect Ratio of Carbon Nanotubes *Adv. Funct. Mater.* **17** 3207–15
 - [12] Yao X, Hawkins S C and Falzon B G 2018 An advanced anti-icing/de-icing system utilizing highly aligned carbon nanotube webs *Carbon* **136** 130–8
 - [13] Hong J, Jung J H, Yong S, Kim Y, Park J, Lee S J and Choi J 2020 Radio-frequency transparent carbon nanotube electrothermal film for radome de-icing application *J. Mater. Res. Technol.* **9** 10854–62
 - [14] Ghosh T and Karak N 2019 Multi-walled carbon nanotubes reinforced interpenetrating polymer network with ultrafast self-healing and anti-icing attributes *J. Colloid Interface Sci.* **540** 247–57
 - [15] Jiménez-Suárez A, Martín-González J, Sánchez-Romate X F and Prolongo S G 2020 Carbon nanotubes to enable autonomous and volumetric self-heating in epoxy/polycaprolactone blends *Compos. Sci. Technol.* **199** 108321

- [16] Wang H, Yang Y, Zhang M, Wang Q, Xia K, Yin Z, Wei Y, Ji Y and Zhang Y 2020 Electricity-Triggered Self-Healing of Conductive and Thermostable Vitrimer Enabled by Paving Aligned Carbon Nanotubes *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 14315–22
- [17] Li M Q, Wu J M, Song F, Li D D, Wang X L, Chen L and Wang Y Z 2019 Flexible and electro-induced shape memory Poly(Lactic Acid)-based material constructed by inserting a main-chain liquid crystalline and selective localization of carbon nanotubes *Compos. Sci. Technol.* **173** 1–6
- [18] Raja M, Ryu S H and Shanmugharaj A M 2014 Influence of surface modified multiwalled carbon nanotubes on the mechanical and electroactive shape memory properties of polyurethane (PU)/poly(vinylidene difluoride) (PVDF) composites *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **450** 59–66
- [19] Li Z, Qi X, Xu L, Lu H, Wang W, Jin X, MD Z I, Zhu Y, Fu Y, Ni Q-Q and Dong Y 2020 A Self-Repairing, Large Linear Working Range Shape Memory Carbon Nanotubes/Ethylene Vinyl Acetate Fiber Strain Sensor for Human Movement Monitoring *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 42179–42192
- [20] Singh R, Singh S 2017 Additive Manufacturing: An Overview *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* (Elsevier) pp 1–12
- [21] Gonzalez G, Chiappone A, Roppolo I, Fantino E, Bertana V, Perrucci F, Scaltrito L, Pirri F and Sangermano M 2017 Development of 3D printable formulations containing CNT with enhanced electrical properties *Polymer* **109** 246–53
- [22] Mu Q, Wang L, Dunn C K, Kuang X, Duan F, Zhang Z, Qi J H and Wang T 2017 Digital light processing 3D printing of conductive complex structures *Addit. Manuf.* **18** 74–83
- [23] Sandoval J H and Wicker R B 2006 Functionalizing stereolithography resins : effects of dispersed multi-walled carbon nanotubes on physical properties *Rapid Prototyp. J.* **12** 292–303
- [24] Cortés A, Sánchez-Romate X F, Jiménez-Suárez A, Campo M, Ureña A and Prolongo S G 2020 Mechanical and strain-sensing

- capabilities of carbon nanotube reinforced composites by digital light processing 3D printing technology *Polymers* **12** 975
- [25] Jiménez-Suárez A, Campo M, Sánchez M, Romón C and Ureña A 2012 Dispersion of carbon nanofibres in a low viscosity resin by calendering process to manufacture multiscale composites by VARIM *Compos. Part B* **43** 3104–13
 - [26] Sánchez-Romate X F, Jiménez-Suárez A, Sánchez M, Güemes A and Ureña A 2016 Novel approach to percolation threshold on electrical conductivity of carbon nanotube reinforced nanocomposites *RSC Adv.* **6** 43418–28
 - [27] Esmaeili A, Sbarufatti C, Ma D, Manes A, Jiménez-Suárez A, Ureña A, Dellasega D and Hamouda A M S 2020 Strain and crack growth sensing capability of SWCNT reinforced epoxy in tensile and mode I fracture tests *Compos. Sci. Technol.* **186** 107918
 - [28] Esmaeili A, Sbarufatti C, Jiménez-Suárez A, Ureña A and Hamouda A M 2020 Piezoresistive characterization of epoxy based nanocomposites loaded with SWCNTs-DWCNTs in tensile and fracture tests *Polym. Compos.* **41** 2598–609
 - [29] Sánchez-Romate X F, Artigas J, Jiménez-suárez A, Sánchez M, Güemes A and Ureña A 2019 Critical parameters of carbon nanotube reinforced composites for structural health monitoring applications: Empirical results versus theoretical predictions *Compos. Sci. Technol.* **171** 44–53
 - [30] Gojny F H, Wichmann M H G, Fiedler B and Schulte K 2005 Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites - A comparative study *Compos. Sci. Technol.* **65** 2300–13
 - [31] Fan Z and Advani S G 2007 Rheology of multiwall carbon nanotube suspensions *J. Rheol.* **51** 585–604
 - [32] Battisti A, Skordos A A and Partridge I K 2009 Monitoring dispersion of carbon nanotubes in a thermosetting polyester resin *Compos. Sci. Technol.* **69** 1516–20

Capítulo 9.

4D-Printed Resins and Nanocomposites
Thermally Stimulated by Conventional
Heating and IR-Radiation

Capítulo 9. 4D-Printed Resins and Nanocomposites Thermally Stimulated by Conventional Heating and IR-Radiation

A. Cortés¹, J. L. Aguilar¹, A. Cosola², Xoan F. Sanchez-Romate¹, A. Jiménez-Suárez¹, M. Sangermano², M. Campo¹, S. G. Prolongo¹

¹ Materials Science and Engineering Area, University Rey Juan Carlos, C/Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid, Spain

² Department of Applied Science and Technology, Politecnico di Torino, Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Turin, Italy

Abstract

The Shape Memory (SM) capabilities of nanocomposites based on two photocurable acrylated/methacrylated resins, doped with carbon nanotubes (CNTs) and manufactured by Digital Light Processing (DLP) 3D printing, were investigated. The mechanical properties and glass transition temperature (T_g) can be tailored in a broad range by varying the weight ratio of the two resins (T_g ranging from 15 to 190 °C; Young modulus from 1.5 to 2500 MPa). Shape fixity (S_F) and recovery (S_R) ratios are strongly influenced by the temperature, being significantly higher at temperatures close to the T_g . The results confirm that the S_F strongly depends on the stiffness of chain segments between crosslinking points, whereas the S_R mainly depends on the cross-link density of the network. CNT addition barely affects the S_F and S_R in the conventional oven, whereas the recovery speed using IR heating is significantly increased for the doped nanocomposites due to their higher IR absorption.

Keywords

Shape memory; 4D; 3D printing; carbon nanotubes; IR radiation

9.1. Introduction

Additive manufacturing (AM) or 3D printing started around three decades ago [1]. It began as a new processing technology of rapid and customized prototyping to then become an interesting approach for manufacturing new products and structures, due to the high design freedom [2]. In the near future, this processing technology could supersede some traditional manufacturing techniques for a wide range of applications. Regarding

thermosetting resins, photocuring 3D printing is the most developed technology. Currently, there are different AM processes based on light-induced polymerization, from stereo-lithography (SLA), patented by Charles Hull in 1984 [3], to digital light processing (DLP), liquid crystal display (LCD), multi-jet printing (MJP), continuous liquid interface production (CLIP), two-photon polymerization (TPP) and the more recent holographic 3D printing [4,5]. On the other hand, new photopolymerizable systems are being explored in order to improve the mechanical performance of light-cured thermosets and broaden their application fields.

In this regard, the processing of 3D-printable shape memory materials (SMM), recently named as 4D printing [6–8] (where the fourth dimension is the time) is being explored. This technique allows the manufacturing of smart materials, whose programmed shape is finally deployed by an external stimulus. Over the past two decades, SMM based on metal alloys, ceramics, and polymers, were developed. Particularly, shape memory polymers (SMP) are smart polymers able to return from a deformed configuration (temporary shape) to their original state (permanent shape) when triggered by an external stimulus [9–11], such as temperature (thermo-responsive), water (pH-responsive, etc.), light (photo-responsive) and mechanical load (mechano-responsive) [12].

The most of SMPs are based on thermo-responsive systems. Here, the triggering, switching or transformation temperature (T_{trans}), which enables the recovery from the temporary to the permanent shape, is usually related to the glass transition temperature (T_g) of thermosetting polymers. First, the polymer is deformed at $T > T_{trans}$ to program the temporary shape. In this state, the chain segments between crosslinking points adapt to the external load by conformational rearrangements, storing the strain energy when cooling down the specimen, at $T < T_{trans}$, under fixed deformation. Thus, the permanent state is restored by reheating above the T_{trans} . Some of the last research published studies about these systems [13–15] are related to different strategies to tailor the network in order to control the T_{trans} , while keeping excellent mechanical properties, such as the desired stiffness in the glassy and rubbery states. It is worthy to note that the usual high stiffness of thermosets could restrict the design freedom of the temporary shape. One common strategy to reduce the rigidity is to modify the stoichiometry of reactive monomers [16]. Another

interesting approach is to combine hard and soft networks, in order to control the modulus at low and high temperatures [17]. On the other hand, the conventional thermal stimulus reduces the possible future applications because of the need for using complex external heating sources.

In order to expand the future applications of 4D-printed designs, in this paper, infrared heating is exploited to trigger a shape memory cycle [18,19] comparing it to a conventional heating process carried out in a conventional oven. Light is a cheap energy source, which can be remotely controlled and selectively located onto specific areas, without interfering with other parts of the structure [20]. The main advantage of using an IR lamp instead of a conventional oven lies in the possibility of performing the SM cycle *in situ*, since the IR lamp is a simpler and more portable equipment. In addition, it can be used for bigger structures regardless geometry and size. Furthermore, the addition of black graphitic nanofillers should enhance the efficiency of the infrared heating due to the higher absorption of IR radiation.

A new 4D-printable photocurable shape memory system is presented in this work, consisting of two methacrylated/acrylated resins, each one affecting significantly the thermo-mechanical properties of the thermosetting networks in terms of flexibility and stiffness. Accordingly, the final properties can be easily tailored by adjusting the composition of the photocurable system, merging the need for flexibility for the programming of the temporary shape and an acceptable stiffness to stabilize the shape. Therefore, the proposed system allows to tailor the thermomechanical behavior of printed resins and, thus, controlling their properties and SM performance. Moreover, CNTs are added to enhance both the SM efficiency by IR radiation and the mechanical properties of the 3D-printed specimens.

9.2. Materials and methods

9.2.1. Materials

Two different commercial resins supplied by Formlabs, both based on methacrylated oligomers and acrylated monomers, were mixed in different weight ratios. On the one side, the High Temp Resin (HT) presents a high Young Modulus (around 3.5 GPa) and a heat deflection temperature around 298 °C under a 0.45 MPa stress. On the other, Elastic Resin (ER)

presents a failure strain of 160 % and an ultimate tensile strength of 3.2 MPa, much lower than the 51.1 MPa of the HT resin. The different HT:ER ratios used in this study were 100:0, 80:20, 50:50, 20:80 and 100:0. NC7000 multi-wall CNTs (MWCNTs) supplied by Nanocyl present a length up to 1.5 μm , an average diameter of 9.5 nm with a 90 % carbon purity and high UV resistance. CNTs were added in amount of 0.1 wt. % since it is the limit of printability with the available equipment due to the UV shielding effect [21].

9.2.2. Manufacturing of 3D-printed specimens

Before carrying out the 3D printing of the nanocomposite specimens, a calendering process was performed to disperse the CNTs into the different HT:ER resin mixtures. The calendering process, which was previously optimized by A. Jimenez-Suarez et al. [22], consists of performing a seven-cycle process with an Exakt 80E equipment, with a progressive reduction of gap distance between rollers cycle after cycle while keeping the speed of the rollers constant.

Then, the resin mixture was poured into the vat of the Digital Light Processing (DLP) 3D printer (B9Creator by B9Creations). DLP consists of obtaining a three-dimensional object by curing, layer by layer, a photocurable formulation with the UV light emitted by a digital projector. The most relevant parameters of the printing process used in the present study are a layer thickness of 30 μm , an XY plane resolution around 30 μm and an exposure time per layer of 5.12 s, suitably set to avoid sub- or overcuring effects.

Finally, two post-curing stages were carried out for the 3D printed specimens: first, a UV-post-curing stage in a B9A-LCB-020 UV oven by B9Creations at room temperature for 30 min and, then, a thermal post-curing treatment in a conventional oven at 200 °C for 1 hour.

9.2.3. Characterization of mixtures and nanocomposites

9.2.3.1. Photorheological characterization

Real-time photorheological measurements were carried out using an Anton PAAR Modular Compact Rheometer (Physica MCR 302) in parallel-plate configuration (gap between the plates set to 0.2 mm) equipped with a UV-light source (Hamamatsu LC8 lamp, 4 mW/cm²) underneath the bottom plate. Oscillatory tests were performed within the

linear viscoelastic region (LVR) of the liquid formulation setting a strain amplitude of 10 % (according to preliminary amplitude sweep experiments) and keeping the sample under a constant angular frequency ($\omega = 10 \text{ rad/s}$). All the measurements were performed at room temperature (25 °C). The photopolymerization kinetic of the precursor formulations was evaluated by recording the evolution of the viscoelastic modulus of the material as a function of the irradiation time. The induction time (the time required to induce photo-crosslinking) and the gel point (transition point from the liquid resin to the solid thermosetting network, taken as the intersection between the storage modulus, G' , and loss modulus, G'' , curves) were also calculated, being this data useful for the optimization of the printing parameters (e.g. exposure time and layer thickness)[23,24].

9.2.3.2. Thermomechanical characterization

Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA) tests were carried out in single cantilever mode configuration at a load frequency of 1 Hz on $35.0 \times 12.0 \times 1.7 \text{ mm}^3$ specimens. The equipment used in this study is a Q800 supplied by TA Instruments. The temperature range was between -80 and 300 °C at 2 °C/min speed. Here, the storage modulus, E' , at 25 °C and the T_g were studied as a function of HT:ER ratio. Moreover, the cross-link density, ν_c , was obtained by the following expression:

$$\nu_c = \frac{E'_R}{3RT} \quad (9.1)$$

Here, E'_R is the storage modulus of the rubbery state at a temperature, T , being T equal to 30 K above the T_g measured as the maximum of $\tan \delta$ peak and R is the gas constant.

9.2.3.3. Mechanical characterization

Tensile tests were carried out for the CNT doped and undoped 3D printed specimens, manufactured with the different HT:ER ratios. The tests were conducted under ASTM D638 standard in a Zwick Z100 universal test machine at 5 mm/min rate. Moreover, the fracture surfaces were analyzed in a S-3400N Scanning Electron Microscope (SEM) from Hitachi.

9.2.3.4. Shape Memory capability characterization

The Shape Memory capability of the 3D printed specimens was widely studied. Here, a conventional oven, Carbolite Gero PN30, was used to heat the specimens for programming the temporary shape and recovering the initial one. Both the programming and the recovering stages were carried out at two different temperatures (T_{trans}); the T_g measured as the onset of storage modulus drop ($T_{g, E'}$) and measured as the maximum of $\tan \delta$ ($T_{g, \tan \delta}$), in order to study the effect of the temperature in the shape memory cycle.

To fix the temporary shape, the specimen was first placed into the oven for 30 minutes at T_{trans} before inserting them into an aluminum mold with the desired curvature. Then, the specimen remained inside the mold for 10 minutes before taking the mold out of the oven. Once the mold reached room temperature (around 25 °C), the specimen was removed from the mold, obtaining the temporary shape. Finally, the specimen was placed again into the oven for 30 minutes at T_{trans} for recovering the initial shape.

In this regard, several molds with different curvature angles and curvature radius were manufactured (Figure 9.1a) for evaluating the effect of the curvature angle on the ability of the specimens (60 x 5 x 2 mm³) to fix the temporary shape and recover the initial one. More specifically, four of these molds (45°, 90°, 135° and 180°) were designed to fix the temporary shape by subjecting the whole specimen to the same curvature. Moreover, the U-shape mold, 180° (U), was used for testing the SM capability of printed specimens at lower curvature radius. In this regard, the specific curvature angles and radius of the molds used for fixing the temporary shape are summarized in the Table 9.1.

The ability to fix the temporary shape (Shape Fixity ratio, S_F) and the ability of recovering the initial one (Shape Recovery ratio, S_R) are obtained from the expressions (9.2) and (9.3), respectively.

$$S_F(\%) = \left(1 - \frac{\theta_s - \theta_F}{\theta_s} \right) \cdot 100 \quad (9.2)$$

$$S_R(\%) = \frac{\theta_F - \theta_R}{\theta_F} \cdot 100 \quad (9.3)$$

Here, θ_s represents the angle of the mold used for fixing the temporary shape, θ_F the angle of the fixed shape after cooling down the specimen and θ_R the angle of the recovered shape, as shown in Figure 9.1b. All angles were measured by image analysis with ImageJ software.

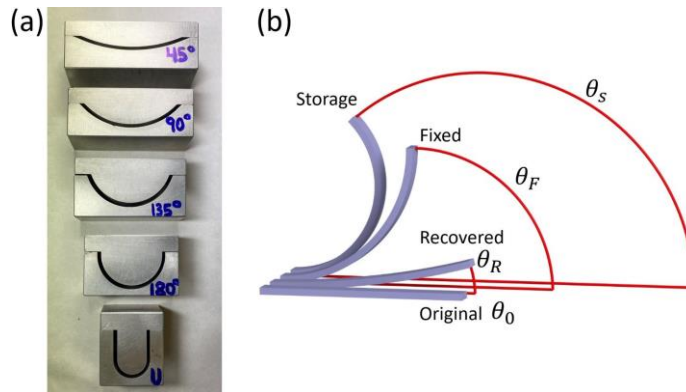


Figure 9.1. Molds with different curvature angles and radius for shape memory (a); Scheme of the different stages of SM with their respective angles: the original angle of the specimen (θ_0); the storage angle (θ_s) when the specimen is inside of the mold during the heating stage; the fixed angle (θ_F) when the specimen is cooled down and removed from the mold; and the recovered angle (θ_R) obtained after the recovering stage of the initial shape (b).

Table 9.1. Curvature angles and radius of the molds for fixing the temporary shape.

Total angle of the mold	Curvature radius, r , (mm)
45°	76
90°	38
135°	25
180°	19
180° (U)	9

Once the optimum temperature and maximum curvature angle was studied for each HT:ER ratio by conventional heating in the oven, the SM efficiencies, S_F and S_R , for the different manufactured samples were analyzed as a function of the external heating source: conventional oven and a 1000 W IR lamp, supplied by E.VILA Projects & Supplies. The heating of IR lamp was controlled by a temperature sensor, Sensoterm II from JP Selecta, in order to adjust the distance between sample and lamp. The temperature control over sample surface was ± 5 °C.

9.3. Results and discussion

9.3.1. 3D-printing of thermosetting resins and nanocomposites

Prior to 3D-Printing, the effect of CNTs onto the photopolymerization kinetic of the formulations was evaluated by means of real-time photorheology (Figure 9.2). All the undoped formulations, Figure 9.2a, showed high photoreactivity, that is, short irradiation time required to induce crosslinking, fast curing kinetics and a gel point achieved in few seconds (below 8 seconds). At a first sight, no great differences were observed among the formulations with different HT:ER ratio. However, when analyzing in detail, a slight increase in the gel time is observed when increasing the ER content (Figure 9.2c), which indicates a slightly lower reactivity of the ER resin with regard to the HT one. Moreover, the CNT addition to the formulations causes a delay in the onset of photo-crosslinking and in the achievement of the gel point, as well as slower curing kinetics, as confirmed by the lower slopes of the G' curves (Figure 9.2b). Here, the reduced photoreactivity of the doped formulations is due to the UV-light shielding effect of CNTs [25]. In this regard, a much higher increase in both the induction time and the gel time is observed for the doped formulations when increasing the ER content due to the hindering of the photocuring reaction because of the presence of CNTs, making more evident the less reactivity of the ER resin. Moreover, the addition of CNTs leads to an increase of the viscosity of the formulations, as confirmed by the higher G' values of the doped formulations before the onset of photo-crosslinking.

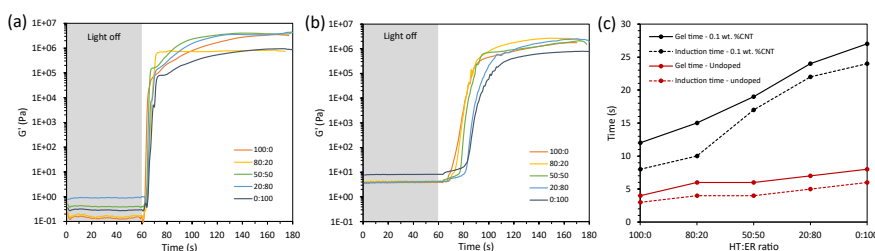


Figure 9.2. Potorheology tests of (a) the undoped formulations, (b) the 0.1 wt. % CNT doped formulations and (c) induction and gel time as a function of HT:ER ratio.

Furthermore, the thermomechanical properties of the 3D-printed thermosets and nanocomposites have been determined by DMTA (Figure 9.3). Here, the storage modulus, Figure 9.3a, and $\tan \delta$, Figure 9.3b,

are shown as a function of the temperature. These results evince that the crosslinked network structure of neat photopolymerized resins are very different. It is worthy to note that the thermosets obtained from ER resin presents a sharp fall of the storage modulus and a narrow and high $\tan \delta$ peak, suggesting a homogenous distribution of chain segment lengths in the network. On the other hand, the much lower and unsharpened drop of the storage modulus as a function of temperature and the broader $\tan \delta$ peak of the thermosets prepared from HT resin (from 60 °C to more than 270 °C) suggest a higher heterogeneity of the network, containing very different chain segment lengths between crosslinking points, Figure 9.3c shows the proposed schematic representation of HT:ER networks.

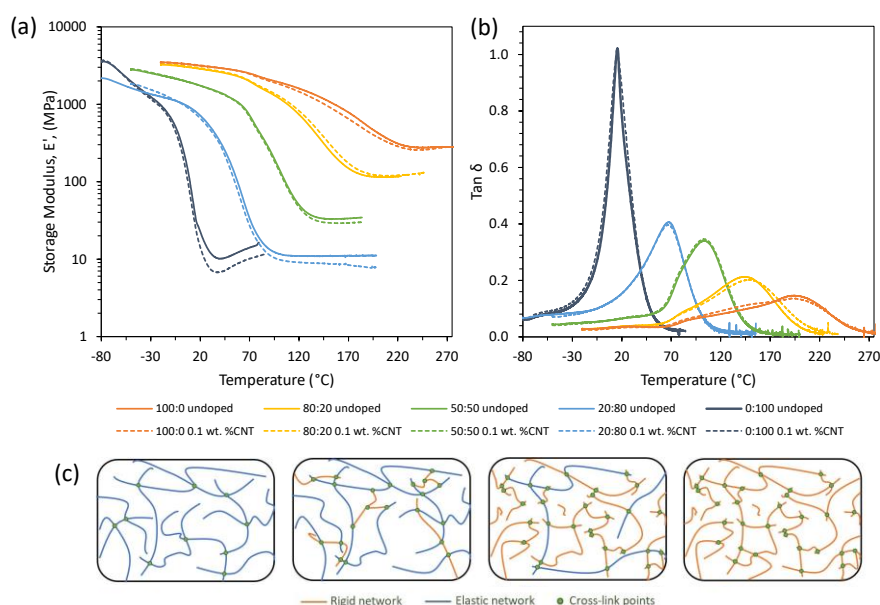


Figure 9.3. DMTA curves for the 4D resins and nanocomposites. Storage modulus as a function of temperature (a), $\tan \delta$ as a function of temperature (b) and schemes of the different HT:ER structures (c).

Furthermore, the main DMTA results are collected in Figure 9.4. Photopolymerized thermosets from pure HT resin presents a high E' at 25 °C, above 3.00 GPa, and a high $T_{g, \tan \delta}$, close to 200 °C, due to its high crosslinking degree and rigid segment chains, while thermosets prepared from pure ER resin are much more flexible, with an E' at 25 °C of around 0.02 GPa and a low $T_{g, \tan \delta}$, around 15 °C. In this regard, the 3D printed specimens show intermediate behaviours as a function of HT:ER ratio. The

storage modulus (Figure 9.4a) and glass transition temperature (Figure 9.4b) proportionally decrease with the increase in ER content. Here, the T_g of 3D-printed specimens was calculated both as the onset of the storage modulus drop ($T_{g, E'}$) and as the temperature corresponding to the maximum of $\tan \delta$ curve ($T_{g, \tan \delta}$). These values are closer when increasing the ER content due to the higher homogeneity of the resulting thermosetting network. Furthermore, the high difference of the cross-link density as a function of HT:ER (Figure 9.4c) composition of the networks has an important influence on their SM preformance, which will be addressed in further sections of this work.

In any case, DMTA results confirm that the thermomechanical properties of the 3D-printed nanocomposites are quite similar to the one of the undoped specimens. No significative differences are observed by CNT addition. This means that the designed 3D printing DLP method together with the UV- and thermal-post-curing treatments allows manufacturing integrated and cohesive three-dimensional structures with similar curing degree to the undoped specimens. This conclusion is especially interesting for printed nanocomposites doped with CNTs since they are susceptible of shielding UV radiation, leading to lower curing degrees and thus lower mechanical properties [21,25,26], so the thermal post-curing treatment leads to an enhancement of these properties.

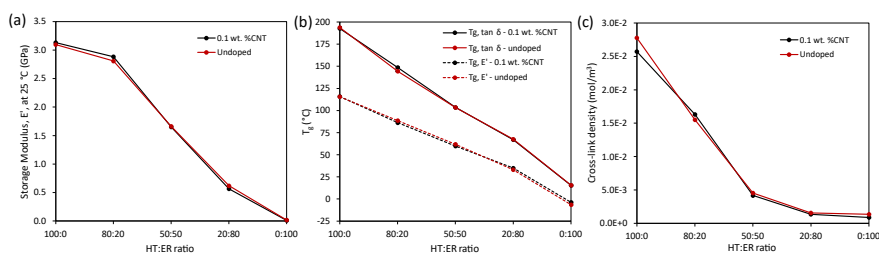


Figure 9.4. DMTA results: Storage modulus at room temperature as a function of HT:ER ratio (a), glass transition temperature, measured by maximum $\tan \delta$ peak and fall of storage modulus (b) and cross-link density of the network, calculated by expression (9.1) (c).

In addition, the mechanical behavior of the 3D-printed resins and nanocomposites was determined by tensile tests (Figure 9.S1), which showed even a higher stiffness (15 - 25 % higher) and tensile strength (25 - 35 % higher) with regard to the pristine formulations when ER content is below or equal to 50 wt. %.

9.3.2. Thermally stimulated shape memory by conventional oven

Figures 9.5 and 9.6 show the shape fixing and recovering efficiencies, respectively. These SM tests were carried out by heating the samples using a conventional oven. Here, the determination of switching temperature for shape programming and recovering is still controversial. In the most of published works for this kind of systems [10,11,27], the selected T_{trans} is usually the $T_{g, \tan \delta}$ of the SM thermosets plus a constant increment, generally $T_g + 15$ or 20°C , in order to ensure the highest deformability and recovering efficiency. It is known that the network deformation reaches the maximum above the T_g , when the polymer is in its rubbery state. However, when the shape programming is done at low temperature, the “cold-worked” specimens present improved mechanical properties [10,28].

For these reasons, in this work, the triggering temperature (T_{trans}) has been selected as the T_g value of each HT:ER mixture, measured by DMTA as the onset of storage modulus drop ($T_{g, E'}$) and the maximum of $\tan \delta$ peak ($T_{g, \tan \delta}$) (Figure 9.3b). The thermosets are reaching the rubbery state at $T_{g, \tan \delta}$, presenting a prevalent viscoelastic behavior. However, the network presents an intermediate behavior, between glassy and rubbery, at $T_{g, E'}$.

The SM behavior could not be analyzed for the thermosets prepared from the neat ER resin because of their too low T_g (below room temperature). In this regard, it is not possible to fix the temporary shape at room temperature for recovering later the original one since these polymers would be in the rubbery state during the whole SM cycle. In contrast, the most aggressive SM conditions, with high bending angles, could not be studied for the stiffer thermosets (with high HT content) due to their brittleness. These specimens broke during bending deformation for temporary shaping. In this regard, the maximum curvature for the 100:0, 80:20, 50:50 and 20:80 specimens were 90° ($r = 38$ mm), 135° ($r = 25$ mm), 180° ($r = 19$ mm), and $180^\circ(\text{U})$ ($r = 9$ mm), respectively. Furthermore, for the doped specimens, the maximum curvature for the 50:50 mixture is 135° instead of 180° of the undoped specimen, again related to the increased stiffness (Table 9.S1).

As expected, the shape fixity ratio, S_F , (Figure 9.5) increases with the switching temperature applied, showing higher differences for the stiffer resins, with low ER content. Moreover, S_F also increases when increasing

ER content due to the lower rubbery modulus of these thermosets (Figure 9.3a). When fixing the temporary shape, the polymeric chain segments adapt to the external load by conformational rearrangements, storing strain energy. This energy storage is more efficient with the higher elastic component of the system. The highly crosslinked network obtained from HT resin, has a strong constrained force on the polymeric chain segments, which need more energy to fix a mechanically stable temporary bended shape.

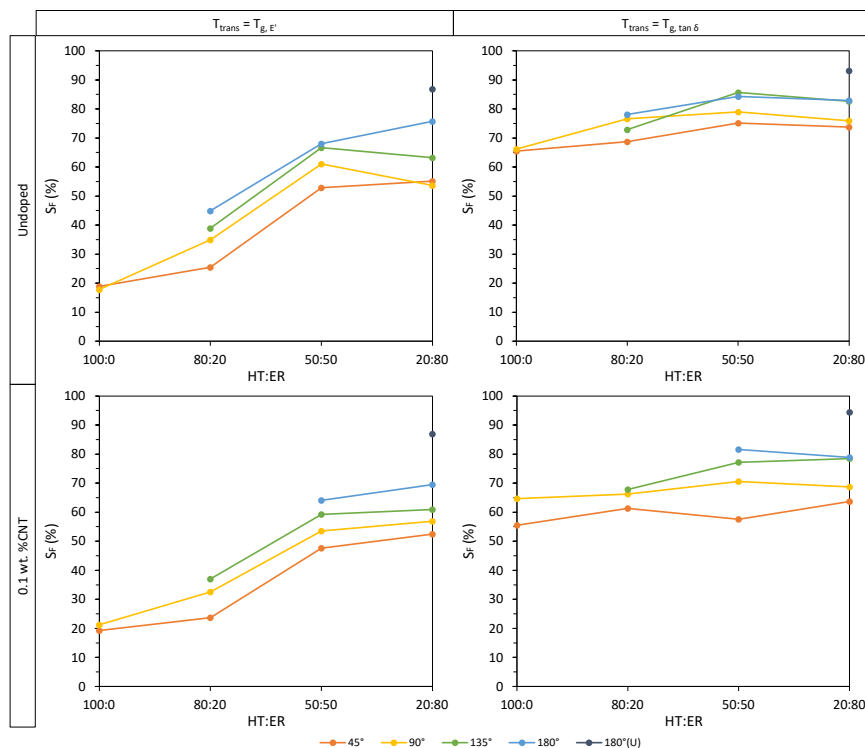


Figure 9.5. SM activated by conventional heating of 4D-resins and nanocomposites: shape fixity ratio as a function of the resin composition, CNT addition and the switching temperature.

At the highest triggering temperature, $T_{g, \tan \delta}$, the differences of S_F between 3D-printed specimens as a function of their HT:ER composition are lower. The S_F also increases with the applied deformation, i.e. increasing the bending angle of the mold. It is interesting to confirm that, despite higher bending deformation implies higher stored energy and therefore more stressed specimens, the shape fixing efficiency is higher [10]. Printed nanocomposites present similar SM properties than the neat

thermosets due to their similar thermomechanical behavior, although their S_F tends to be slightly lower given their higher stiffness (Table 9.S1).

On the other hand, it is interesting to point out that the S_R (Figure 9.6) presents a different trend. Particularly, the S_R is relatively high, above 70 - 80 %, even at the lower triggering temperature ($T_{g, E'}$). This means that the energy required for shape recovery is lower than the one needed for programming the temporary configuration. During fixing the temporary shape, the chain segments between the crosslinks adapt to the external load via conformational rearrangements. The stored strain energy, is released when the specimen is unloaded and reheated at T_{trans} , thus restoring the permanent shape. These results are in totally agreement with the study of Pandini et al. [28], who concluded that SM recovery is governed by the cross-link density while the stiffness of the chain segments between crosslinking points plays a minor role [29].

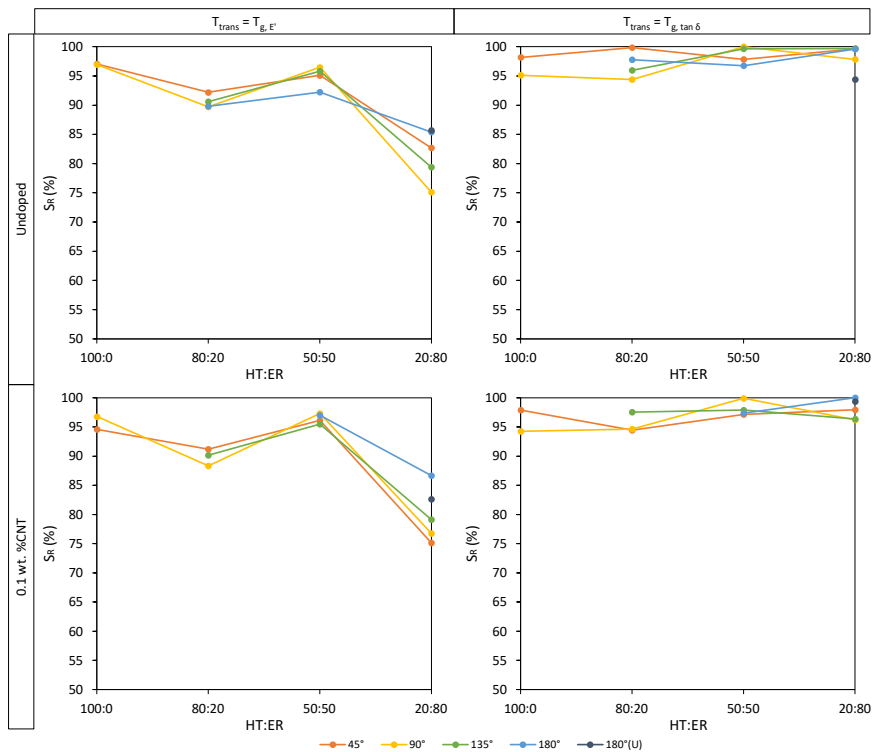


Figure 9.6. SM activated by conventional heating of 4D-resins and nanocomposites: shape recovery ratio as a function of the resin composition, CNT addition and the switching temperature.

In this regard, the shape recovering percentage at $T_{g, E'}$ decreases with the increase of the ER content contrary to the trend observed for the shape fixing efficiency. As the HT content increases, the cross-link density of the thermoset network increases (Figure 9.3c), inducing an enhancement of the recovery efficiency. This is explained by the higher stored energy during the shaping, due to the higher rearrangements of the short chain segment between crosslinking points in the HT thermoset.

The shape recovery efficiency is above 94 % in every case when the switching temperature is the T_g measured by $\tan \delta$ peak, in good agreement with the values already reported in the literature for other SM thermoset networks [13,30]. Moreover, no significative differences were observed between the doped and undoped specimens regarding the shape recovery efficiency triggered by conventional heating.

9.3.3. Infrared radiation stimulated shape memory

Shape memory is a smart behavior of materials with several applications, such as packaging, self-displaying, actuators, among others. However, the thermal activation of studied polymers limits their use due to the low portability and size of conventional ovens. An infrared light lamp is an effective non-contact heating source, which allows a partial or total heating, thus enabling the possibility to drive sequential or full shape memory processes. Therefore, both the shape programming and recovering, were carried out by IR radiation at $T_{g, \tan \delta}$ and the maximum curvature reached for each HT:ER ratio. In this regard, the addition of CNTs combined with the IR heating could lead to a better SM performance due to the higher IR absorption of CNTs.

Figure 9.7a shows IR triggered SM recovery as a function of irradiation time, while the recovery speed calculated from the initial linear region of the S_R curves, are given in Table 9.2. Figure 9.7b shows the images of the shape recovery with irradiation time. The SM recovery driven by means of conventional heating required 15 - 20 min, whereas this time is reduced to 2 - 4 min (more than 80 % reduction), when IR lamp is used as heating source. The conventional heating process requires more time due to the high volume of the oven, around 30 liters, making the shape memory cycle more power-consuming for heating small specimens, while the IR lamp is directly focused on their surfaces. CNT addition significantly increases the

recovery speed (94 % faster than the one of the undoped specimens on average) due to the higher IR absorption of the doped specimens.

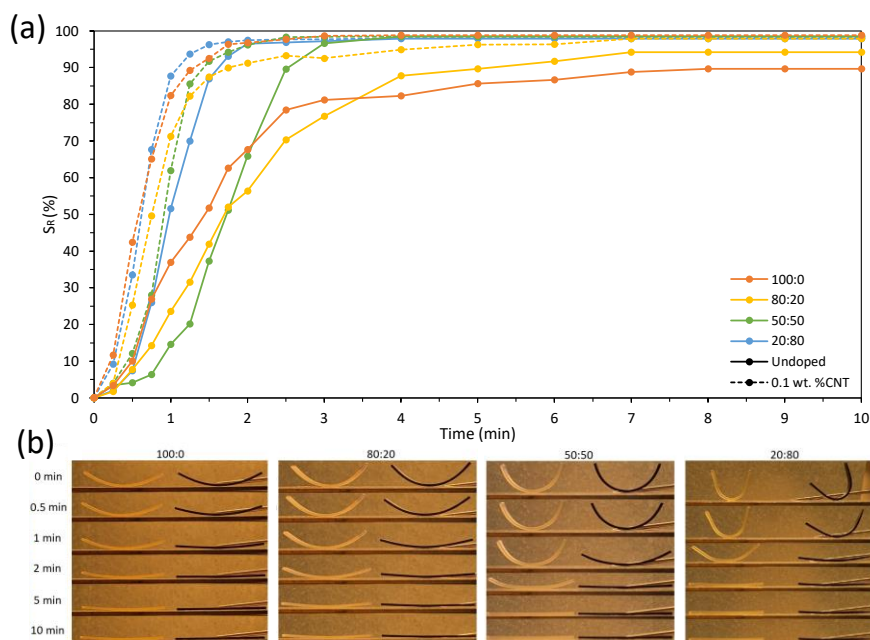


Figure 9.7. SM activated by IR radiation of 4D-resins and nanocomposites: (a) Evolution of shape recovery efficiency with irradiation time; (b) Images of the shape recovery with irradiation time.

Table 9.2. Shape recovery speed with the IR lamp as a function of HT:ER ratio.

HT:ER	Shape recovery speed (% S_R /min)	
	Undoped	0.1 wt. %CNT
100:0	42	94
80:20	32	78
50:50	56	98
20:80	80	105

Furthermore, Table 9.3 collects the S_F and S_R of the studied HT:ER thermosets and nanocomposites, as a function of the heating source used for performing the SM cycle. A slight decrease in the S_F is confirmed when using the IR lamp. This can be explained since the use of a conventional oven leads to a volumetric heating, offering a more homogeneous heating of the specimen, while the IR lamp is focused just on the compression face

of the bended specimen. Nevertheless, no great differences on the fixing and recovery efficiencies are observed as a function of the thermal source. This is expected because the stored energy mainly depends on the thermosetting network and the temporary shape, and not by the thermal source or heating rate.

In any case, the S_R is higher than 94 % for the nanocomposite specimens and 90 % for the undoped ones. Here, the lower S_R value for the undoped specimens, 90 %, was obtained when performing the SM cycle with the IR lamp, where the heating is not volumetric but just focused on the compression face of the bended specimen. Conversely, the lower S_R value for the nanocomposite specimens, 94 %, was obtained when performing the SM cycle with the conventional oven, where no enhancement in heating is possible due to IR absorption.

More specifically, IR radiation on CNT doped specimens allows to obtain S_R ratios above 98 % regardless the HT:ER ratio, demonstrating the great suitability of the studied systems for SM purposes.

Table 9.3. Comparison of shape fixity and recovery ratios activated by different thermal sources (conventional oven and IR lamp) at $T_{g, \tan \delta}$ and maximum curvature reached for each HT:ER mixture.

Heating source	HT:ER	S_F (%)		S_R (%)	
		Undoped	0.1 wt. %CNT	Undoped	0.1 wt. %CNT
Conventional oven	100:0	66	65	95	94
	80:20	73	68	96	98
	50:50	84	82	97	97
	20:80	93	94	99	99
IR lamp	100:0	67	58	90	99
	80:20	72	68	94	98
	50:50	80	77	98	98
	20:80	84	81	98	98

9.4. Conclusions

Two photocurable acrylated/methacrylated resins have been used to develop 4D-printable shape memory materials, one (HT) leading to thermosets with a high thermal strength and stiffness and the other (ER) giving polymers with low stiffness but high elongation at break. CNT was

added to enhance both the mechanical properties and SM performance by IR heating due to their higher absorbance.

It has been observed that the thermal, mechanical and shape memory behavior can be tailored by tuning the HT:ER composition (T_g ranging from 15 to 190 °C and Young modulus from 1.5 to 2500 MPa). In this regard, the CNT addition enhances the mechanical properties in tensile load conditions (an increment of Young modulus of around 15 - 25 % and an increment of tensile strength close to 25 - 35 %) of HT:ER mixtures with an ER content equal or less to 50 %.

Thermally triggered shape memory measurements have been carried out by using conventional heating or IR radiation. Regarding the SM performance achieved by triggering the thermosets *via* conventional heating at T_{trans} , setting the temperature of the oven at $T_{g, \tan \delta}$, the high S_R (above 94 %) confirmed the excellent 4D performance of the proposed systems. When setting a lower switching temperature, $T_{g, E'}$, the S_F strongly depends on the HT:ER ratio. Here, S_F increases with the ER content due to the lower rubbery modulus of these thermosets. In addition, it is also proved that the increase of bending angle enhances the shape fixing efficiency. On the opposite way, the S_R of the 3D printed specimens decreases with the increase in ER content due to their lower crosslinking degree.

CNT addition scarcely affects the SM process carried out in a conventional oven, whereas IR radiation significantly accelerates the shape fixing and recovering process. Moreover, this effect is even higher for nanocomposites doped with CNT (94 % faster with regard to the undoped formulations), which enhances IR absorption, enabling the use of this easier method to carry out the SM by the final user.

9.5. Acknowledgements

This work was supported by the Ministerio de Economía y Competitividad of Spanish Government [PID2019-106703RB-I00] and Comunidad de Madrid regional government [PROJECT ADITIMAT-CM (S2018/NMT-4411)].

9.6. References

- [1] Wang X, Jiang M, Zhou Z, Gou J and Hui D 2017 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective *Compos. Part B* **110** 442–58
- [2] Singh R, Singh S 2017 Additive Manufacturing: An Overview *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* (Elsevier) pp 1–12
- [3] Hull C W 1984 Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects By Stereolithography Patent US4575330.
- [4] Quan H, Zhang T, Xu H, Luo S, Nie J and Zhu X 2020 Photo-curing 3D printing technique and its challenges *Bioact. Mater.* **5** 110–5
- [5] Regehly M, Garmshausen Y, Reuter M, König N F, Israel E, Kelly D P, Chou C-Y, Koch K, Asfari B and Hecht S 2020 Xolography for linear volumetric 3D printing *Nature* **588** 620
- [6] Ahmed A, Arya S, Gupta V, Furukawa H and Khosla A 2021 4D printing: Fundamentals, materials, applications and challenges *Polymer* **228** 123926
- [7] Chu H, Yang W, Sun L, Cai S, Yang R, Liang W, Yu H and Liu L 2020 4D printing: A review on Recent Progresses *Micromachines* **11** 796
- [8] Lee A Y, An J and Chua C K 2017 Two-Way 4D Printing: A Review on the Reversibility of 3D-Printed Shape Memory Materials *Engineering* **3** 663–74
- [9] Meng H and Li G 2013 A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites *Polymer* **54** 2199–221
- [10] Karger-Kocsis J and Kéki S 2017 Review of progress in shape memory epoxies and their composites *Polymers* **10** 34
- [11] Kumar Patel K and Purohit R 2018 Future Prospects of shape memory polymer nano-composite and epoxy based shape memory polymer- A review *Mater. Today Proc.* **5** 20193–200
- [12] Momeni F, Mohammad Mehdi Hassani S, Liu X and Ni J 2017 A review of 4D printing *Mater. Des.* **122** 42–79

- [13] Datta S, Henry T C, Sliozberg Y R, Lawrence B D, Chattopadhyay A and Hall A J 2021 Carbon nanotube enhanced shape memory epoxy for improved mechanical properties and electroactive shape recovery *Polymer* **212** 123158
- [14] Fan W, Zhang Z, Liu Y, Wang J, Li Z and Wang M 2021 Shape memory polyacrylamide/gelatin hydrogel with controllable mechanical and drug release properties potential for wound dressing application *Polymer* **226** 123786
- [15] Safranski D L and Gall K 2008 Effect of chemical structure and crosslinking density on the thermo-mechanical properties and toughness of (meth)acrylate shape memory polymer networks *Polymer* **49** 4446–55
- [16] Belmonte A, Russo C, Ambroggi V, Fernández-Francos X and Flor S D la 2017 Epoxy-based shape-memory actuators obtained via dual-curing of off-stoichiometric “thiol-epoxy” mixtures *Polymers* **9** 113
- [17] Ratna D and Karger-Kocsis J 2008 Recent advances in shape memory polymers and composites: A review *J. Mater. Sci.* **43** 254–69
- [18] Leng J, Wu X and Liu Y 2009 Infrared Light-Active Shape Memory Polymer Filled with Nanocarbon Particles *J. Appl. Polym. Sci.* **114** 2455–60
- [19] Herath M, Epaarachchi J, Islam M, Fang L and Leng J 2020 Light activated shape memory polymers and composites: A review *Eur. Polym. J.* **136** 109912
- [20] Zhang Y, Yin X, Zheng M, Moorlag C, Yang J and Wang Z 2019 3D printing of thermoreversible polyurethanes with targeted shape memory and precise in situ self-healing properties *J. Mater. Chem. A* **7** 6972–84
- [21] Cortés A, Sánchez-Romate X F, Jiménez-Suárez A, Campo M, Ureña A and Prolongo S G 2020 Mechanical and strain-sensing capabilities of carbon nanotube reinforced composites by digital light processing 3D printing technology *Polymers* **12** 975

- [22] Jiménez-Suárez A, Campo M, Sánchez M, Romón C and Ureña A 2012 Dispersion of carbon nanofibres in a low viscosity resin by calendering process to manufacture multiscale composites by VARIM *Compos. Part B* **43** 3104–13
- [23] Roppolo I, Chiappone A, Angelini A, Stassi S, Frascella F, Pirri C F, Ricciardi C and Descrovi E 2017 3D printable light-responsive polymers *Mater. Horizons* **4** 396–401
- [24] Stassi S, Fantino E, Calmo R, Chiappone A, Gillono M, Scaiola D, Pirri C F, Ricciardi C, Chiadò A and Roppolo I 2017 Polymeric 3D Printed Functional Microcantilevers for Biosensing Applications *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 19193–201
- [25] Gonzalez G, Chiappone A, Roppolo I, Fantino E, Bertana V, Perrucci F, Scaltrito L, Pirri F and Sangermano M 2017 Development of 3D printable formulations containing CNT with enhanced electrical properties *Polymer* **109** 246–53
- [26] Cortés A, Sánchez-Romate X F, Jiménez-Suárez A, Campo M, Esmaeili A, Sbarufatti C, Ureña A and Prolongo S G 2021 Complex Geometry Strain Sensors Based on 3D Printed Nanocomposites: Spring, Three-Column Device and Footstep-Sensing Platform *Nanomaterials* **11** 1106
- [27] Liu Y, Han C, Tan H and Du X 2010 Thermal, mechanical and shape memory properties of shape memory epoxy resin *Mater. Sci. Eng. A* **527** 2510–4
- [28] Pandini S, Bignotti F, Baldi F and Passera S 2013 Network architecture and shape memory behavior of cold-worked epoxies *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **24** 1583–97
- [29] Wei K, Zhu G, Tang Y, Liu T and Xie J 2013 The effects of crosslink density on thermo-mechanical properties of shape-memory hydro-epoxy resin *J. Mater. Res.* **28** 2903–10
- [30] Mora P, Schäfer H, Jubsilp C, Rimdusit S and Koschek K 2019 Thermosetting Shape Memory Polymers and Composites Based on Polybenzoxazine Blends *Alloys and Copolymers Chem. - An Asian J.* **14** 4129–39

Supporting information

Figure 9.S1 shows the tensile test curves together with SEM micrographs, in order to explain the mechanical behavior, while Table 9.S1 collects the average results measured. As it was confirmed by DMTA, the neat HT resin shows a high stiffness but also a high fragility with regard to the neat ER. The addition of flexible thermosets, ER resin, induces a proportional decrease of the stiffness (Young modulus, E) and tensile strength (σ) whereas, on the other hand, an increase of strain to failure. In fact, the tensile strength increases from 0.9 MPa of the neat ER resin to 80 MPa of the neat HT one, whereas the elongation at break (ϵ) decreases from 27 % of the neat ER to 4 % of the neat HT resin. The most interesting result is the ability to modulate, in a controlled manner, the mechanical behavior of the thermosetting system by varying the HT:ER composition.

The nanocomposites, formed by resins doped with 0.1% CNT, show similar mechanical behavior than the corresponding neat polymers. In this regard, the HT:ER ratio has a more prevalent effect on the mechanical properties than the CNT addition. However, for the printed resins with low ER content (below or equal to 50 wt. %), the CNT addition induces an increment of Young modulus of around 15 - 25 % and an increment of mechanical strength close to 25 - 35 %. This enhancement cannot be appreciated for the most flexible nanocomposites (ER content above 50 wt. %).

The fracture surfaces of the tested specimens (Figure 9.S1b) show a brittle breakage mechanism for contents of ER up to 80 wt. %. 0:100 HT:ER specimens showed a rougher surface due to the more tortuous crack propagation since these specimens were tested at room temperature, which is above their T_g . In this regard, the 0:100 specimens were tested in the rubbery state (Figure 9.3a), so the breakage mechanism is not brittle.

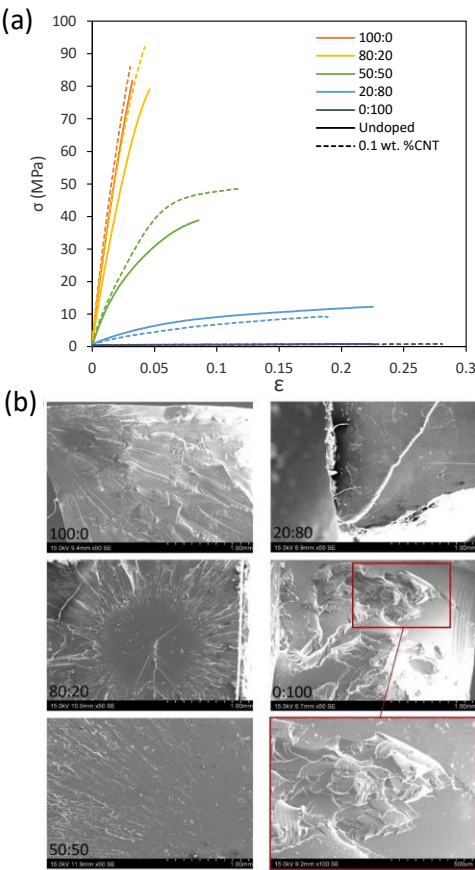


Figure 9.S1. Tensile test curves (a) and SEM micrographs of their corresponding fracture surface for 4D resins and nanocomposites (b).

Table 9.S1. Mechanical tensile properties of 4D resins and nanocomposites.

HT:ER ratio	E (MPa)		$\sigma_{\max}$ (MPa)		$\epsilon_{\max}$ (%)	
	Undoped	0.1 wt. %CNT	Undoped	0.1 wt. %CNT	Undoped	0.1 wt. %CNT
100:0	2495.0	2885.5	79.8	102.6	3.9	4.7
80:20	2086.7	2433.0	80.3	99.2	4.8	5.5
50:50	710.0	868.3	34.1	46.0	7.8	12.1
20:80	120.0	93.0	11.4	9.1	22.5	19.9
0:100	1.5	1.8	0.9	0.9	26.8	28.1

Capítulo 10.

Electrothermally Triggered Selective Shape
Memory Capabilities of CNT doped
nanocomposites by Digital Light Processing

Capítulo 10. Electrothermally Triggered Selective Shape Memory Capabilities of CNT doped nanocomposites by Digital Light Processing

A. Cortés, Xoan F. Sánchez Romate, J. L. Aguilar, A. Jiménez-Suárez, M. Campo, S. G. Prolongo

Materials Science and Engineering Area, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos, Calle Tulipán s/n, 28933 Móstoles (Madrid), Spain

Abstract

The capabilities of Digital Light Processed CNT doped nanocomposites for electrothermally triggered selective shape memory have been explored. Here, selective shape memory enables fixing the temporary shape and recovering the original one of different regions of a specimen individually, without affecting the other regions. In this regard, the shape memory capabilities of different matrices based on mixtures of rigid (HT) and elastic (ER) resins doped with CNTs have been investigated. A decrease in the HT:ER ratio leads to a decrease in the glass transition temperature, which constitutes the transformation temperature needed for fixing the temporary shape and recovering the original one. However, the electrical conductivity experiences a sudden drop, reaching values below the percolation threshold at 0:100 samples. Therefore, only the 100:0 and 80:20 samples were valid for shape memory triggered by Joule's effect. Furthermore, selective shape memory tests were conducted by placing different electrodes throughout the material by dividing the specimen in one, two or three individual regions that could be activated selectively. Here, it has been observed that the shape recovery ratio was above 75 % in every case, proving the potential of the proposed materials and technique for selective shape memory activation by Joule's heating.

Keywords

carbon nanotubes; SHM; shape memory; Joule's effect

10.1. Introduction

Nowadays, 3D Printing is increasingly attracting interest from scientific community because of the advantages it presents in contrast to traditional manufacturing technologies. The main advantages are the full customization and complex geometry processing capabilities without significantly increase manufacturing costs [1].

However, there is a lack of available materials for additive manufacturing technologies and, therefore, there is a vast field of improvement regarding to the development of new materials with enhanced properties. In this context, it is important to develop smart multifunctional materials for additive manufacturing technologies with structural health monitoring (SHM), self-heating, self-healing or shape memory (SM) capabilities, among others.

In this regard, the addition of carbon nanoparticles, such as carbon nanotubes (CNTs) or graphene nanoplatelets (GNPs) are now gaining interest due to their exceptional properties [2,3]. Moreover, they can be added into insulating matrices to enhance their electrical and thermal conductivity, making it possible their use in SHM applications, such as wearable strain sensors [4,5] or for enhanced resistive heating by Joule's effect [6,7].

One of the most interesting applications is SM, which consists of two different stages: programming a metastable temporary shape during the application of a stimulus and, then, recovering the initial shape by applying the appropriate stimulus [8].

There are several different mechanisms and stimuli (humidity, temperature, light, pH, among others) that can be used to induce SM, provided it is done with the right materials and stimuli [8]. One of the most common and simple stimuli used to induce SM is temperature. Here, a mechanical load is applied when the specimen is above the (T_{trans}), which in case of thermoset materials is commonly identified as the glass transition temperature (T_g). Then, the specimen is cooled below T_{trans} under the external load, obtaining the temporal shape. Finally, it is possible to return to the initial shape by reheating the specimen above T_{trans} without applying any external load.

In this regard, one of the most interesting and promising materials for SM purposes are carbon nanoparticle doped composites since they are able of self-heating above T_{trans} by Joule's effect [9,10], which is much more efficient than using other external heating sources.

There are already some interesting studies combining the benefits of 3D printing with carbon nanoparticle doped composites for SM purposes. Some examples are the study of Xue Wan et al. [11] based on shape memory functionalized 3D-printed nanocomposites for liquid sensors and the study of Quanyi Mu et al. based on Digital Light Processing (DLP) conductive complex structures [12].

Some interesting applications of shape memory polymers are surface modification [13], soft robotics [14], self-deployable structures for aerospace [15], active disassembly operations [16], drug delivery and regenerative medicine [17] or smart textiles and fashion accessories[18,19]. Nevertheless, most of reported applications present just two different geometries (initial and temporary shapes). Sequential SM partially solves this issue since it allows obtaining more than one temporary shape (i.e. a part based on different materials with different T_{trans} 's) [20,21]. However, it is not possible to obtain the final shape without passing through the intermediate shapes.

Conversely, selective SM allows both fixing the temporary shape and performing the recovery of the initial shape just in the desired area. In this regard, the study of Samuel M. Felton et al. [22] is an interesting approach to selective SM based on self-folding origami-inspired structures. The main drawback is that several materials are involved so the manufacturing process complexity is increased. On the other hand, the study of Liang Fang et al. [23], which is based on photothermally triggered selective SM composites, solves this problem by using just one single material. However, the use of these materials for SM purposes are limited to applications where it is possible for the light with the correct wavelength to focus on material's surface.

In this work, a different approach to selective SM is carried out by using DLP 3D-printed CNT doped nanocomposites with self-heating capabilities. In this regard, the issues above mentioned are solved since it is possible to obtain the selective SM effect using just a single material and, in addition, can be carried out even in encapsulated places without access by light

sources since they only require copper electrodes connected to a power source outside.

10.2. Materials and methods

10.2.1. Materials

The nanocomposite material used in this study is based on a mixture of two commercial resins mainly based on methacrylated oligomers and acrylated monomers doped with CNTs to provide electrical conductivity throughout the electrically insulating matrix.

More specifically, the first resin, High Temp Resin (HT) supplied by Formlabs, presents a high stiffness, with a Young modulus of around 3.5 GPa, and a great thermomechanical behavior since its heat deflection temperature is around 298 °C (under a 0.45 MPa load). On the other hand, the second resin, Elastic resin (ER) also supplied by Formlabs, presents a 160 % of elongation at failure and an ultimate tensile strength of 3.2 MPa, much lower than the 51.1 MPa of the HT one. NC7000 CNTs, which presents an average length of 1.5 μm , an average diameter of 9.5 nm with a 90 % carbon purity, were supplied by Nanocyl.

10.2.2. Manufacturing of nanocomposite specimens

The two commercial resins were mixed in different HT:ER weight ratios; 100:0, 80:20, 50:50, 20:80 and 0:100 in order to evaluate their effect in the electromechanical, electrothermal and shape memory capabilities of the nanocomposites. Moreover, the mixtures were doped with 0.1 wt. % CNTs. The CNT content was selected since it is the maximum allowable for the UV-curing due to the shielding effect of CNTs, as previously studied for the 100:0 formulation [24]. In this regard, by adding the maximum allowable CNT amount, the electrical conductivity is maximized, and thus, the voltage needed for the resistive heating is minimized [25].

The dispersions were performed by following a previously optimized calendaring method [26] with an Exakt 80E equipment by Exakt Technologies, consisting in seven cycles reducing the gap distance between rolls each cycle.

Once the dispersion process was completed, the mixtures were poured into the 3D printer vat. The 3D printer used in this study, B9Creator supplied by B9Creations, is based on DLP technology, which consists of

curing a photocurable resin layer by layer by means of a digital light projector until the full three-dimensional geometry of the desired part is completed. Relevant parameters used in this study were 30 μm of layer height, a XY plane resolution of 30 μm and an exposure time per layer of 5.12 s.

Then, a two-step post-curing treatment was performed for the specimens. First, 30 minutes in an UV light oven, B9A-LCB-020 by B9Creations, and finally, a second post-curing treatment in a conventional oven at 200 °C for 1 hour.

10.2.3. Characterization of mixtures and nanocomposites

A Leica optical microscope in transmitted light mode (TOM) equipped with a Nikon 990 camera was used to analyze dispersion state on droplets of the uncured dispersions as a function of HT:ER ratio. Image analysis software, ImageJ, was used to characterize the fractional area occupied by CNTs and aggregate size distribution, which are relevant parameters to understand how the dispersion state affects the electrical, electromechanical and electrothermal properties.

A rheological characterization was carried out for CNT doped and undoped HT:ER mixtures in isothermal conditions at 25 °C with a Brookfield rheometer equipment Visco Easy R supplied by Schott.

The electrical conductivity tests were performed according to ASTM D257 standard by applying direct current to the specimen using a Keithley 2410 source-meter by Keithley Instruments. Measurements of electrical intensity were carried out as a function of applied voltage from 0 to 50 V and the electrical conductivity was determined from the I-V slope. Silver ink was used to minimize the contact electrical resistance between the specimen and the electrodes.

Joule's heating effect was induced by applying DC using the same source-meter unit than in electrical conductivity tests (Keithley 2410). Temperature was evaluated using a FLIR E50 thermographic camera, raising voltage applied in ten steps, from 100 to 1000 V each 100 V, keeping voltage constant 5 minutes in each step to stabilize the temperature reached. The parameters studied are the maximum temperature increment, ΔT_{max} , and average temperature increment, ΔT_{av} , reached with respect to room temperature (around 23 °C). Specimens

used for this test were the same used in the shape memory tests with dimensions $60 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$. Silver ink and copper wires were attached to two opposite faces of the specimen ($60 \times 2 \text{ mm}^2$) as electrodes.

The electromechanical characterization was carried out in tensile load condition according to ASTM D638 standard in a Zwick Z100 universal test machine at 5 mm/min rate. Electrical resistance was measured between two electrodes placed in the narrow section of tensile test specimens simultaneously to the applied load by using an Agilent 33410A equipment. In this regard, the strain sensitivity was calculated by dividing the normalized electrical resistance, $\Delta R/R_0$, by the applied strain, ϵ .

Thermomechanical characterization was carried out by means of Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA) tests in order to study storage modulus, E' , and T_g , obtained from the peak of $\tan \delta$ curve, of printed specimens. As previously mentioned, it is extremely important to characterize T_g since it is used as the T_{trans} for the SM effect. DMTA tests were performed according to ASTM 5418 standard in dynamic single cantilever mode at 1 Hz for $35.0 \times 12.0 \times 1.7 \text{ mm}^3$ specimens in a Q800 equipment supplied by TA Instruments. Other relevant parameters are a temperature range from -80 to 300 °C at 2 °C/min speed.

10.2.4. Selective SM capability test

In order to evaluate the selective SM capability of the 3D-printed nanocomposites, several molds with different curvatures were manufactured. The molds were designed to fix the temporary shape of the $60 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$ specimens with the following angles: 45°, 90°, 135° and 180°, subjecting the entire specimen to the same curvature (Figure 10.1a). In this regard, the maximum curvature that the specimens with different HT:ER ratios can reach is studied. Table 10.1 shows curvature radius of each mold.

Table 10.1. Curvature radius as a function of the angle of the mold.

Total angle of the mold	Curvature radius (mm)
45°	76
90°	38
135°	25
180°	19

On the other hand, the specimens were prepared by painting two opposite sides of the specimen with conductive silver ink and adding copper wires to act as electrodes. The electrodes were placed in one, two or three separated regions by just leaving a small gap of conductive silver ink between regions (Figure 10.1b). In this sense, it is possible to activate Joule's heating selectively by connecting the electrodes to the desired region. To fix the temporary shape, all the regions were connected simultaneously to the power source inside the mold (Figure 10.1c) and then they were cooled down (Figure 10.1d). Afterwards, depending on the SM test, each region was connected individually and consecutively to recover the initial shape in a selective way.

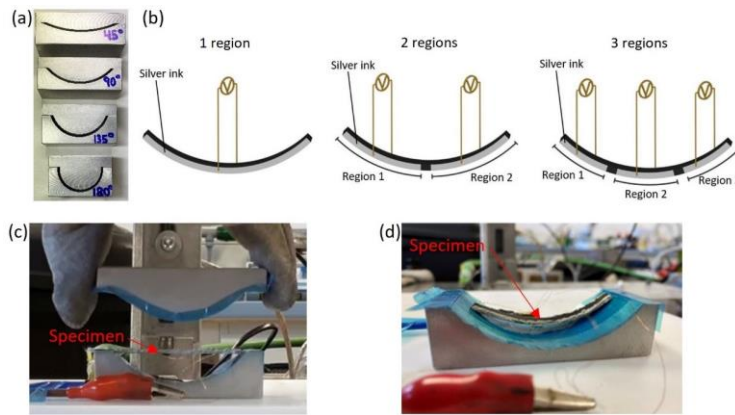


Figure 10.1. (a) Molds for fixing the temporary shape. (b) Scheme of electrodes placement as a function of number of regions. (c) Closing the mold with the specimen inside while its average temperature has been kept for 10 minutes around T_g and (d) final fixed form of the specimen once it is cooled down.

Moreover, the Shape Fixity ratio (S_F), defined as the ability of fixing the temporary shape and the Shape Recovery ratio (S_R), defined as the percentage of recovering the initial shape, are calculated by the expressions 10.1 and 10.2, respectively. Here, θ_s represents the angle of the mold, θ_F the angle of the fixed shape and θ_R the angle of the recovered shape. All angles were measured by image analysis with ImageJ software.

$$S_F(\%) = \left(1 - \frac{\theta_s - \theta_F}{\theta_s}\right) \cdot 100 \quad (10.1)$$

$$S_R(\%) = \frac{\theta_F - \theta_R}{\theta_F} \cdot 100 \quad (10.2)$$

In addition, S_R was also recorded during the cool down of the specimen after the recovery process in order to study the possible spring-back effect due to thermal shrinkage.

10.3. Results and discussion

10.3.1. thermomechanical characterization: evaluation of the T_{trans}

Figure 10.2 shows the results obtained from the DMTA tests. Here, a drastic decrease of T_g is observed when increasing the ER content, as expected, since it is widely known that flexible resins usually present a much lower T_g than rigid and highly cross-linked ones. The T_g obtained for the specimens with different HT:ER ratio represent the T_{trans} for fixing the temporary shape and recovering the initial one. Therefore, the temperature needed for shape memory activation would decrease with increasing the ER proportion. Furthermore, the mechanical properties are also very affected by the HT:ER ratio. In this regard, the values of E' , at both 25 °C and T_g , decrease when increasing ER content due to the previously commented fact correlated with the cross-linking density of the HT and ER networks [27]. In this regard, it is important to point out that resin mixtures with high HT content show a relatively high stiffness even when heated at their T_{trans} 's, which is an indicative of the higher force needed to fix the temporary shape.

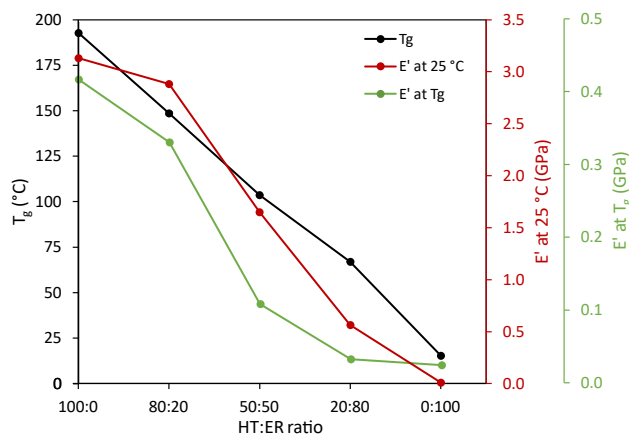


Figure 10.2. Results of DMTA tests as a function of HT:ER ratio.

10.3.2. Analysis of the dispersion state

The dispersion state of CNT doped resins as a function of HT:ER ratio is summarized in Figure 10.3. First, the micrographs of Figure 10.3a show a

relatively homogeneous dispersion in every case, with the absence of prevalent aggregates. In this regard, it can be noticed that the higher the ER wt. %, the better the dispersion. This can be confirmed by image analysis, whose results are shown in Figures 10.3b and 10.3c. Here, the fractional area occupied by CNTs increases with ER content (Figure 10.3b) and, in addition, the aggregate size distribution tends to lower values when increasing ER content (Figure 10.3c).

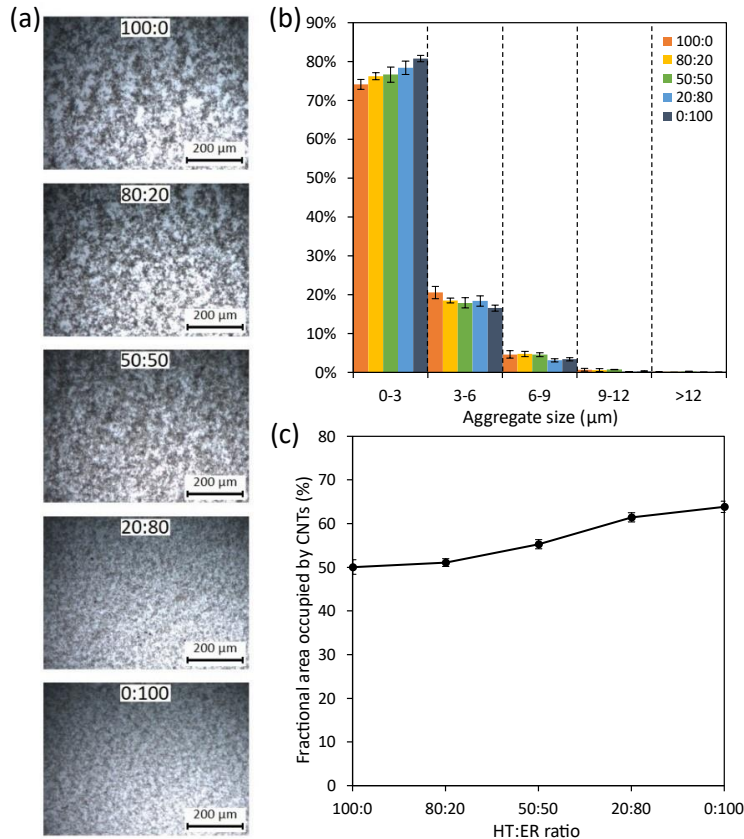


Figure 10.3. Analysis of the dispersion state as a function of HT:ER ratio. (a) Micrographs taken from droplets of CNT/resin mixtures, (b) Fractional area occupied by CNTs and (c) Aggregate size distribution.

This fact can be explained by the higher viscosity of the ER system, promoting an increasing viscosity when increasing the ER proportion (Figure 10.4). Therefore, the shear forces induced by the three-roll milling process are more prevalent, as they are proportional to the viscosity of the mixture, making the disaggregation of larger agglomerates much more effective [28,29].

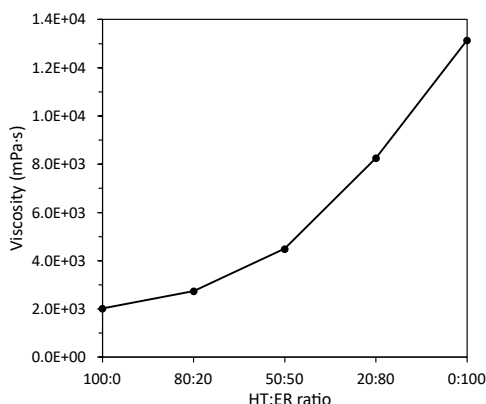


Figure 10.4. Viscosity of CNT doped resins as a function of HT:ER ratio.

10.3.3. Electrical conductivity and strain monitoring

Figure 10.5 shows the electrical conductivity of nanocomposites as a function of the HT:ER ratio. Here, it can be observed that the addition of the ER induces a drastic decrease of the electrical conductivity, from values around 10^{-2} S/m for the 100:0 condition to values even below the percolation threshold in the case of the pure ER. These results are apparently contradictory with the TOM analysis, where a better CNT distribution was observed in the 0:100 condition, with a drastic reduction of the main aggregates. Therefore, this drastic decrease of the electrical conductivity must be explained accordingly to other facts.

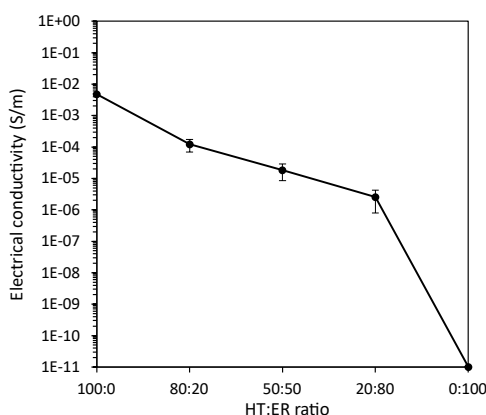


Figure 10.5. Electrical conductivity as a function of HT:ER ratio.

In this regard, a key factor in the electrical conductivity of nanocomposites is the potential height barrier, defined as the minimum value of energy that electrons must pass to ensure the hopping conduction. It is widely

known that the increase of the height barrier leads to an increase of the percolation threshold and a decrease of the electrical conductivity of the nanocomposites [30-32]. The barrier height depends on the type of nanofiller, as well as on the nature of polymer matrix [33]. Therefore, a possible explanation for the lower electrical conductivity with increasing the HT:ER ratio despite achieving a better dispersion could lie in the fact that the elastic resin presents a higher barrier height than the rigid one, hindering the tunneling transport between adjacent CNTs.

To prove this statement, strain monitoring tests were conducted under tensile loading, whose results are summarized in the graphs of Figure 10.6. Here, it can be observed that the electrical resistance changes with applied strain in a linear-exponential relationship. This is in good agreement with the known formula proposed by G. Simmons [34]. In this regard, the exponential behavior is more prevalent with increasing the height barrier of the resin, as can be stated in the following formula [35]:

$$R_{\text{tunnel}} = \frac{h^2 t}{A e^2 \sqrt{2 m \lambda}} \exp\left(\frac{4 \pi t}{h} \sqrt{2 m \lambda}\right) \quad (10.3)$$

where A is the tunneling area, estimated as the cross-sectional area of the CNTs (that is $A = \pi \cdot d_{\text{CNT}}^2 / 4$); t the tunneling distance, given by the distance between two neighboring CNTs in which the tunneling effect occurs; and λ the potential barrier height.

Therefore, by analyzing the strain monitoring curves, there is a more pronounced exponential variation of the electrical resistance in the case of 80:20 condition (Figure 10.6a). This is reflected in a higher variation between the sensitivity at low and high strains (100 % versus 550 % increase for 100:0 and 80:20 conditions, respectively, as observed in the graph of Figure 10.6b). In this context, the analysis of strain monitoring behavior confirms the previous statement, allowing to better understand the electrical conductivity results for the different rigid to elastic formulations. Moreover, the calculated values of GF were significantly higher than those for conventional metallic gauges, especially in high strain levels. Furthermore, it can be also stated that 50:50 and 20:80 conditions could not be monitored under tensile conditions due to their low values of electrical conductivity, which implied resistance values above the maximum allowable of the Agilent device.

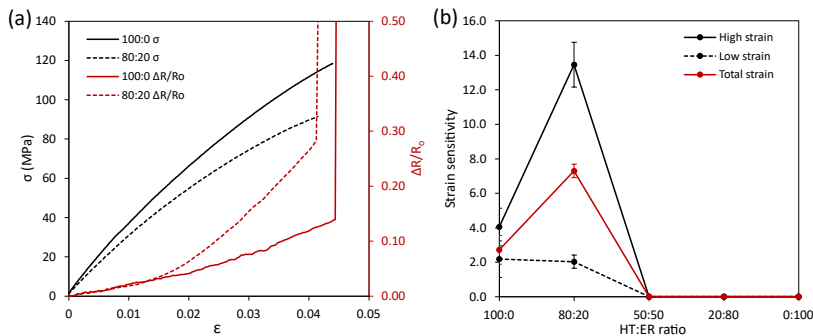


Figure 10.6. Strain monitoring tests carried out in tensile load conditions. (a) Examples of strain monitoring curves and (b) Strain sensitivity as a function of HT:ER ratio.

10.3.4. Thermoelectrical characterization: evaluation of self-heating capabilities

Figure 10.7 summarizes the main results of the thermoelectrical tests of the CNT nanocomposites.

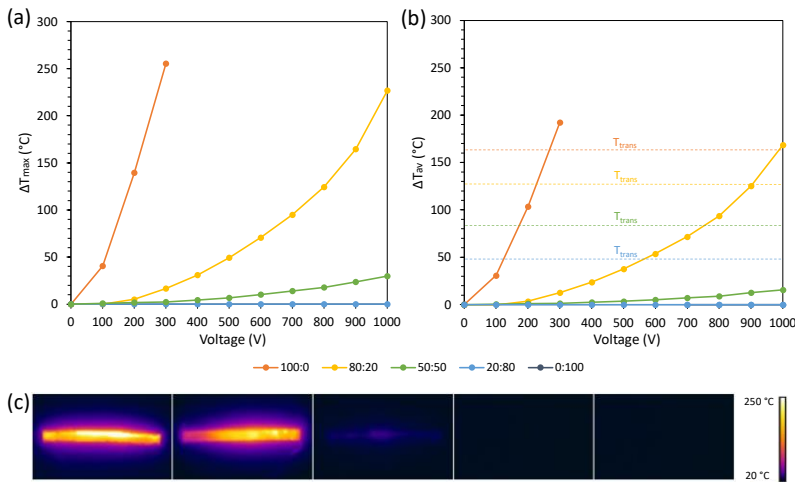


Figure 10.7. Thermoelectrical tests as a function of HT:ER ratio. (a) Maximum temperature increment, (b) Average temperature increment and (c) thermographies of the specimens during Joule's heating.

On one hand, it can be observed that the effectiveness of the Joule heating decreases with increasing ER fraction. These results are in good agreement with the previous measurements of the electrical conductivity, where a high fraction of ER induces an important decrease of the electrical conductivity. As explained before, a lower conductivity implies a worst

resistive heating. In this regard, only two HT:ER ratios, 100:0 and 80:20, are able to reach a T_{av} above the T_{trans} for triggering the SM effect by self-heating. More specifically, in order to reach a T_{av} equal to T_{trans} for each HT:ER ratio, it is needed around 200 - 300 V for the 100:0 specimens and 900 - 1000 V for the 80:20 ones.

On the other hand, the differences between ΔT_{max} (Figure 10.7a) and ΔT_{av} (Figure 10.7b) can be explained by the effect of local heterogeneities of the nanocomposite, such as CNT aggregates, that could lead to the presence of high and poor electrically conductive areas. All these heterogeneities lead to preferred electrical pathways and, consequently, to differences between maximum and average temperatures reached in the specimen. In every case, the correlation between the average and the maximum temperatures is quite similar. When comparing to other studies [36] this scattering is not very high, explained by a homogeneous CNT dispersion. In this regard, Figure 10.7c show IR images of the temperature distribution of each HT:ER specimen achieved during Joule's heating tests, demonstrating a homogeneous heating in the sample.

10.3.5. Selective shape memory triggered by Joule's heating

As commented before, only 100:0 and 80:20 specimens are able to reach an average temperature equal to or higher than their respective T_{trans} with the available devices. In this regard, selective SM characterization tests were only carried out for the mentioned HT:ER ratios.

The tests were carried out with the 90° mold for the 100:0 specimens and the 135° mold for the 80:20 ones, since these are the maximum curvatures they can reach without breaking down during the shape fixing stage, respectively. In this sense, the 80:20 specimens are able to achieve higher curvature angles than the 100:0 ones because of the higher flexibility of this resin mixture, as previously shown in the DMTA plot (Figure 10.2). In this context, Table 10.2 shows the S_F values of 100:0 and 80:20 specimens prior to shape recovering stage.

Here, it can be observed that S_F values are between 50 and 70 % in every case. The relatively wide differences regarding S_F values are mainly caused by the local heterogeneities in the temperature distribution along the specimen when heating. In this regard, the regions that locally presented temperatures below T_{trans} undergo to a less shape fixity than the regions heated at T_{trans} or above.

Table 10.2. S_F of 100:0 and 80:20 specimens as a function of number of heatable regions.

HT:ER ratio	Number of regions	S_F (%)	Average S_F (%)
100:0	1	70	58 ± 11
	2	52	
	3	51	
80:20	1	62	62 ± 9
	2	53	
	3	70	

Figures 10.8 and 10.9 show the results of the S_R tests for the 100:0 and 80:20 specimens, respectively. First, the shape recovery of the specimens with one region (Figures 10.8a and 10.9a) show a sudden increase of the shape recovery when increasing the temperature around the T_{trans} , followed by a stabilization of the shape recovery ratio at 10 min. Besides that, the S_R slightly decreases during the cooling stage at the end of the shape recovery tests due to the thermal shrinkage of the specimen.

On the other hand, the shape memory capabilities of the 3D-printed nanocomposites with two regions (Figures 10.8b and 10.9b) and with three regions (Figures 10.8c and 10.9c) are shown for the 100:0 and 80:20 formulations, respectively, in order to prove the capability of the proposed materials for selective activation of shape memory. Here, it can be observed a fast S_R increase when applying the selective heating in each region. More specifically, S_R increases from 0 to 40 % and, then, from 40 to 85 - 90 %, corresponding to the selective activation of 2-region sample (Figures 10.8b and 10.9b) and from 0 to 30 %, from 30 to 60 - 70 % and, finally from 60 - 70 to around 80 %, corresponding to the selective activation of 3-region sample (Figures 10.8c and 10.9c). Moreover, the stabilization of S_R is achieved at around 2 minutes after applying the voltage due to a rapid heating of the sample subjected to resistive heating. Furthermore, the electrode placement by regions allows controlling the temperature of each region individually, without significantly increasing the temperature of the adjacent regions. In this regard, the selective SM capability of the nanocomposite specimens is proved. In addition, it can be observed that, in every case, the final values of S_R are above 75 %, indicating a good shape recovery despite their different composition and fixing curvature, proving the applicability of these materials and technique for selective shape memory purposes.

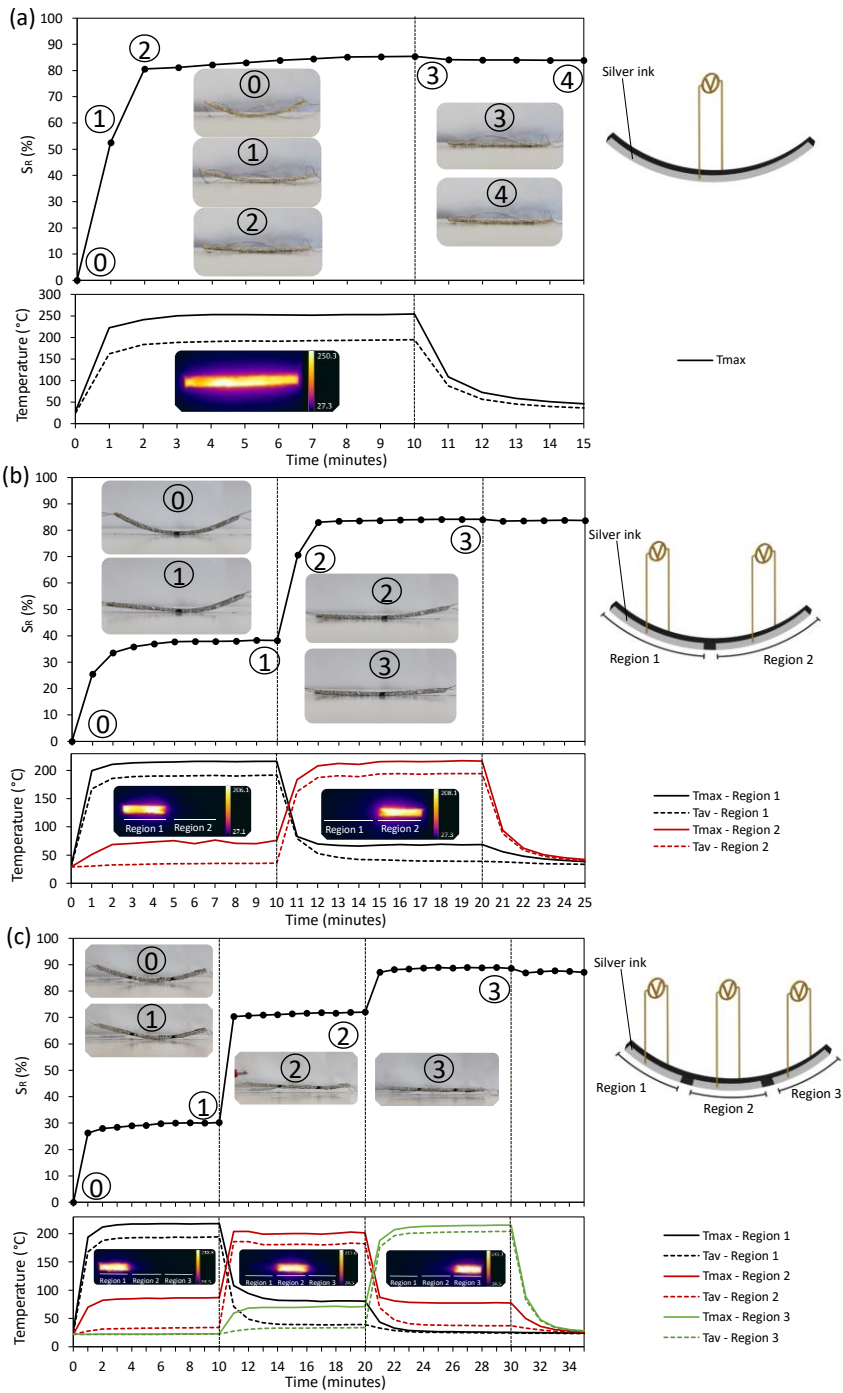


Figure 10.8. Electrothermally triggered selective shape memory recovery tests for 100:0 specimens fixed with the 90° mold with (a) 1 region, (b) 2 regions and (c) 3 regions.

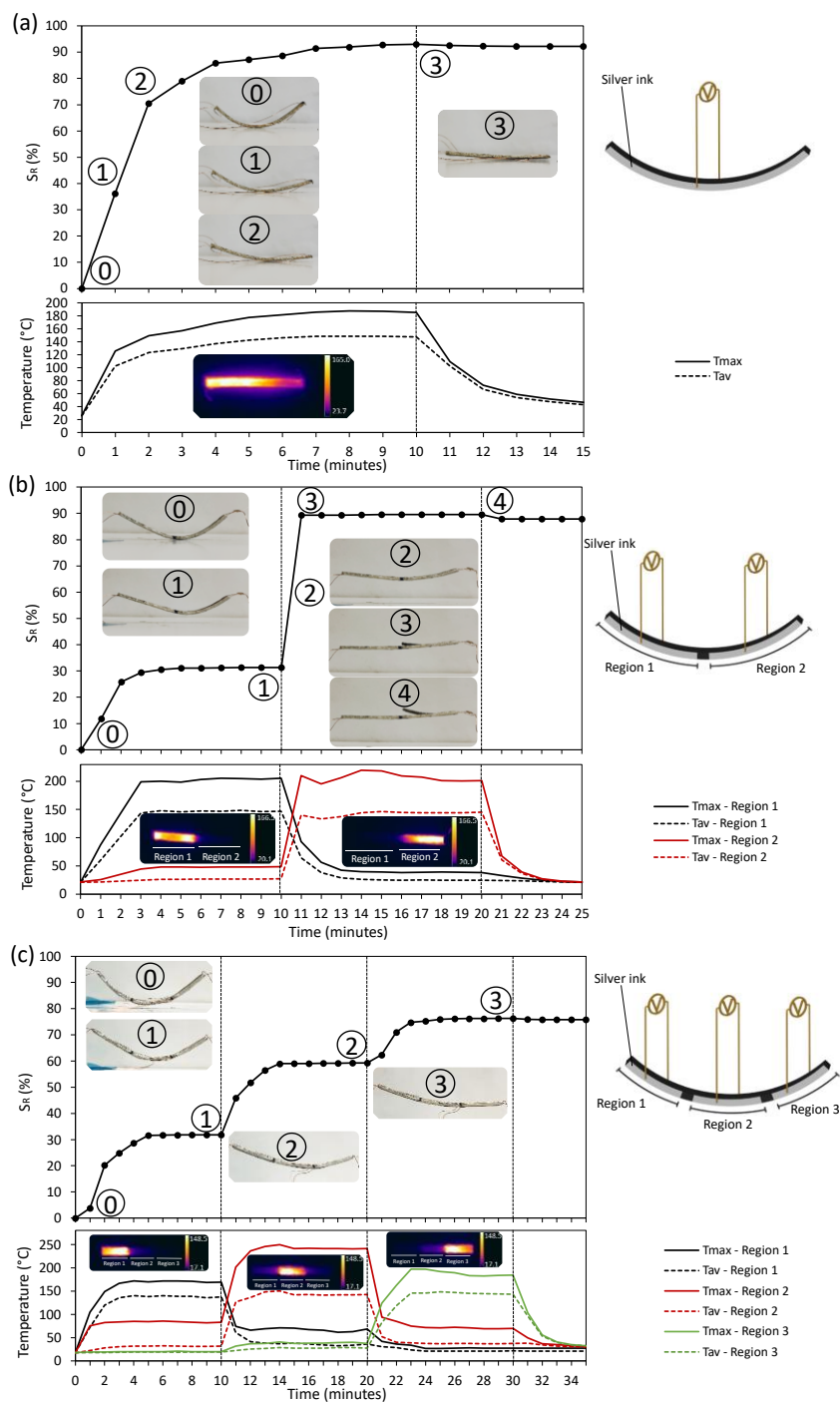


Figure 10.9. Electrothermally triggered selective shape memory recovery tests for 80:20 specimens fixed with the 135° mold with (a) 1 region, (b) 2 regions and (c) 3 regions.

10.4. Conclusions

The selective shape memory activation by electrothermal triggering in CNT-based nanocomposites by DLP technique has been investigated.

Several High Temp to Elastic resin (HT:ER) ratios have been explored. In this regard, it has been observed that the T_g , defined as the transition temperature (T_{trans}) for shape fixation and subsequent recovery, decreases with decreasing the HT:ER. However, the electrical conductivity decreases with decreasing the HT:ER ratio. It is explained by the effect of the Elastic Resin in the height barrier of the tunneling mechanisms, leading to values even below the percolation threshold for 0:100 samples. Therefore, as Joule's heating is correlated to the electrical conductivity of the samples, only the 100:0 and 80:20 systems were valid for shape memory activation by electrothermal triggering, reaching curvature angles of 90° and 135°, respectively.

In this context, these samples were subjected to different selective shape memory activations by placing several electrodes throughout the sample and dividing the specimen in one, two or three different regions that can be fixed and recovered individually and selectively. In every case, the values of the shape recovery were above 75 %, which indicates the promising potential of the proposed materials and technique for selective shape memory applications.

10.5. Acknowledgements

This work was supported by the Ministerio de Economía y Competitividad of Spanish Government [PID2019-106703RB-I00] and Comunidad de Madrid regional government [PROJECT ADITIMAT-CM (S2018/NMT-4411)].

10.6. References

- [1] Ngo T D, Kashani A, Imbalzano G, Nguyen K T Q and Hui D 2018 Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges *Compos. Part B* **143** 172–96
- [2] A. Balandin A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F and Ning Lau C 2008 Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene *Nano Lett.* **8** 902–7

- [3] De Volder M F L, Tawfick S H, Baughman R H and Hart A J 2013 Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications *Science* **339** 535–9
- [4] Amjadi M, Kyung K U, Park I and Sitti M 2016 Stretchable, Skin-Mountable, and Wearable Strain Sensors and Their Potential Applications: A Review *Adv. Funct. Mater.* **26** 1678–98
- [5] Nankali M, Nouri N M, Navidbakhsh M, Geran Malek N, Amindehghan M A, Montazeri Shahtoori A, Karimi M and Amjadi M 2020 Highly stretchable and sensitive strain sensors based on carbon nanotube-elastomer nanocomposites: The effect of environmental factors on strain sensing performance *J. Mater. Chem. C* **8** 6185–95
- [6] Shulaker M M, Hills G, Park R S, Howe R T, Saraswat K, Wong H-S P and Mitra S 2017 Three-dimensional integration of nanotechnologies for computing and data storage on a single chip *Nature* **547** 74–78
- [7] Zhang D, Xu S, Zhao X, Qian W, Bowen C R and Yang Y 2020 Wireless Monitoring of Small Strains in Intelligent Robots via a Joule Heating Effect in Stretchable Graphene–Polymer Nanocomposites *Adv. Funct. Mater.* **30** 1910809
- [8] Momeni F, Mohammad Mehdi Hassani S, Liu X and Ni J 2017 A review of 4D printing *Mater. Des.* **122** 42–79
- [9] Zhang Z X, Wang W Y, Yang J H, Zhang N, Huang T and Wang Y 2016 Excellent Electroactive Shape Memory Performance of EVA/PCL/CNT Blend Composites with Selectively Localized CNTs *J. Phys. Chem. C* **120** 22793–802
- [10] Loeblein M, Bolker A, Ngoh Z L, Li L, Wallach E, Tsang S H, Pawlik M, Verker R, Atar N, Gouzman I and Teo E H T 2018 Novel timed and self-resistive heating shape memory polymer hybrid for large area and energy efficient application *Carbon* **139** 626–34
- [11] Wan X, Zhang F, Liu Y and Leng J 2019 CNT-based electro-responsive shape memory functionalized 3D printed nanocomposites for liquid sensors *Carbon* **155** 77–87

- [12] Mu Q, Wang L, Dunn C K, Kuang X, Duan F, Zhang Z, Qi J H and Wang T 2017 Digital light processing 3D printing of conductive complex structures *Addit. Manuf.* **18** 74–83
- [13] Zhao Y, Huang W M and Fu Y Q 2011 Formation of micro/nano-scale wrinkling patterns atop shape memory polymers *J. Micromechanics Microengineering* **21** 067007
- [14] Ge Q, Sakhaei A H, Lee H, Dunn C K, Fang N X and Dunn M L 2016 Multimaterial 4D Printing with Tailorable Shape Memory Polymers *Sci. Rep.* **6** 31110
- [15] Sokolowski W M and Tan S C 2007 Advanced self-deployable structures for space applications *J. Spacecr. Rockets* **44** 750–4
- [16] Chiodo J D, Harrison D J and Billett E H 2001 An initial investigation into active disassembly using shape memory polymers *Proc. Inst. Mech. Eng. Part B* **215** 733–41
- [17] Gao B, Yang Q, Zhao X, Jin G, Ma Y and Xu F 2016 4D Bioprinting for Biomedical Applications *Trends Biotechnol.* **34** 746–56
- [18] Zarek M, Layani M, Eliazar S, Mansour N, Cooperstein I, Shukrun E, Szlar A, Cohn D and Magdassi S 2016 4D printing shape memory polymers for dynamic jewellery and fashionwear *Virtual Phys. Prototyp.* **11** 263–70
- [19] Zhang W, Zhang F, Lan X, Leng J, Wu A S, Bryson T M, Cotton C, Gu B, Sun B and Chou T W 2018 Shape memory behavior and recovery force of 4D printed textile functional composites *Compos. Sci. Technol.* **160** 224–30
- [20] Xie T 2010 Tunable polymer multi-shape memory effect *Nature* **464** 267–70
- [21] Mao Y, Yu K, Isakov M S, Wu J, Dunn M L and Jerry Qi H 2015 Sequential Self-Folding Structures by 3D Printed Digital Shape Memory Polymers *Sci. Rep.* **5** 13616
- [22] Felton S M, Tolley M T, Shin B, Onal C D, Demaine E D, Rus D and Wood R J 2013 Self-folding with shape memory composites *Soft Matter* **9** 7688–94

- [23] Fang L, Chen S, Fang T, Fang J, Lu C and Xu Z 2017 Shape-memory polymer composites selectively triggered by near-infrared light of two certain wavelengths and their applications at macro-/microscale *Compos. Sci. Technol.* **138** 106–16
- [24] Cortés A, Sánchez-Romate X F, Jiménez-Suárez A, Campo M, Ureña A and Prolongo S G 2020 Mechanical and strain-sensing capabilities of carbon nanotube reinforced composites by digital light processing 3D printing technology *Polymers* **12** 975
- [25] Jiménez-Suárez A, Martín-González J, Sánchez-Romate X F and Prolongo S G 2020 Carbon nanotubes to enable autonomous and volumetric self-heating in epoxy/polycaprolactone blends *Compos. Sci. Technol.* **199** 108321
- [26] Jiménez-Suárez A, Campo M, Sánchez M, Romón C and Ureña A 2012 Dispersion of carbon nanofibres in a low viscosity resin by calendering process to manufacture multiscale composites by VARIM *Compos. Part B* **43** 3104–13
- [27] Sánchez-Romate X F, Martín J, Jiménez-Suárez A, Prolongo S G and Ureña A 2020 Mechanical and strain sensing properties of carbon nanotube reinforced epoxy/poly(caprolactone) blends *Polymer* **190** 122236
- [28] Fan Z and Advani S G 2007 Rheology of multiwall carbon nanotube suspensions *J. Rheol.* **51** 585–604
- [29] Battisti A, Skordos A A and Partridge I K 2009 Monitoring dispersion of carbon nanotubes in a thermosetting polyester resin *Compos. Sci. Technol.* **69** 1516–20
- [30] Bilodeau R A, Fullwood D T, Colton J S, Yeager J D, Bowden A E and Park T 2015 Evolution of nano-junctions in piezoresistive nanostrand composites *Compos. Part B* **72** 45–52
- [31] Fang C, Zhang J, Chen X and Weng G J 2019 A Monte Carlo model with equipotential approximation and tunneling resistance for the electrical conductivity of carbon nanotube polymer composites *Carbon* **146** 125–38

- [32] Haghighi M, Ansari R and Hassanzadeh-Aghdam M K 2020 The effect of nanoparticle conglomeration on the overall conductivity of nanocomposites *Int. J. Eng. Sci.* **157** 103392
- [33] Bao W S, Meguid S A, Zhu Z H and Weng G J 2012 Tunneling resistance and its effect on the electrical conductivity of carbon nanotube nanocomposites *J. Appl. Phys.* **111** 093726
- [34] Simmons J G 1963 Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film *J. Appl. Phys.* **34** 1793–803
- [35] Hu N, Karube Y, Yan C, Masuda Z and Fukunaga H 2008 Tunneling effect in a polymer/carbon nanotube nanocomposite strain sensor *Acta Mater.* **56** 2929–36

Capítulo 11.

Discusión general de resultados

Capítulo 11. Discusión general de resultados

En el presente capítulo se expone una discusión conjunta de los resultados más relevantes recogidos en los Capítulos 3 - 10, mostrando a su vez figuras y tablas adicionales para una mejor comprensión de los resultados obtenidos en el marco de la presente Tesis Doctoral.

El capítulo se divide en dos secciones principales, correspondientes a cada una de las tecnologías de impresión 3D empleadas (*Direct Write* y *Digital Light Processing*), en las cuales se desarrollarán y discutirán de manera conjunta los principales resultados obtenidos con cada tecnología.

11.1. Nanocomposites impresos mediante *Direct Write*

La tecnología de impresión 3D *Direct Write* (DW) se basa en la extrusión de una pasta viscosa a través de una jeringa presurizada. Esta tecnología presenta una importante ventaja frente a otras tecnologías de impresión 3D para polímeros termoestables, siendo esta la posibilidad de imprimir con resinas de elevada viscosidad. Sin embargo, es una de las tecnologías de impresión que menor resolución ofrece, por lo que resulta una tecnología altamente indicada para la fabricación de estructuras con geometrías simples, como las de tipo circuito electrónico. Además, la tecnología *Direct Write* es fácilmente escalable para imprimir sobre grandes estructuras como las alas de los aviones o las palas de los aerogeneradores a diferencia de las tecnologías basadas en fotopolimerización líquida o lecho de polvo.

En este contexto, se planteó el desarrollo, mediante la tecnología *Direct Write*, de circuitos impresos dopados con nanopartículas de la familia del carbono como los CNT o las GNP para dotarlos de conductividad eléctrica. Una vez lograda la formación de caminos eléctricamente conductores en el circuito, se exploraron otras funcionalidades que ofrece la adición de este tipo de nanopartículas, como la capacidad de monitorización de la salud estructural (SHM) o el calentamiento por efecto Joule para realizar tratamientos de post-curado autónomo o para el desarrollo de sistemas anti-hielo y deshielo (ADIS). Además, se buscó el desarrollo de materiales multifuncionales que presenten simultáneamente las capacidades o funcionalidades anteriormente mencionadas, es decir, el desarrollo de ADIS basados en circuitos electrónicos impresos en 3D mediante la tecnología *Direct Write*, que a su vez fueran capaces de detectar y cuantificar la deformación producida en la estructura sobre la que son

impresos, así como la deformación y el daño que se produzca en el propio ADIS. En este sentido, el sistema desarrollado es capaz de adaptar el voltaje aplicado en función del número de cordones impresos fracturados para mantener un correcto funcionamiento como ADIS.

La Figura 11.1 muestra un resumen gráfico (*Graphical Abstract*) de los principales resultados obtenidos mediante la tecnología *Direct Write*, expuestos anteriormente en los Capítulos 3-6.

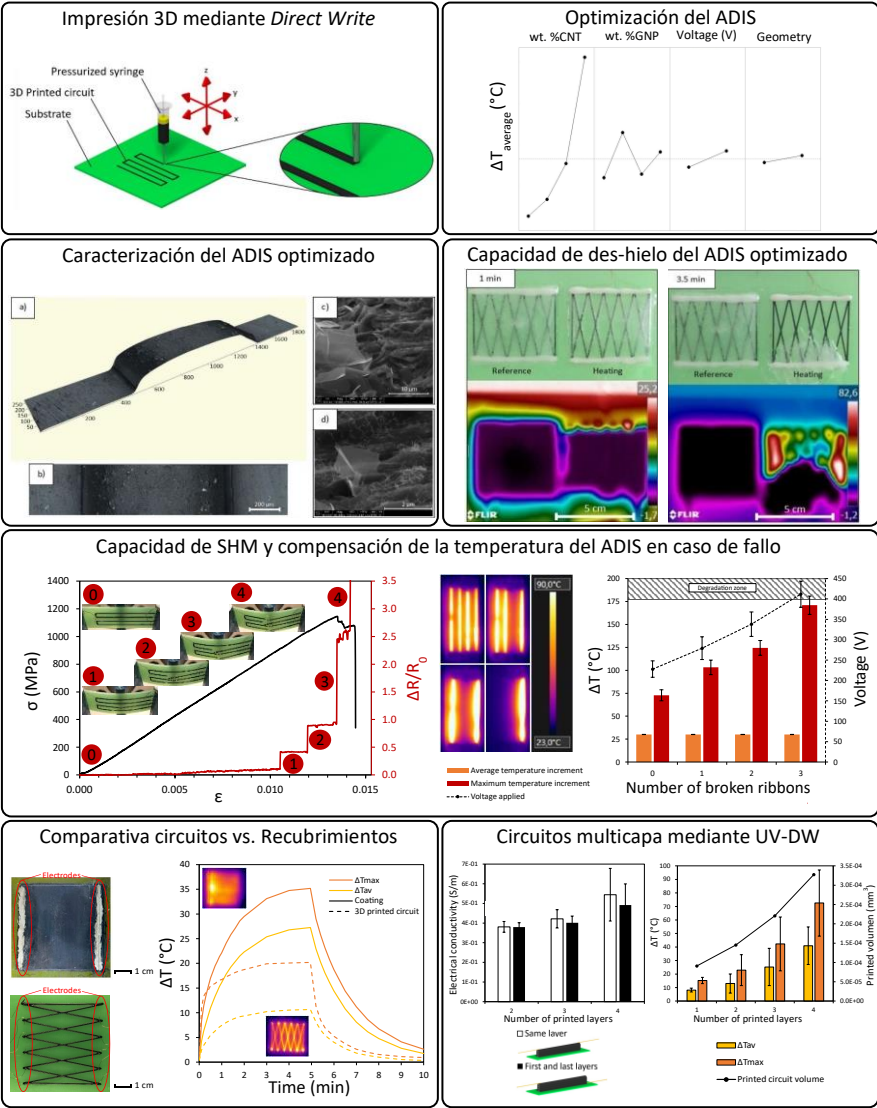


Figura 11.1. Resumen gráfico de los principales resultados obtenidos mediante la tecnología *Direct Write*.

11.1.1. Optimización del comportamiento como ADIS

Se decidió comenzar por la optimización de los parámetros de impresión 3D con matrices de curado térmico, dada la amplia experiencia del grupo de investigación en dichos materiales.

En primer lugar, se optimizó la capacidad de calentamiento por efecto Joule mediante un diseño de experimentos (DOE) por el método de Taguchi, entendiendo como tal la optimización del contenido en CNT y GNP, el voltaje aplicado y la geometría del circuito para maximizar el calentamiento por efecto Joule a la vez que la reproducibilidad del proceso de impresión.

Los resultados más relevantes de dicha optimización (Figuras 3.3 y 3.4) mostraron que la adición de CNT fue la variable con mayor influencia sobre la temperatura alcanzada por efecto Joule, mientras que la adición de GNP fue la variable con mayor influencia sobre la reproducibilidad del proceso de impresión junto con el incremento de viscosidad de la tinta conductora. En este sentido, la adición de GNP ofreció un efecto lubricante durante la extrusión de la tinta a través de la boquilla de impresión debido al deslizamiento de los planos grafénicos [1], reduciendo las variaciones en el flujo de tinta, lo cual provocaría heterogeneidades en el calentamiento del circuito o incluso discontinuidades en este (Figura 3.5).

En cuanto a la capacidad de calentamiento por efecto Joule, la adición de CNT aumentó significativamente la conductividad eléctrica del circuito, dada la elevada relación de forma de este tipo de nanorrefuerzo. Una mayor conductividad eléctrica se relaciona, para un nanocomposite de iguales dimensiones, con una menor resistencia eléctrica (ecuaciones 2.5 y 2.6). A su vez, para el mismo voltaje aplicado, una menor resistencia eléctrica supone una mayor intensidad de corriente según la ley de Ohm (ecuación 2.1). Finalmente, según la ley de Joule (ecuación 2.2), el calor generado por efecto Joule es directamente proporcional a la intensidad de corriente. Sin embargo, el bajo contenido en GNP añadido en relación con su umbral de percolación (por encima del 5 % en peso [2]) podría provocar el apantallamiento de la red conductora formada por los CNT, afectando de este modo a la conductividad eléctrica y por tanto a la capacidad de calentamiento [3]. A su vez, según la ley de Ohm y la ley de Joule (ecuaciones 2.1 y 2.2) un mayor voltaje aplicado implica una mayor intensidad de corriente y, por tanto, un mayor calor generado por efecto Joule. Finalmente, la geometría tipo rómbica ofreció una mayor capacidad

de calentamiento por efecto Joule, debido probablemente al mayor volumen de material depositado en los cruces entre cordones impresos, que favorecería el incremento local de la temperatura.

Por tanto, las variables optimizadas resultantes del DOE fueron: 2 % en peso de CNT, 2 % en peso GNP, un voltaje aplicado de 1000 V y la geometría tipo rómbica.

11.1.2. Caracterización del ADIS optimizado

En primer lugar, se realizó una caracterización morfológica de los cordones impresos del circuito optimizado mediante perfilometría óptica 3D, presentando una altura y anchura medias de $389 \pm 23 \mu\text{m}$ y $999 \pm 59 \mu\text{m}$, respectivamente, con un área transversal media de $0.266 \pm 0.015 \text{ mm}^2$. Los resultados obtenidos demuestran la excelente reproducibilidad del proceso de impresión dada la razonable variabilidad de las medidas.

Por otro lado, se observó mediante FEGSEM una homogénea distribución de nanopartículas a lo largo de la matriz (Figura 3.6c y 3.6d). Además, la interacción observada entre CNT y GNP podría generar un efecto sinérgico en las propiedades eléctricas y electrotérmicas debido al puenteo en los caminos conductores por parte de las GNP [3,4]. En este sentido, la conductividad eléctrica alcanzada por el circuito optimizado fue de $6.4 \pm 0.2 \cdot 10^{-2} \text{ S/m}$, similar a la alcanzada por otros estudios con nanoestructuras de la misma naturaleza [2-6] (Tabla 11.1).

Tabla 11.1. Conductividad eléctrica en función del tipo y contenido de nanoestructura obtenidos por diferentes estudios.

Contenido (% en peso)	Conductividad eléctrica (S/m)	Referencia
2 %CNT + 2 %GNP	6.4E-02	Este estudio
1.0 %CNT + 5.0 %GNP	2.4E-02	[2]
0.1 %CNT + 5.0 %GNP	1.7E-02	[3]
3.2 %CNT + 0.8 %GNP	1.0E-02	[4]
3.8 %CNT + 1.2 %GNP	1.5E-03	[5]
0.5 %CNT + 0.1 %GNP	1.0E-03	[6]

La capacidad de calentamiento del circuito optimizado fue evaluada mediante ensayos de calentamiento por efecto Joule aplicando 1000 V, alcanzando un incremento de la temperatura media con respecto a temperatura ambiente de 121°C tras 20 minutos de ensayo (Figura 3.7). A su vez, el tiempo necesario para alcanzar un incremento de temperatura media de 30°C (incremento mínimo necesario para lograr el deshielo en

condiciones de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ [7]) fue de tan solo 27 segundos. Por otro lado, se realizaron ensayos de calentamiento cíclico, mostrando una variación en la temperatura media de aproximadamente el 1 % en los diez ciclos llevados a cabo (Figura 4.7), demostrando así la reproducibilidad en el calentamiento que ofrecen los circuitos desarrollados.

11.1.3. Capacidad de post-curado autónomo por efecto Joule

La capacidad de calentamiento por efecto Joule no solamente es útil para aplicaciones anti-hielo y deshielo. Este calentamiento también puede emplearse, por ejemplo, para activar mecanismos de auto-reparación [8], memoria de forma [9] o, en este caso, para llevar a cabo tratamientos térmicos de post-curado autónomo. Esto, combinado con la versatilidad de la tecnología *Direct Write*, permitiría la implementación del ADIS tanto durante el proceso de fabricación de la estructura como *in situ* durante una operación de mantenimiento, llevando a cabo el post-curado fuera de autoclave (OoA).

En este contexto, el control de la temperatura del tratamiento de post-curado autónomo mediante efecto Joule permitió mantener una temperatura media constante, en torno a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, y considerablemente homogénea en los cordones impresos (Figura 4.5). Además, el estudio de la temperatura de transición vítrea (T_g) y la entalpía de curado (ΔH) mediante DSC mostró resultados similares en comparación con la muestra post-curada en estufa durante el mismo tiempo y temperatura (Figura 4.6). Más específicamente, las muestras post-curadas (tanto por efecto Joule como en estufa) mostraron un grado de curado similar entre ellas y notablemente superior a la muestra de control sin tratamiento, demostrando la excelente capacidad de post-curado autónomo por efecto Joule.

11.1.4. Capacidad de deshielo del ADIS optimizado

La capacidad de deshielo fue evaluada para el circuito optimizado resultante del DOE (contenidos en CNT y GNP del 2 % en peso, respectivamente, un voltaje aplicado de 1000 V y la geometría tipo rómbica).

El tiempo de deshielo registrado por el circuito conectado a la corriente eléctrica durante el ensayo fue de 3.5 min, finalizando con el deslizamiento de la capa de hielo, de aproximadamente 2.5 mm de

espesor, mientras la capa de hielo colocada sobre el circuito de control permaneció prácticamente inalterada (Figura 3.8).

Además, es importante destacar que este resultado se obtuvo sin la acción de ninguna fuerza externa que pudiera ayudar a la eliminación de la capa de hielo (como las fuerzas que podrían contribuir a su separación en estructuras en movimiento como son las palas de un aerogenerador o las alas de un avión).

Por tanto, los resultados obtenidos demuestran el potencial de los circuitos desarrollados como ADIS, ya que estos presentan la capacidad de alcanzar elevadas temperaturas con una relativamente baja potencia consumida (10 W aproximadamente).

11.1.5. Monitorización de la salud estructural (SHM) y capacidad de compensación de la temperatura del ADIS en caso de fallo

Se estudió, para los circuitos dopados con el contenido en nanopartículas optimizado en el DOE (2 % en peso de CNT y GNP, respectivamente), la capacidad de monitorizar tanto la deformación como el daño producido en los cordones impresos mediante ensayos de tracción y flexión llevados a cabo tanto en modo simple (hasta inducir la rotura del material) como en modo cíclico (rompiendo manualmente un cordón impreso por cada ciclo de carga y descarga), los cuales se muestran en la Figura 4.8.

Los resultados más relevantes de dicho estudio se exponen a continuación:

En primer lugar (Figura 4.9), la sensibilidad a la deformación fue independiente del número de cordones impresos fracturados, como se esperaba, debido a que esta es una propiedad intrínseca del material que depende de las interacciones entre nanopartículas adyacentes durante la deformación y no depende de la geometría de la muestra. Además, la sensibilidad a la deformación en tracción (8.20 ± 0.96) fue superior a la observada en flexión (5.33 ± 0.63) debido al efecto contrapuesto de la cara de compresión en la resistencia eléctrica total de la probeta en los ensayos de flexión en tres puntos. Sin embargo, la sensibilidad a la deformación alcanzada por los circuitos impresos desarrollados fue significativamente superior a las alcanzadas por las galgas metálicas convencionales (en torno a 2) [10].

Por otro lado, los repentinos incrementos registrados en la medida de la variación de la resistencia eléctrica normalizada ($\Delta R/R_0$) permitieron identificar la presencia de daño en el ADIS, así como cuantificar el número de cordones impresos fracturados. Esto se debe a la rotura de los caminos eléctricamente conductores que forman la red de nanopartículas conductoras en el nanocomposite. En este sentido, la $\Delta R/R_0$ tomó valores de 0.30 ± 0.15 , 0.96 ± 0.06 y 2.46 ± 0.01 para 1, 2 y 3 cordones fracturados, respectivamente (Figura 4.9).

En este contexto, conociendo el número de cordones fracturados a través de la medida de $\Delta R/R_0$, fue posible compensar la temperatura media de la zona mediante el incremento de la diferencia de potencial aplicada al circuito para mantener el correcto funcionamiento como ADIS (diferencia de temperatura media próxima a 30 °C con respecto a temperatura ambiente [7]). El ensayo de compensación de temperatura (Figura 4.10) reveló la necesidad de incrementar el voltaje desde 228 hasta 411 V para mantener constante la temperatura media con la sucesiva rotura de los cordones. Sin embargo, como consecuencia del incremento de voltaje, la temperatura máxima aumentó, alcanzando los 200 °C en el caso del circuito con 3 cordones impresos fracturados, temperatura cercana a la temperatura de degradación de la resina. Por tanto, el sistema sería capaz de actuar adecuadamente como ADIS desde 0 hasta 2 cordones fracturados mediante el incremento de la diferencia de potencial sin alcanzar la temperatura de degradación del sistema. En cambio, si se detectara la rotura de 3 o más cordones impresos adyacentes, el sistema se apagaría para evitar la acreción asimétrica de hielo, dado que no es posible mantener una diferencia de temperatura media de la zona de 30 °C con respecto a temperatura ambiente.

11.1.6. Comparativa de ADIS impresos en 3D frente a recubrimientos

Se realizó un estudio comparativo de la conductividad eléctrica y capacidad de calentamiento por efecto Joule entre los circuitos impresos por 3D mediante la tecnología *Direct Write* y recubrimientos basados en el mismo tipo de materiales, cuyo uso está actualmente más extendido como ADIS [7,11,12]. Para ello, se decidió fijar el área sobre la que son aplicados (5 x 5 cm²) y emplear los mismos contenidos de nanopartículas para ambos.

Los resultados de conductividad eléctrica mostraron valores ligeramente superiores de conductividad para los recubrimientos frente a los circuitos

(Figura 5.2a). A pesar de que la conductividad eléctrica es una propiedad intrínseca del material, la menor conductividad eléctrica alcanzada por los circuitos puede explicarse dada la relativamente pequeña sección transversal de los cordones impresos ($0.32 \pm 0.04 \text{ mm}^2$), haciéndolos más sensibles a defectos, como poros o disrupciones del flujo de tinta, lo cual puede dificultar la formación de la red conductora de nanopartículas.

Por otro lado, la temperatura alcanzada mediante efecto Joule siguió una tendencia similar a la observada con la conductividad eléctrica (Figura 5.2b). En este sentido, la temperatura alcanzada por los recubrimientos fue, en este caso, significativamente superior a la alcanzada por los circuitos no solamente debido a la mayor conductividad eléctrica, sino también a la mayor sección transversal de estos, $9.93 \pm 1.24 \text{ mm}^2$, frente a $3.88 \pm 0.04 \text{ mm}^2$ de los circuitos (de acuerdo con la discusión desarrollada en el apartado 11.1.1. de la presente memoria). Además, la diferencia entre la temperatura máxima y media fue mayor en el caso de los circuitos debido a las regiones de la probeta que no contienen material calefactor. Sin embargo, esta diferencia de temperatura podría reducirse significativamente mediante la aplicación de un recubrimiento térmicamente conductor que homogeneice la distribución de temperaturas, como se indica en la Figura 2.3.

A su vez, la temperatura aumentó con la concentración de nanorrefuerzo conductor debido a la mayor fracción volumétrica de este en la matriz, lo cual contribuye al aumento de la conductividad eléctrica (Figura 5.2a) y, por tanto, al calor generado por efecto Joule (Figura 5.2b), como se ha expuesto anteriormente. Sin embargo, para los circuitos con el mismo contenido total en nanopartículas (1 % en peso), siendo estos 1 %CNT y 0.5 %CNT + 0.5 %GNP, se observó tanto una mayor conductividad eléctrica como una mayor temperatura alcanzada por efecto Joule. Esto puede explicarse debido a la mayor influencia de la adición de las GNP con respecto a los CNT en la temperatura alcanzada por efecto Joule cuando estas son añadidas en pequeñas concentraciones (Figura 3.3). En este sentido, las GNP podrían estar favoreciendo la formación de caminos conductores mediante mecanismos de puenteo entre CNT, aumentando la conductividad eléctrica y, por tanto, el calentamiento por efecto Joule.

Finalmente, el ensayo de deshielo (Figura 5.3) llevado a cabo con la muestra que obtuvo la mayor capacidad de calentamiento por efecto Joule en el presente estudio (recubrimiento dopado con

1 %CNT + 0.5 %GNP) mostró un tiempo de deshielo de 3.1 minutos, resultado similar al obtenido para el ADIS optimizado en el Capítulo 3 de la presente memoria (3.5 minutos).

11.1.7. Desarrollo y caracterización de ADIS impresos en 3D mediante la tecnología UV-Direct Write

Dado el elevado tiempo de gel (superior a 7 - 8 horas) de las resinas de curado a temperatura ambiente empleadas en los estudios desarrollados (Capítulos 3 - 5), el crecimiento en capas para lograr una estructura tridimensional puede considerarse poco eficiente. Por tanto, se decidió adaptar el equipo de impresión para el empleo de resinas fotocurables, cuyo tiempo de gel se encuentra en el orden de segundos. Para ello, se diseñaron dos prototipos para adaptar el cabezal de una lámpara UV a la impresora 3D. La diferencia entre ambos prototipos radica en la estrategia seguida para llevar a cabo el proceso de impresión mediante la tecnología *UV-Assisted Direct Write*. El primero, *1-stage printing device*, permite la extrusión de la tinta conductora y el curado simultaneo de la misma focalizando el haz de luz UV directamente sobre la boquilla de extrusión. En cambio, el segundo prototipo, *2-stage printing device*, permite realizar el proceso de impresión en dos etapas diferenciadas: 1) extrusión de la tinta conductora y 2) fotocurado del circuito, mediante el barrido del haz de luz UV sobre el mismo, alejado de la boquilla de extrusión (Figura 6.1).

El estudio morfológico llevado a cabo sobre los cordones impresos usando los dos prototipos (Figura 6.5) mostró una significativamente mejor precisión y distribución en los cordones impresos con el dispositivo de impresión en 2 etapas con respecto al de 1 etapa al aumentar el número de capas impresas, permitiendo obtener cordones más esbeltos (mayor altura y menor anchura). Esto se debe a que, al usar el dispositivo de impresión en 1 etapa, la luz UV se focaliza directamente sobre la boquilla de impresión durante el proceso de extrusión, lo cual puede bloquear parcial o totalmente el flujo de tinta a través de la misma debido a la fotopolimerización de la tinta en su interior. Este bloqueo puede causar desalineamiento de los cordones impresos e incluso variaciones o interrupción del flujo, lo cual se observa a su vez como una ligera reducción en la sección transversal de los cordones.

Por las diferentes razones anteriormente mencionadas (cordones más esbeltos, homogéneos y adecuadamente distribuidos, además de favorecer un proceso de impresión más robusto y reproducible), es

recomendable emplear la configuración con el dispositivo de impresión en 2 etapas a pesar del incremento en el tiempo de impresión.

Tras optimizar el proceso de impresión mediante la tecnología *UV-Direct Write*, se analizaron tanto la conductividad eléctrica como la capacidad de calentamiento por efecto Joule en función del número de capas impresas.

La conductividad eléctrica aumentó ligeramente con el incremento de capas impresas, de $3 \cdot 10^{-1}$ a $5 \cdot 10^{-1}$ S/m (Figura 6.6a). De acuerdo con lo expuesto anteriormente, la conductividad eléctrica es una propiedad intrínseca del material, por lo que no debería variar en función de la geometría de la muestra. Sin embargo, la relativa pequeña sección transversal de los cordones impresos ($0.4 - 1.5 \text{ mm}^2$) los hace particularmente sensibles a la presencia de defectos como poros o variaciones locales en el flujo de tinta, lo cual podría afectar a la formación de la red conductora y por tanto a la conductividad eléctrica. En este sentido, los circuitos que presentaron una mayor sección transversal al aumentar el número de capas presentaron una mayor conductividad eléctrica debido a la menor probabilidad de contener defectos críticos que dificultaran la formación de la red eléctricamente conductora. El análisis del efecto de la intercara entre capas en la conductividad eléctrica (Figura 6.6b) mostró una ligera disminución de esta propiedad para las muestras con electrodos colocados en la primera y última capa, en comparación con las muestras con electrodos colocados en la misma capa. Estos resultados pueden explicarse debido a la presencia de defectos como aire ocluido al depositar una nueva capa o gases atrapados durante el proceso de fotopolimerización. Sin embargo, los resultados mostraron que la presencia de defectos como los mencionados anteriormente no supone una pérdida significativa de la conductividad eléctrica (siendo esta pérdida menor de un 10 % para la condición más significativa, correspondiente al circuito con 4 capas).

Por otro lado, el estudio de calentamiento por efecto Joule en función del número de capas impresas (Figura 6.7) mostró, como se esperaba, un incremento de la temperatura del circuito al aumentar el número de capas impresas. Como se ha expuesto anteriormente, una mayor conductividad eléctrica, combinado con una mayor área transversal en los circuitos impresos, induce un mayor calor liberado por efecto Joule. Además, al incrementar el número de capas impresas, el área específica del circuito decrece, minimizando las pérdidas de calor.

11.2. Nanocomposites impresos mediante *Digital Light Processing*

La escasa resolución ofrecida por el equipo de impresión de *Direct Write* disponible, limita enormemente la fabricación de nanocomposites de geometría compleja y con alto grado de detalle. Por tanto, una vez estudiado el desarrollo de los circuitos impresos con capacidad de SHM y deshielo, se decidió cambiar la tecnología de impresión por una que permitiera obtener nanocomposites multifuncionales de geometría compleja y con elevada resolución.

La tecnología seleccionada fue *Digital Light Processing* (DLP), la cual se basa en la fotopolimerización líquida de una resina fotocurable mediante la irradiación selectiva de esta, capa a capa, con luz UV proveniente de un proyector digital de alta resolución.

En los estudios realizados con la tecnología DLP, no se contempló el empleo de GNP por el elevado contenido necesario para alcanzar el umbral de percolación eléctrica [2], lo cual supondría un pronunciado efecto de apantallamiento de la luz UV, además de un sustancial incremento en la viscosidad de la mezcla, siendo estos factores más críticos para la tecnología DLP que para DW. En este caso, se decidió dopar resinas fotocurables con CNT para dotar a las piezas fabricadas de conductividad eléctrica y, entonces, explorar diversas funcionalidades que esto permite. Más específicamente, se analizó el efecto de la geometría de los CNT empleados; de pared simple, doble o múltiple (SWCNT, DWCNT y MWCNT, respectivamente), en el grado de dispersión alcanzado, así como la estabilidad de esta mediante microscopía óptica con luz transmitida (TOM), en la conductividad eléctrica, en las propiedades mecánicas y electromecánicas, así como en la capacidad de calentamiento por efecto Joule.

En este contexto, fue posible desarrollar tanto sensores de fuerza de geometría compleja como materiales compuestos de matriz polimérica con memoria de forma activados eléctricamente. La capacidad de memoria de forma fue evaluada a su vez en estufa convencional y mediante calentamiento con lámpara IR.

La Figura 11.2 muestra un resumen gráfico (*Graphical Abstract*) de los principales resultados obtenidos mediante la tecnología *Digital Light Processing*, expuestos anteriormente en los Capítulos 7-10.

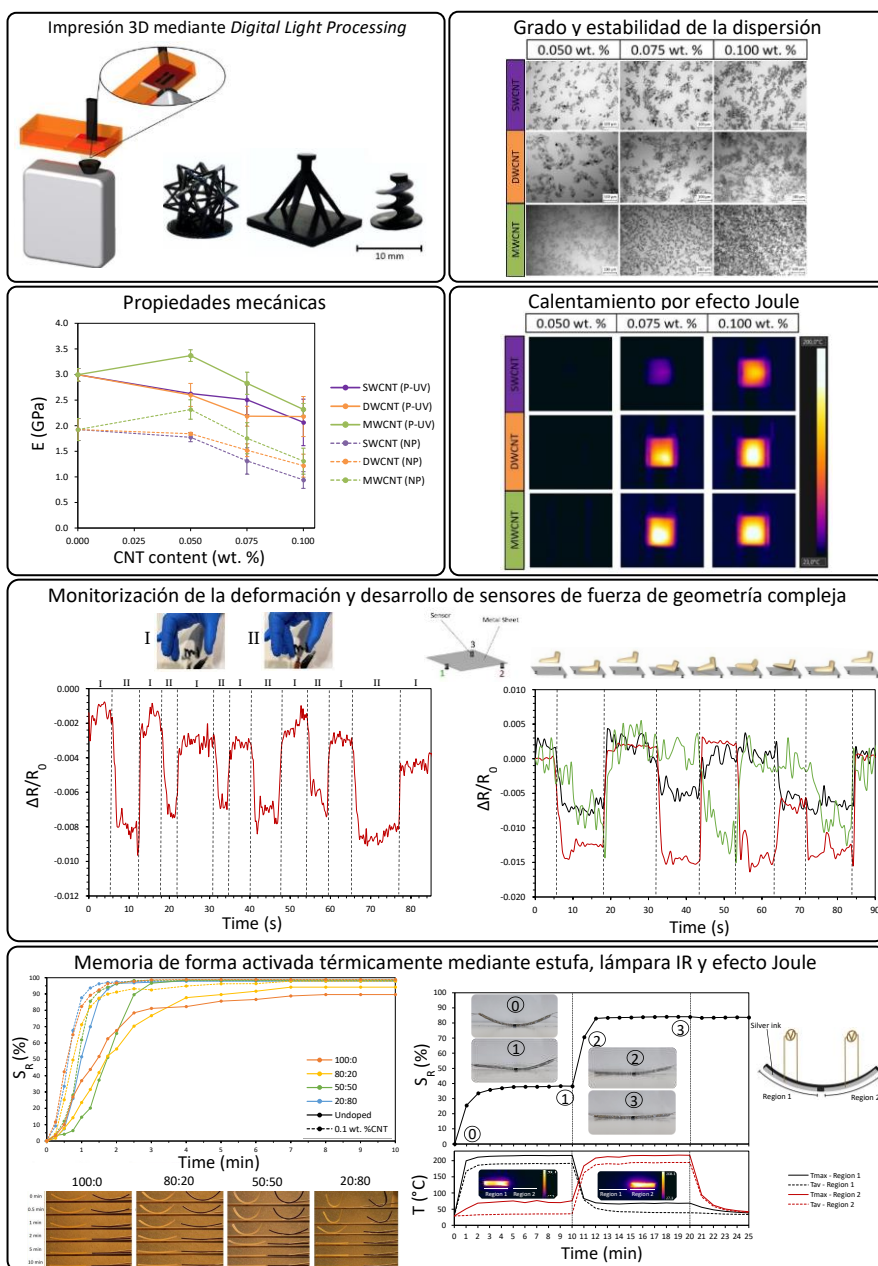


Figura 11.2. Resumen gráfico de los principales resultados obtenidos mediante la tecnología *Digital Light Processing*.

11.2.1. Estudio del grado de dispersión alcanzado y la estabilidad del mismo en función del tipo y contenido de CNT

Los resultados del estudio del grado de dispersión en función del tipo y contenido de CNT (Figura 8.6) mostraron una mejor dispersión de los MWCNT en comparación con los DWCNT y SWCNT para cada contenido, observado tanto en las micrografías como mediante el análisis del tamaño de agregados de CNT y el área ocupada por estos. En este sentido, las dispersiones obtenidas con MWCNT mostraron una mayor área ocupada por nanorrefuerzo, seguido por las obtenidas con DWCNT y SWCNT, respectivamente, lo cual se relaciona a su vez con un mayor porcentaje de aglomerados de pequeño tamaño. Un adecuado proceso de dispersión lograría romper los aglomerados de nanorrefuerzo y distribuirlo homogéneamente en la matriz, por lo que el tamaño medio de los aglomerados disminuiría y consecuentemente aumentaría el área ocupada por nanorrefuerzo. La elevada superficie específica y relación de forma de los DWCNT y SWCNT respecto a los MWCNT (alrededor de 13000 para los SWCNT, 11000 para los DWCNT, y en torno a 150 para los MWCNT) indujo una mayor tendencia a la aglomeración [13,14]. Además, la presencia de grupos funcionales hidroxilo (OH^-) en los SWCNT favorecería en mayor medida la tendencia al enrollamiento de dichos nanotubos, reduciendo así su relación de forma efectiva [15].

Sin embargo, para las dispersiones menos efectivas (obtenidas con SWCNT y DWCNT), el aumento del contenido en CNT indujo una mejora de la dispersión, observado como un incremento de la fracción de agregados de menor tamaño en detrimento de los de mayor tamaño. Esto se debe a la mayor efectividad del proceso de calandrado con el aumento de viscosidad de la dispersión al incrementar el contenido en CNT [16]. Por otro lado, la dispersión con MWCNT, la cual ya era considerablemente efectiva para el menor contenido estudiado, empeoró ligeramente con el aumento de la concentración de nanorrefuerzo, observado mediante el aumento del tamaño de los agregados debido a la mayor tendencia a la reaglomeración. Estos resultados concuerdan con los obtenidos al aplicar el modelo desarrollado por Sanchez-Romate et al. (Figura 11.3). En este sentido, el grado de agregación disminuyó para las dispersiones con SWCNT y DWCNT al aumentar el contenido en CNT debido a la mayor efectividad del proceso de dispersión mediante calandrado, mientras que se mantuvo prácticamente constante para las dispersiones con MWCNT,

ya que el proceso de dispersión fue adecuado incluso para el menor contenido estudiado.

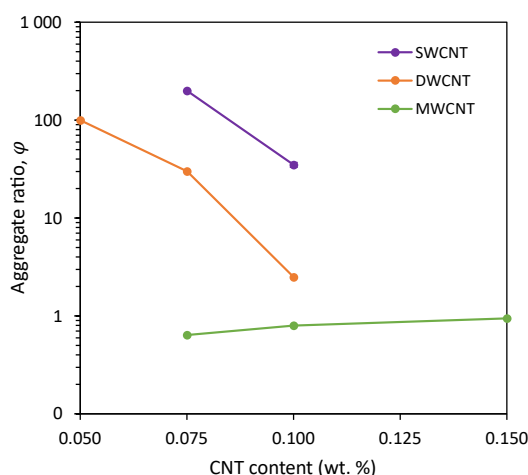


Figura 11.3. Grado de agregación del nanorrefuerzo en función del contenido en CNT.

Además, el estudio de la temperatura de transición vítrea mediante DSC (Figura 8.7) reveló la correlación entre el área ocupada por CNT y la T_g final obtenida en el nanocomposite. En este contexto, una mayor área ocupada por CNT indujo la disminución de la T_g del nanocomposite debido al apantallamiento de la luz UV por parte de los CNT, dificultando el proceso de fotopolimerización.

Por otro lado, la Figura 11.4 muestra el estudio de la estabilidad de la dispersión para los diferentes tipos de CNT añadidos en un 0.1 % en peso. Se observó (Figura 11.4a) el deterioro de la dispersión al aumentar el tiempo desde el proceso de calandrado para las dispersiones realizadas tanto con el tipo de CNT homogéneamente disperso (MWCNT) como con DWCNT, presentando estas últimas dispersiones un comportamiento intermedio entre las obtenidas con MWCNT y SWCNT. El empeoramiento de la dispersión se observó mediante una disminución del área ocupada por CNT (Figura 11.4b) y el aumento del tamaño de los agregados (Figura 11.4c). Este fenómeno se debe a las interacciones entre nanotubos y aglomerados de nanotubos causadas por las fuerzas de Van der Waals, las cuales inducen la reaglomeración [17]. Sin embargo, las dispersiones que contienen SWCNT, no se vieron prácticamente afectadas por el incremento del tiempo desde el calandrado dada su pobre grado de dispersión inicial.

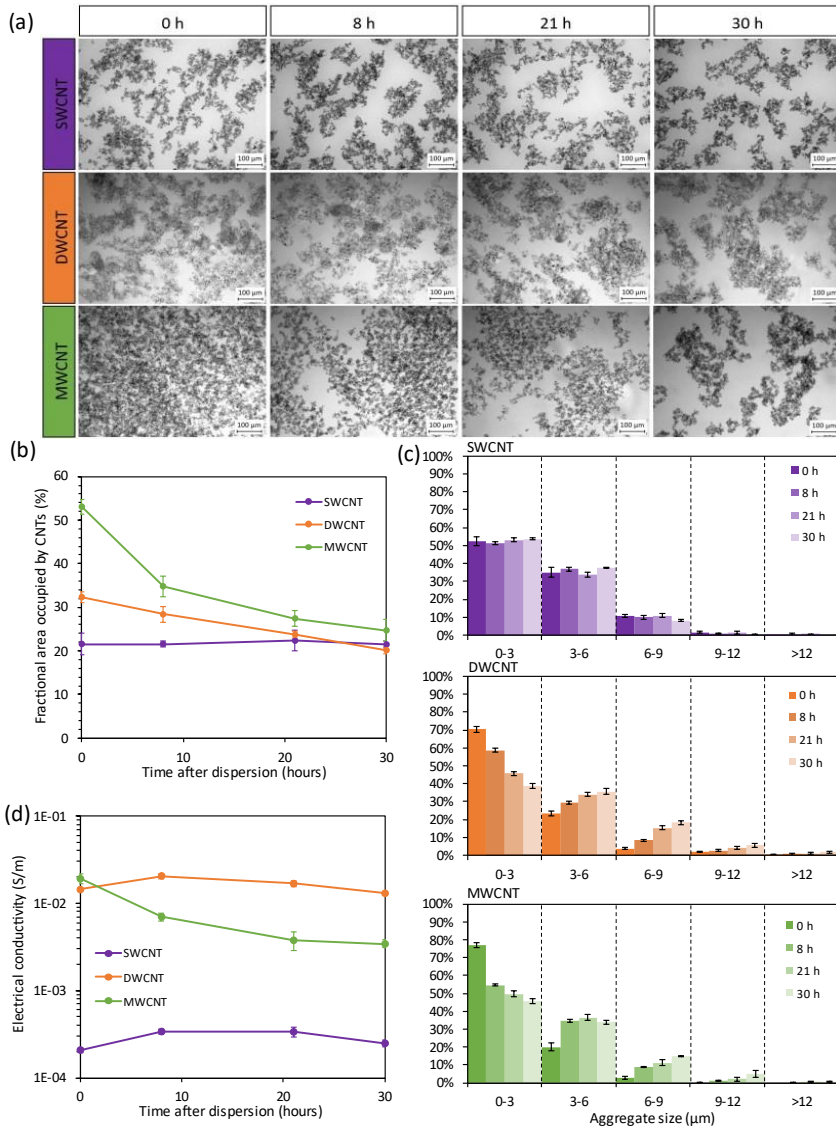


Figura 11.4. Estudio de la estabilidad de la dispersión de 0 a 30 horas tras la finalización del proceso de calandrado. (a) micrografías obtenidas mediante TOM, (b) área ocupada por CNT, (c) distribución del tamaño de los aglomerados de CNT y (d) conductividad eléctrica de los nanocomposites.

Por otro lado, se observó una variación en la conductividad eléctrica de las muestras obtenidas con las diferentes dispersiones en función del tiempo desde el calandrado (Figura 11.4d). Las muestras obtenidas con MWCNT presentaron una caída en la conductividad eléctrica de en torno a un orden

de magnitud al aumentar el tiempo desde el proceso de calandrado, lo cual se debe a la tendencia a la reaglomeración del nanorrefuerzo como se ha explicado anteriormente. Este efecto es especialmente pronunciado en resinas de baja viscosidad como es el caso de las resinas para DLP. Sin embargo, para las dispersiones con DWCNT y SWCNT, que presentaban un peor grado de dispersión en comparación con las obtenidas con MWCNT, la conductividad eléctrica se mantuvo prácticamente constante debido al mayor grado de agregación que presentaban inicialmente. Estos resultados demuestran la importancia de llevar a cabo el proceso de impresión en las primeras horas tras la dispersión del nanorrefuerzo.

11.2.2. Estudio de la conductividad eléctrica y el calentamiento por efecto Joule en función del tipo y contenido de CNT

El estudio de la conductividad eléctrica en función del tipo y contenido en peso de CNT (Figura 8.2), mostró un umbral de percolación diferente para cada tipo de CNT, siendo estos por debajo de 0.050, en torno a 0.050 y 0.075 % en peso para DWCNT, MWCNT y SWCNT, respectivamente. Estos resultados concuerdan con los obtenidos anteriormente en el estudio del grado de dispersión alcanzado y la estabilidad del mismo, ya que, en las primeras horas desde el calandrado, la conductividad eléctrica alcanzada por las muestras de DWCNT y MWCNT fue similar, siendo mucho menor para SWCNT (Figura 11.4d). La menor conductividad eléctrica y mayor umbral de percolación de las muestras que contienen SWCNT se debe, como ya se ha expuesto anteriormente, al peor grado de dispersión logrado, causado por su elevada superficie específica y relación de forma, así como a la presencia de grupos funcionales que podrían favorecer su enrollamiento [15].

En este contexto, la conductividad eléctrica que presentaron los nanocomposites se relaciona directamente con la temperatura alcanzada por efecto Joule (Figura 11.5). Se puede observar cómo las muestras dopadas con MWCNT y DWCNT alcanzaron temperaturas máximas (Figura 11.5a) y medias (Figura 11.5b) similares, aunque significativamente superiores a las alcanzadas por las muestras dopadas con SWCNT debido a la menor conductividad eléctrica presentada por estas últimas. A su vez, un aumento en la concentración de CNT indujo una mayor temperatura alcanzada por efecto Joule debido al incremento en la conductividad eléctrica del nanocomposite al aumentar la fracción volumétrica de refuerzo. La Figura 11.5c muestra las termografías

obtenidas durante el máximo calentamiento alcanzado por cada muestra, las cuales ilustran los resultados anteriormente comentados acerca de la influencia del contenido y tipo de CNT en el calentamiento por efecto Joule. Finalmente, la diferencia entre la temperatura máxima y media alcanzada por cada muestra puede relacionarse directamente con una mayor o menor presencia de heterogeneidades en la muestra como la presencia de agregados de CNT. En este contexto, los nanocomposites que presentaron un menor grado de agregación, mostraron a su vez un calentamiento más homogéneo (Figura 11.5d).

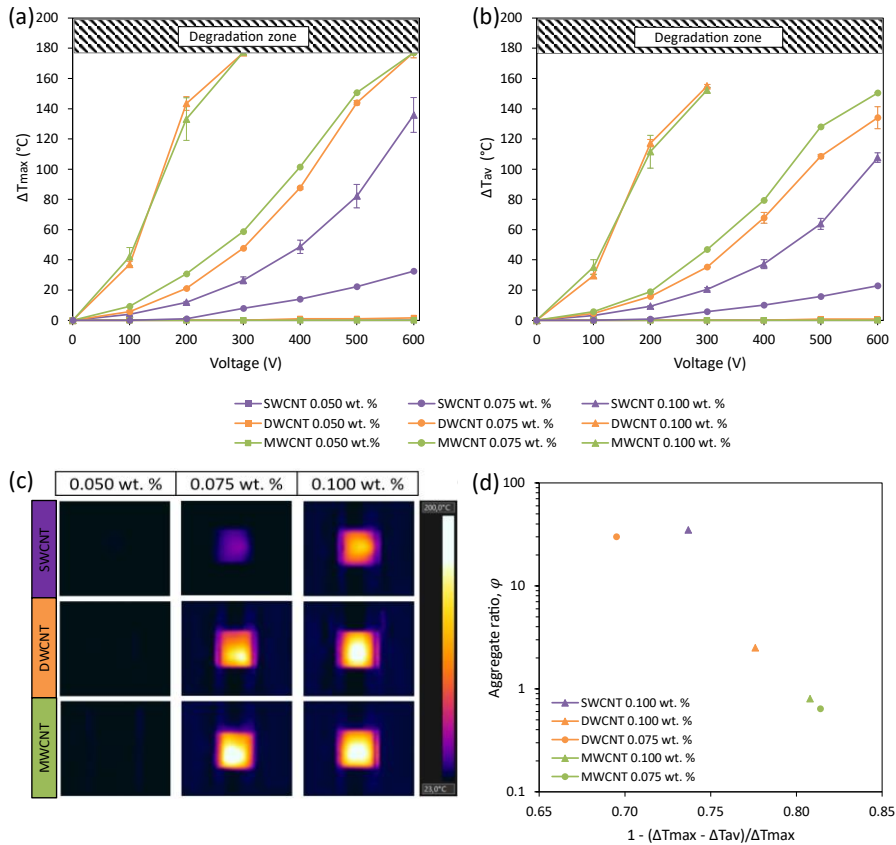


Figura 11.5. Caracterización de la capacidad de calentamiento por efecto Joule en función del tipo y contenido de CNT. Diferencia de temperatura máxima (a) y media (b) con respecto a temperatura ambiente en función del voltaje aplicado. (c) termografías del máximo calentamiento alcanzado por cada muestra. (d) relación entre el grado de agregación y homogeneidad en el calentamiento para las muestras que alcanzaron al menos 100 °C.

11.2.3. Estudio de las propiedades mecánicas en función del tipo y contenido en CNT

La Figura 11.6 muestra el módulo elástico a tracción (Figura 11.6a) y a flexión (Figura 11.6b) en función del tipo y contenido de CNT, además de cómo afecta el tratamiento de post-curado UV (P-UV) en dicha propiedad.

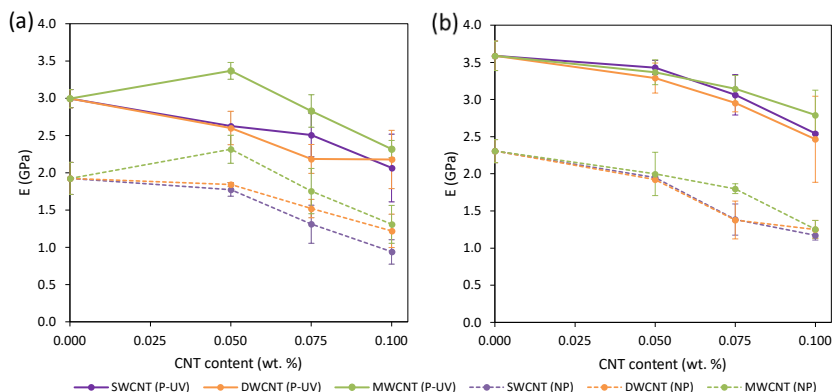


Figura 11.6. Módulo elástico a tracción (a) y flexión en tres puntos (b) en función del tipo y contenido de CNT, además del tratamiento de post-curado.

En primer lugar, el tratamiento de post-curado UV logró mejorar las propiedades mecánicas debido al mayor grado de entrecruzamiento alcanzado (Figura 7.9 y Figura 7.10). Por otro lado, se observó para ambos modos de carga una tendencia decreciente en el módulo elástico al incrementar el contenido en nanorrefuerzo, lo cual se debe al efecto de apantallamiento de la luz UV por parte de los CNT. Un mayor contenido en CNT se relaciona con una mayor área ocupada por nanorrefuerzo, lo cual induce un mayor efecto de apantallamiento UV y, por tanto, un menor grado de curado (Figura 8.7).

Sin embargo, a pesar de que los nanocomposites dopados con MWCNT presentaron un mayor grado de dispersión y, por tanto, una mayor área ocupada por CNT, lo cual conducía a la obtención de nanocomposites con un menor grado de curado, presentaron a su vez un módulo elástico superior al de los nanocomposites dopados con DWCNT y SWCNT. Esto se debe a la presencia de aglomerados de nanorrefuerzo en las probetas dopadas con DWCNT y SWCNT, que actúan como concentradores de tensiones. Analizando los resultados más en detalle, se observó, para el caso de los ensayos de tracción en probetas dopadas con MWCNT, cómo el módulo elástico aumentó en primera instancia al añadir un 0.050 % en

peso de MWCNT con respecto a las muestras sin dopar, debido a un refuerzo efectivo por parte de las nanoestructuras empleadas. Sin embargo, al aumentar el contenido de CNT por encima de 0.050 % en peso, el módulo elástico disminuyó debido al apantallamiento UV por parte de los nanotubos. En este contexto, existe un efecto contrapuesto en las propiedades mecánicas con la adición de CNT entre la capacidad de refuerzo de estos y el apantallamiento UV que generan, reduciendo el grado de curado final del nanocomposite y por tanto las propiedades mecánicas. Por otro lado, un mayor contenido en CNT podría dificultar el movimiento de las cadenas poliméricas durante el proceso de fotocurado, induciendo un menor grado de curado y, por tanto, peores propiedades mecánicas [18].

11.2.4. Monitorización de la salud estructural: Fabricación de sensores de geometría compleja

En cuanto a la sensibilidad a la deformación, esta fue estudiada tanto para sollicitaciones de tracción (Figura 8.4a) como flexión en tres puntos (Figura 8.4b) en función del tipo y contenido de CNT.

En primer lugar, se observó, como se esperaba, una menor sensibilidad a la deformación en condiciones de flexión (0.8 - 1.3) con respecto a la sensibilidad alcanzada en los ensayos de tracción (1.9 - 3.5), lo cual se debe al efecto contrapuesto que induce la cara de compresión sobre la resistencia eléctrica total del nanocomposite en los ensayos de flexión [19].

Por otro lado, se observó una tendencia decreciente de la sensibilidad a la deformación al incrementar el contenido en CNT. Esto se debe a que, cerca del umbral de percolación eléctrica, el mecanismo de conducción predominante es la conducción túnel, la cual presenta una respuesta exponencial en la resistencia eléctrica del nanocomposite ante los cambios producidos en la distancia entre nanopartículas. A medida que se incrementa el contenido en CNT por encima del umbral de percolación eléctrica, toma protagonismo el mecanismo de conducción por contacto eléctrico, el cual presenta una tendencia lineal con la variación de la distancia entre partículas.

Realizando un balance entre coste, propiedades mecánicas, sensibilidad a la deformación y conductividad eléctrica, se decidió emplear MWCNT

como nanorrefuerzo en una concentración de 0.1 % en peso para el desarrollo de sensores de fuerza de geometría compleja.

En este contexto, se desarrollaron dos sensores con diferente geometría: un muelle y un dispositivo de tres columnas (*three-column device*) (Figura 8.5). En primer lugar, se realizaron ciclos de compresión empleando una máquina de ensayos universal para las dos geometrías, mostrando un excelente y reproducible comportamiento como sensores de fuerza. Por otro lado, el muelle permitió registrar ciclos de compresión llevados a cabo manualmente gracias a su relativa baja rigidez. Finalmente, empleando los dispositivos de tres columnas, que presentaron una significativamente mayor rigidez que los muelles, se desarrolló un sensor de la pisada a partir de tres de estos dispositivos, distribuidos bajo una placa metálica. Cada sensor registró individualmente una señal eléctrica, de modo que permitiera conocer en tiempo real la fuerza aplicada sobre cada uno de ellos. En este sentido, el sensor de pisada desarrollado permitió reconocer satisfactoriamente los diferentes movimientos llevados a cabo secuencialmente sobre la plataforma, demostrando la viabilidad de los materiales desarrollados para su aplicación como sensores de fuerza y/o deformación.

11.2.5. Memoria de forma

Dada la elevada rigidez de la resina HT, lo cual limita su comportamiento para aplicaciones de memoria de forma, se decidió mezclar dicha resina en diferentes proporciones con otra resina comercial (ER) del mismo fabricante, a su vez basada en monómeros acrilados y oligómeros metacrilados, la cual presenta un comportamiento más flexible.

Se obtuvieron nanocomposites mediante impresión 3D por DLP para las diferentes proporciones HT:ER (100:0, 80:20, 50:50, 20:80 y 100:0), dopados con 0.1 % en peso de MWCNT. La selección del tipo y contenido de CNT se realizó atendiendo a aspectos y propiedades como el coste del nanorrefuerzo, las propiedades mecánicas, la conductividad eléctrica, la capacidad de calentamiento por efecto Joule y la sensibilidad a la deformación.

Previo al proceso de impresión, se llevó a cabo un estudio fotorreológico de las diferentes formulaciones (Figura 9.2). En él, todas las formulaciones mostraron una elevada fotoreactividad, es decir, tiempos cortos de irradiación para inducir el entrecruzamiento y una elevada cinética de

curado, alcanzando el punto de gel en pocos segundos (por debajo de 8 segundos). No se observaron diferencias significativas para las formulaciones en función de la proporción HT:ER que limitaran la capacidad de impresión con dichas formulaciones. Sin embargo, analizando los resultados en detalle, se observó una ligeramente menor reactividad de la resina ER con respecto a la resina HT. Además, la adición de CNT provocó el aumento del tiempo de inducción y del tiempo de gel, lo cual se relaciona con cinéticas de curado más lentas. La disminución de la fotorreactividad causada por la adición de CNT se debe al fenómeno de apantallamiento de la luz UV por parte del nanorrefuerzo, lo cual dificulta la captación de radiación UV por parte del fotoiniciador.

Por otro lado, la adición de nanorrefuerzo aumentó la viscosidad de la formulación, lo cual resultó en un mayor G' observado, antes de iniciar el proceso de fotocurado mediante la activación de la lámpara UV. Estos resultados concuerdan con los ensayos de viscosidad llevados a cabo en el viscosímetro *Brookfield* (Figura 11.7), donde la adición de CNT aumentó significativamente la viscosidad de la formulación. Además, la diferencia de viscosidad entre las muestras dopadas y sin dopar fue más acusada al incrementar el contenido en resina ER. La mayor viscosidad de la resina ER aumentó la eficiencia del proceso de calandrado, obteniendo un mayor grado de dispersión del nanorrefuerzo en la matriz polimérica (Figura 10.3) y aumentando, por tanto, la viscosidad en mayor medida [20].

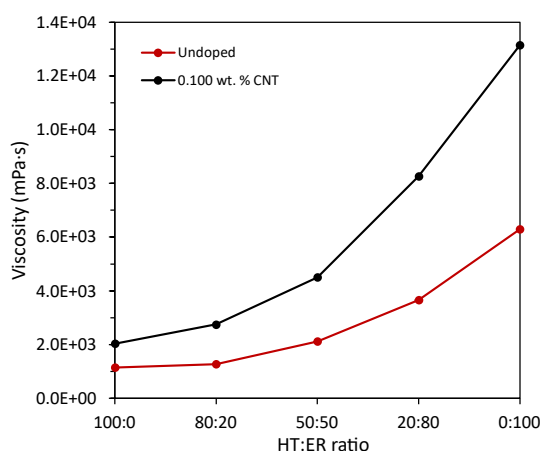


Figura 11.7. Viscosidad en función de la proporción HT:ER y la adición de CNT.

Los ensayos de DMTA revelaron grandes diferencias entre las dos resinas empleadas (Figura 9.3). La resina ER mostró una pronunciada caída en E' y

un pico de $\tan \delta$ elevado y estrecho, lo cual se relaciona con una distribución estrecha en los tamaños de las cadenas poliméricas que componen la red entrecruzada. Sin embargo, la resina HT mostró una caída en E' mucho menor, además de un pequeño y ancho pico de $\tan \delta$ debido a la heterogeneidad de la red, presentando una ancha distribución en la longitud de los segmentos de cadenas poliméricas entre puntos de entrecruzamiento.

Analizando las curvas más en detalle (Figura 9.4) se observó que las probetas obtenidas con la resina HT pura presentaron un elevado E' a 25 °C (por encima de 3.00 GPa) y una elevada T_g medida mediante el máximo del pico de $\tan \delta$ (cercana a 200 °C) debido a la elevada densidad de entrecruzamiento y rigidez de los segmentos de las cadenas poliméricas. Por otro lado, las probetas obtenidas con la resina ER pura presentaron un bajo E' (en torno a 0.02 GPa) y una baja T_g medida mediante el máximo del pico de $\tan \delta$ (alrededor de 15 °C). En este sentido, es posible adaptar las propiedades mecánicas y la T_g de los materiales desarrollados en un amplio rango, simplemente variando la proporción HT:ER.

La adición de CNT no produjo diferencias significativas con respecto a las probetas sin dopar en cuanto al E' , la T_g , y la densidad de entrecruzamiento. Esto confirma la efectividad del proceso de impresión 3D mediante DLP, combinado con los tratamientos de post-curado UV y térmico, mediante los cuales fue posible superar el efecto de apantallamiento de la luz UV por parte de los CNT, alcanzando grados de curado y propiedades mecánicas similares o incluso superiores a las resinas sin dopar. De hecho, los ensayos de tracción (Figura 9.S1) revelaron un incremento del 15 - 25 % en el módulo elástico a tracción y de un 25 - 35 % en la resistencia a tracción para las resinas dopadas con respecto a las no dopadas con contenidos en resina ER iguales o inferiores al 50 %.

La Figura 11.8 muestra ejemplos de curvas de tracción de probetas impresas con la misma proporción HT:ER (100:0), sin dopar y dopadas con 0.1 % en peso de MWCNT, en función del tratamiento de post-curado recibido: sin tratamiento de post-curado (NP) con post-curado UV (UV-P) y con post-curado UV y térmico (UV&T-P). Se observó un incremento tanto del módulo elástico como de la resistencia a tracción al realizar las sucesivas etapas de post-curado debido al aumento del grado de entrecruzamiento. Además, este efecto fue significativamente más

pronunciado en las probetas dopadas con CNT. La resina HT sin dopar es translúcida, por lo que tanto el propio proceso de impresión como el post-curado UV fueron más efectivos que para las probetas dopadas, debido al efecto de apantallamiento de la luz UV por parte de los CNT. Por dicha razón, las probetas dopadas con CNT presentaron menor resistencia y módulo elástico que las probetas sin dopar tanto para condiciones con post-curado UV como sin post-curar. Sin embargo, la combinación del tratamiento de post-curado UV y post-curado térmico logró solventar el problema del apantallamiento de la luz UV, alcanzando un grado de curado similar a las probetas sin dopar y favoreciendo el refuerzo efectivo de los CNT, logrando mejorar las propiedades mecánicas de las piezas impresas.

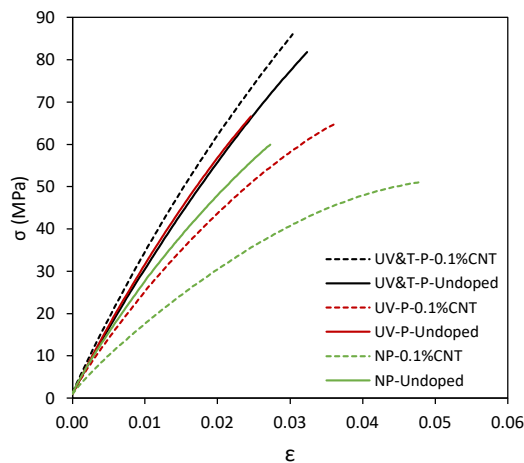


Figura 11.8. de probetas impresas con la misma proporción HT:ER (100:0), sin dopar y dopadas con 0.1 % en peso de MWCNT, en función del tratamiento de post-curado recibido: sin tratamiento de post-curado (NP) con post-curado UV (UV-P) y con post-cuado UV y térmico (UV&T-P).

En cuanto al estudio de la capacidad de memoria de forma, se estudió tanto el grado de fijación como de recuperación de forma (S_F y S_R , respectivamente) en función del estímulo térmico empleado para alcanzar la T_{trans} , siendo estos: estufa convencional, lámpara IR y calentamiento por efecto Joule.

En primer lugar, se estudió la capacidad de memoria de forma en estufa convencional, llevando a cabo tanto la programación como la recuperación a dos temperaturas diferentes para estudiar el efecto de la temperatura en la capacidad de fijación y recuperación de la forma. Estas

temperaturas fueron, en primer lugar, la T_g calculada en los ensayos de DMTA como el máximo de la tangente de pérdidas, $\tan \delta$, frente a la temperatura ($T_{g, \tan \delta}$) y, en segundo lugar, como el inicio de la caída del módulo de almacenamiento, E' , frente a la temperatura ($T_{g, E'}$).

Los resultados mostraron que, como se esperaba, el S_F aumentó con el incremento de la temperatura a la cual se lleva a cabo el ciclo de memoria de forma (Figura 9.6), ya que a $T_{g, \tan \delta}$ el material se encuentra prácticamente en estado gomoso mientras que a $T_{g, E'}$ se encuentra en un estado intermedio entre vítreo y gomoso. Además, el aumento de S_F con la temperatura fue más acusado para las mezclas de resinas con alto contenido en HT, ya que esta resina requiere una mayor energía para fijar una forma temporal estable debido a la heterogeneidad de la red y la consecuente paulatina caída del módulo de almacenamiento con el aumento de la temperatura. Por otro lado, se comprobó cómo, a pesar de que una mayor deformación (con la disminución del radio de curvatura) implica una mayor energía almacenada y, por tanto, probetas más tensionadas, el S_F fue mayor [21]. La adición de CNT no indujo cambios significativos en el S_F , aunque tiende a alcanzar valores ligeramente inferiores debido a la mayor rigidez de los nanocomposites en comparación con las resinas sin dopar (Tabla 9.S1).

En cuanto al S_R (Figura 9.7), este presentó una tendencia diferente al S_F . Concretamente, el S_R se situó por encima del 70 - 80 % incluso para los ensayos realizados a $T_{g, E'}$, confirmando que la energía necesaria para recuperar la forma es menor que la necesaria para fijar la forma temporal, ya que durante la recuperación se libera la energía almacenada por las cadenas poliméricas durante la etapa de programación de la forma temporal. Además, para los ensayos realizados a $T_{g, E'}$, el S_R disminuyó al aumentar el contenido en resina ER, lo cual se debe al menor grado de entrecruzamiento [22] que presenta esta resina en comparación con la HT. Sin embargo, a $T_{g, \tan \delta}$, el S_R alcanzó valores superiores al 94 %, de acuerdo con los valores alcanzados por otros autores con redes termoestables [23,24]. De nuevo, la adición de CNT no produjo variaciones significativas en el S_R . Es importante destacar que no fue posible llevar a cabo el estudio de la capacidad de memoria de forma para la resina ER dada su baja T_g , por debajo de temperatura ambiente, imposibilitando la fijación de la forma temporal puesto que esta resina se encontraría en estado gomoso a temperatura ambiente. A su vez, no fue posible estudiar la capacidad de memoria de forma en las condiciones más agresivas (menores radios de

curvatura) para todas las formulaciones estudiadas. En este sentido, las máximas curvaturas que lograron alcanzar las probetas antes de romper debido a su comportamiento frágil se muestran en la Tabla 11.2 en función de la proporción HT:ER. Es interesante destacar que los nanocomposites con una proporción HT:ER de 50:50 presentaron una curvatura máxima de 135° en lugar de los 180° alcanzados por la mezcla sin dopar, de nuevo relacionado con el incremento de rigidez (Tabla 9.S1).

Tabla 11.2. Máxima curvatura alcanzada por las probetas dopadas con 0.1 % en peso de CNT y sin dopar en función de la proporción de resina HT:ER

HT:ER	Curvatura máxima alcanzada	
	Probetas sin dopar	Probetas dopadas
100:0	90° (r = 38 mm)	90° (r = 38 mm)
80:20	135° (r = 25 mm)	135° (r = 25 mm)
50:50	180° (r = 19 mm)	135° (r = 25 mm)
20:80	180° (r = 9 mm)	180° (r = 9 mm)

Por otro lado, se llevaron a cabo ensayos de memoria de forma con lámpara IR como fuente de calentamiento. En este caso, únicamente se realizaron ensayos con la máxima curvatura alcanzada por cada mezcla HT:ER y a $T_{g, \tan \delta}$, dada la mayor eficiencia en el ciclo de memoria de forma en comparación con la menor temperatura estudiada ($T_{g, E'}$). Los resultados (Figura 9.8 y Tabla 9.2) mostraron una reducción del tiempo necesario para recuperar la forma permanente del 80 % con respecto al tiempo requerido mediante calentamiento en estufa convencional debido a la menor eficiencia del proceso de calentamiento por convección. Además, en este caso, la adición de CNT supuso un sustancial incremento de la velocidad de recuperación de forma, un 94 % superior a la velocidad alcanzada por las probetas sin dopar, debido a la mayor absorción de la radiación infrarroja por parte de los CNT.

Comparando la eficiencia tanto en la fijación como en la recuperación de forma en función de la fuente de calentamiento empleada (Tabla 9.3), se observó un ligero descenso del S_F al usar la lámpara IR con respecto a la estufa convencional, lo cual puede explicarse por el calentamiento volumétrico de la estufa, mientras que la lámpara IR se focaliza únicamente sobre la cara de compresión de la probeta. Sin embargo, no se observaron grandes diferencias en el S_F y el S_R en función de la fuente de calentamiento, ya que la energía almacenada por la probeta depende

principalmente de la red polimérica y la deformación inducida al fijar la forma, no de la velocidad o fuente de calentamiento empleada.

En este contexto, el S_R es superior al 94 % para los nanocomposites y superior al 90 % para las probetas sin dopar. El menor valor de S_R obtenido por las probetas sin dopar, 90 %, fue obtenido con la lámpara IR, donde el calentamiento no es volumétrico, focalizándose únicamente en la cara de compresión. Por el contrario, el menor valor de S_R obtenido por los nanocomposites, 94 %, fue obtenido en estufa convencional, donde la adición de CNT no supone una ventaja en el calentamiento debido a la absorción de la radiación IR. En resumen, el S_R obtenido mediante lámpara IR para las probetas dopadas con CNT alcanzó valores superiores al 98 % independientemente de la proporción HT:ER, demostrando así la idoneidad de los sistemas estudiados para aplicaciones de memoria de forma.

Finalmente, se estudió la capacidad de memoria de forma mediante calentamiento por efecto Joule. En primer lugar, se estudió la conductividad eléctrica en función de la proporción HT:ER (Figura 10.5), observando una caída de dicha propiedad al aumentar el contenido de resina ER.

Sin embargo, estos resultados son *a priori* contradictorios con los obtenidos mediante TOM (Figura 10.3). El incremento en el contenido de resina ER indujo una mejora en la dispersión de los CNT debido al aumento de la efectividad del proceso de calandrado causado por una mayor viscosidad de la dispersión. En este sentido, una mejora en la dispersión del nanorrefuerzo conductor suele relacionarse con un aumento de la conductividad eléctrica. Por tanto, la causa de la caída de la conductividad al incrementar el contenido de resina ER podría estar relacionado con otros fenómenos.

Es ampliamente conocido que un aumento en la altura de la barrera de potencial, λ , la cual se relaciona con el mínimo valor de energía requerida por los electrones para migrar entre dos elementos conductores (CNT en este caso), induce un incremento del umbral de percolación y, por tanto, una disminución de la conductividad eléctrica del nanocomposite [25–27]. Esta barrera de potencial depende del tipo de nanorrefuerzo, así como de la naturaleza de la matriz polimérica [28]. Por tanto, una posible explicación a la disminución de la conductividad eléctrica al aumentar la proporción de resina ER es la posible mayor barrera de potencial de la

resina ER con respecto a la resina HT, dificultando el transporte túnel entre CNT adyacentes.

Para probar este hecho, se llevaron a cabo ensayos de monitorización de la deformación bajo sollicitaciones de tracción (Figura 10.6). En estos ensayos se observó un incremento de la resistencia eléctrica normalizada siguiendo una tendencia lineal-exponencial con la deformación. En este sentido, el comportamiento exponencial es más acusado al aumentar λ (ecuación 1.5). Analizando en detalle las curvas de la Figura 10.6, se observó un comportamiento más exponencial para las muestras con una proporción HT:ER de 80:20 en comparación con las muestras con una proporción de 100:0, lo cual podría justificar la mayor altura de la barrera de potencial y, por tanto, menor conductividad eléctrica al aumentar el contenido en resina ER. Sin embargo, fue posible analizar el resto de condiciones debido a la baja conductividad eléctrica que presentaron dichas muestras, encontrándose estos valores fuera del rango de medición del equipo de monitorización empleado.

Por otro lado, se llevaron a cabo ensayos de calentamiento por efecto Joule con el objetivo de conocer el voltaje necesario para alcanzar la T_{trans} (Figura 10.7). De nuevo, al igual que en el estudio de la capacidad de memoria de forma mediante calentamiento por lámpara IR, el comportamiento de memoria de forma únicamente fue caracterizado a $T_{trans} = T_g, \tan \delta$, dada la mayor eficiencia en el ciclo de memoria de forma y para la máxima curvatura alcanzada por cada proporción HT:ER. Los resultados del ensayo mostraron que la efectividad en el calentamiento por efecto Joule se redujo al aumentar el contenido en resina ER, lo cual se debe, como se ha expuesto anteriormente a lo largo de la presente memoria, a la menor conductividad eléctrica alcanzada por dichos nanocomposites. En este contexto, únicamente dos formulaciones fueron capaces de alcanzar una temperatura media igual a la T_{trans} mediante calentamiento por efecto Joule, siendo estas las formulaciones con una proporción HT:ER de 100:0 (aplicando 200 - 300 V) y de 80:20 (aplicando 900 - 1000 V).

Dada la naturaleza del calentamiento por efecto Joule, fue posible realizar tanto la fijación como la recuperación de forma selectivamente, es decir, controlar el ciclo de memoria de forma independientemente en distintas regiones de la probeta, sin afectar al resto de regiones. En este sentido, se

colocaron electrodos en las probetas de memoria de forma dividiendo esta en una, dos o tres regiones independientes (Figura 2.28).

En cuanto al estudio del S_F (Tabla 10.2), este alcanzó valores entre 50 y 70 %. La relativamente alta variación en el S_F podría deberse principalmente a la heterogeneidad en el calentamiento por efecto Joule, donde las regiones que localmente alcanzaron temperaturas inferiores a la T_{trans} presentarían un menor grado de fijación de la forma con respecto a las regiones que alcanzaron temperaturas iguales o superiores a la T_{trans} .

Por otro lado, la Figura 10.8 y la Figura 10.9 presentan los resultados del S_R para las muestras obtenidas con proporciones HT:ER de 100:0 y 80:20, respectivamente. Los resultados mostraron que la recuperación de forma llevada a cabo para las probetas con una única región (Figura 10.8a y Figura 10.9a) alcanzaron prácticamente la estabilización en el S_R en tiempos alrededor de 2 - 4 minutos. Estos resultados son especialmente interesantes en comparación con los obtenidos mediante otros métodos de calentamiento (2 - 4 minutos mediante lámpara IR y 15 - 20 minutos mediante estufa convencional), ya que la recuperación de forma mediante calentamiento por lámpara IR y mediante estufa convencional se llevó a cabo con la fuente de calentamiento precalentada a la T_{trans} a diferencia de la recuperación de forma por efecto Joule, la cual se inició desde temperatura ambiente.

La Figura 11.9 muestra un ensayo de recuperación de forma llevado a cabo mediante calentamiento con lámpara IR desde temperatura ambiente para muestras, dopadas y sin dopar, con una proporción HT:ER de 100:0.

Los resultados mostraron, como se esperaba, una recuperación de forma más rápida para las muestras dopadas (en torno a 12 minutos) en comparación con los tiempos obtenidos para las muestras sin dopar que incluso, tras 30 minutos de ensayo, no alcanzaron una estabilización en el S_R . Sin embargo, estos tiempos fueron significativamente superiores a los alcanzados con la lámpara IR precalentada. Por tanto, estos resultados evidencian la mayor velocidad y eficiencia del calentamiento por efecto Joule, ya que este se produce internamente y a gran velocidad en comparación con los otros dos métodos de calentamiento empleados (estufa convencional y lámpara IR), los cuales son métodos de calentamiento externos y requieren de un precalentamiento para mejorar la eficiencia en el ciclo de memoria de forma.

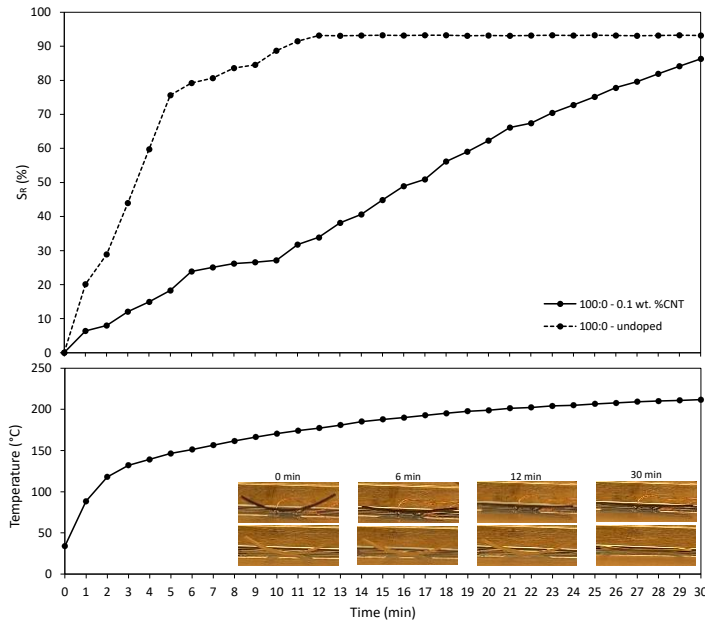


Figura 11.9. Ensayo de recuperación de forma llevado a cabo mediante calentamiento con lámpara IR desde temperatura ambiente para muestras dopadas con un 0.1 wt. %CNT y sin dopar, con una proporción HT:ER de 100:0.

A su vez, el calentamiento por efecto Joule presenta la capacidad de memoria de forma selectiva. Es decir, permite tanto la fijación de la forma temporal como la recuperación de la forma permanente de manera independiente en distintas regiones de la muestra, sin afectar a las regiones adyacentes. En este contexto, se evaluó la capacidad de memoria de forma selectiva para las probetas impresas con dos regiones (Figura 10.8b y Figura 10.9b) y con tres regiones (Figura 10.8c y Figura 10.9c) para las probetas impresas con proporciones HT:ER de 100:0 y 80:20, respectivamente.

Los resultados mostraron una rápida recuperación de la forma en cada región (2 - 4 minutos), alcanzando valores de S_R del 0 al 40 % y del 40 al 90 % para la recuperación en dos etapas. Por otro lado, el S_R alcanzó valores del 0 al 30 %, del 30 al 60 - 70 % y finalmente del 60 - 70 % a valores en torno al 80 % para la recuperación en tres etapas.

La colocación de los electrodos en diferentes regiones permitió llevar a cabo la recuperación selectiva de la forma satisfactoriamente, calentando por efecto Joule cada región individualmente sin afectar a las regiones adyacentes. Además, el S_R se situó por encima del 75 %

independientemente de la condición ensayada demostrando así el adecuado uso de los materiales desarrollados para aplicaciones de memoria de forma selectiva activada por efecto Joule.

La Tabla 11.3 compara los valores de S_R alcanzados por las probetas dopadas con un 0.1 wt. %CNT en función de la proporción HT:ER y del método de calentamiento.

Tabla 11.3. valores de S_R alcanzados por las probetas dopadas con un 0.1 % en peso de CNT en función de la proporción HT:ER y del método de calentamiento.

Fuente de calentamiento	S_R (%)	
	100:0	80:20
Estufa convencional	94	99
Lámpara IR	98	98
Efecto Joule	84	92

Los valores de S_R alcanzados mediante calentamiento por efecto Joule son ligeramente inferiores a los alcanzados mediante el resto de métodos de calentamiento. Esto se explica debido a la heterogeneidad en el calentamiento por efecto Joule, presentando regiones que alcanzan temperaturas inferiores a T_{trans} y, por tanto, reduciendo la eficiencia en la recuperación de la forma permanente.

Sin embargo, como se ha expuesto anteriormente, la elevada velocidad de recuperación junto con la capacidad de memoria de forma selectiva y la posibilidad de activar el ciclo de memoria de forma de un modo remoto que ofrece el calentamiento por efecto Joule, hacen de este método de calentamiento uno de los más prometedores para el desarrollo de nanocomposites impresos por 3D con capacidad de memoria de forma.

11.3. Referencias

- [1] Lahiri D, Hec F, Thiesse M and Durygin A 2014 Tribology International Nanotribological behavior of graphene nanoplatelet reinforced ultra high molecular weight polyethylene composites *Tribology Int.* **70** 165–9

- [2] Campo M, Redondo O and Prolongo S G 2020 Barrier properties of thermal and electrical conductive hydrophobic multigraphitic/epoxy coatings *J. Appl. Polym. Sci.* **137** 49281
- [3] Prolongo S G, Moriche R, Ureña A, Florez S, Gaztelumendi I, Arribas C and Prolongo M G 2018 Carbon nanotubes and graphene into thermosetting composites: Synergy and combined effect *J. Appl. Polym. Sci.* **135** 46475
- [4] Yue L, Pircheraghi G, Monemian S A and Manas-zloczower I 2014 Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets – Dispersion and synergy effects *Carbon* **78** 268–78
- [5] Zhang S, Yin S, Rong C, Huo P, Jiang Z and Wang G 2013 Synergistic effects of functionalized graphene and functionalized multi-walled carbon nanotubes on the electrical and mechanical properties of poly(ether sulfone) composites *Eur. Polym. J.* **49** 3125–34
- [6] Paszkiewicz S, Szymczyk A, Sui X M, Wagner H D, Linares A, Ezquerro T A and Rosłaniec Z 2015 Synergetic effect of single-walled carbon nanotubes (SWCNT) and graphene nanoplatelets (GNP) in electrically conductive PTT-block-PTMO hybrid nanocomposites prepared by in situ polymerization *Compos. Sci. Technol.* **118** 72–7
- [7] Redondo O, Prolongo S G, Campo M, Sbarufatti C and Giglio M 2018 Anti-icing and de-icing coatings based Joule’s heating of graphene nanoplatelets *Compos. Sci. Technol.* **164** 65–73
- [8] Orellana J, Moreno-villoslada I, Bose R K, Picchioni F, Flores M E and Araya-hermosilla R 2021 Self-healing polymer nanocomposite materials by joule effect *Polymers* **13** 649
- [9] D’Elia E, Ahmed H S, Feilden E and Saiz E 2019 Electrically-responsive graphene-based shape-memory composites *Appl. Mater. Today* **15** 185–91
- [10] Window A L 1993 *Strain Gauge Technology* (Springer)
- [11] Yao X, Hawkins S C and Falzon B G 2018 An advanced anti-icing/de-icing system utilizing highly aligned carbon nanotube webs *Carbon* **136** 130–8

- [12] Wang P, Yao T, Li Z, Wei W, Xie Q, Duan W and Han H 2020 A superhydrophobic/electrothermal synergistically anti-icing strategy based on graphene composite *Compos. Sci. Technol.* **198** 108307
- [13] Sánchez-Romate X F, Jiménez-Suárez A, Sánchez M, Güemes A and Ureña A 2016 Novel approach to percolation threshold on electrical conductivity of carbon nanotube reinforced nanocomposites *RSC Adv.* **6** 43418–28
- [14] Gojny F H, Wichmann M H G, Fiedler B and Schulte K 2005 Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites - A comparative study *Compos. Sci. Technol.* **65** 2300–13
- [15] Amiri A, Maghrebi M, Baniadam M and Zeinali Heris S 2011 One-pot, efficient functionalization of multi-walled carbon nanotubes with diamines by microwave method *Appl. Surf. Sci.* **257** 10261–6
- [16] Battisti A, Skordos A A and Partridge I K 2009 Monitoring dispersion of carbon nanotubes in a thermosetting polyester resin *Compos. Sci. Technol.* **69** 1516–20
- [17] Inam F and Pejis T 2006 Re-aggregation of carbon nanotubes in two-component epoxy system *J. Nanostructured Polym. Nanocomposites* **2** 86–94
- [18] Chiappone A, Roppolo I, Naretto E, Fantino E, Calignano F, Sangermano M and Pirri F 2017 Study of graphene oxide-based 3D printable composites: Effect of the in situ reduction *Compos. Part B* **124** 9–15
- [19] Esmaeili A, Sbarufatti C, Ma D, Manes A, Jiménez-Suárez A, Ureña A, Dellasega D and Hamouda A M S 2020 Strain and crack growth sensing capability of SWCNT reinforced epoxy in tensile and mode I fracture tests *Compos. Sci. Technol.* **186** 107918
- [20] Kotsilkova R and Ivanov E 2014 Effect of matrix viscosity on rheological and microwave properties of polymer nanocomposites with multiwall carbon nanotubes *J. Theor. Appl. Mech.* **44** 83–96
- [21] Karger-Kocsis J and Kéki S 2017 Review of progress in shape memory epoxies and their composites *Polymers* **10** 34

- [22] Pandini S, Bignotti F, Baldi F and Passera S 2013 Network architecture and shape memory behavior of cold-worked epoxies *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **24** 1583–97
- [23] Datta S, Henry T C, Sliozberg Y R, Lawrence B D, Chattopadhyay A and Hall A J 2021 Carbon nanotube enhanced shape memory epoxy for improved mechanical properties and electroactive shape recovery *Polymer* **212** 123158
- [24] Mora P, Schäfer H, Jubsilp C, Rimdusit S and Koschek K 2019 Thermosetting Shape Memory Polymers and Composites Based on Polybenzoxazine Blends, Alloys and Copolymers *Chem. - An Asian J.* **14** 4129–39
- [25] Bilodeau R A, Fullwood D T, Colton J S, Yeager J D, Bowden A E and Park T 2015 Evolution of nano-junctions in piezoresistive nanostrand composites *Compos. Part B* **72** 45–52
- [26] Fang C, Zhang J, Chen X and Weng G J 2019 A Monte Carlo model with equipotential approximation and tunneling resistance for the electrical conductivity of carbon nanotube polymer composites *Carbon* **146** 125–38
- [27] Haghgoo M, Ansari R and Hassanzadeh-Aghdam M K 2020 The effect of nanoparticle conglomeration on the overall conductivity of nanocomposites *Int. J. Eng. Sci.* **157** 103392
- [28] Bao W S, Meguid S A, Zhu Z H and Weng G J 2012 Tunneling resistance and its effect on the electrical conductivity of carbon nanotube nanocomposites *J. Appl. Phys.* **111** 093726

Capítulo 12.
Conclusiones/*conclusions*

Capítulo 12. Conclusiones/*conclusions*

Analizando los resultados experimentales obtenidos en el marco de la presente Tesis Doctoral, se puede concluir que se han logrado desarrollar satisfactoriamente materiales compuestos multifuncionales de matriz termoestable dopados con CNT/GNP y fabricados mediante tecnologías de impresión 3D. La tecnología *Direct Write*, adecuada para resinas de elevada viscosidad, se empleó para desarrollar circuitos impresos con capacidad de SHM y calentamiento por efecto Joule para llevar a cabo tratamientos de post-curado autónomo y operaciones de anti-hielo y deshielo. Por otro lado, la tecnología *Digital Light Processing*, adecuada para resinas de baja viscosidad, se empleó para desarrollar nanocomposites de geometría compleja con capacidad de SHM y calentamiento por efecto Joule para aplicaciones de memoria de forma.

A continuación, se exponen las conclusiones técnicas concretas que se pueden extraer para cada tecnología de impresión 3D.

Nanocomposites impresos mediante *Direct Write*:

- La adición de CNT resultó ser la variable con mayor influencia sobre la temperatura alcanzada por efecto Joule debido al sustancial aumento de conductividad eléctrica gracias a su elevada relación de forma, mientras que la adición de GNP, junto con el incremento de viscosidad de la tinta conductora, fue la variable con mayor influencia sobre la reproducibilidad del proceso de impresión debido al efecto lubricante que causa el deslizamiento de los planos grafénicos.
- Las variables optimizadas resultantes del diseño de experimentos, buscando un elevado calentamiento y una gran reproducibilidad del proceso de impresión, fueron: contenidos en CNT y GNP del 2 % en peso cada uno, un voltaje aplicado de 1000 V y la geometría tipo rómbica. Estos circuitos alcanzaron una conductividad eléctrica de $6.4 \pm 0.2 \cdot 10^{-2} \text{ S/m}$ y una ΔT_{av} de 121 °C tras 20 minutos de ensayo de calentamiento.
- La excelente capacidad de calentamiento por efecto Joule mostrada por los circuitos impresos en 3D se empleó satisfactoriamente para llevar a cabo tratamientos térmicos de post-curado autónomo, permitiendo así la implementación del ADIS tanto durante el proceso de fabricación como *in situ*, llevando a cabo el post-curado fuera de autoclave (OoA).

- Se estudió la capacidad de deshielo de dichos circuitos, eliminando una capa de hielo de en torno a 2.5 mm de espesor en un tiempo de 3.5 minutos, demostrando así la excelente aplicabilidad como ADIS.
- Se estudió la capacidad de monitorizar tanto la deformación como el daño producido en los cordones impresos mediante ensayos de tracción y flexión, alcanzando sensibilidades a la deformación de 8.20 ± 0.96 y 5.33 ± 0.96 , respectivamente, siendo estos valores significativamente superiores a los alcanzados por galgas metálicas convencionales (2 aproximadamente). La menor sensibilidad observada en las probetas sometidas a flexión con respecto a tracción se debe al efecto contrapuesto de la cara de compresión sobre la resistencia eléctrica. Además, los repentinos incrementos registrados en la resistencia eléctrica normalizada ($\Delta R/R_0$) permitieron identificar la presencia de daño en el ADIS, así como cuantificar el número de cordones impresos fracturados. Esta cuantificación permitió compensar la temperatura media de la zona mediante el incremento de la diferencia de potencial aplicada al circuito hasta un máximo de dos cordones impresos fracturados para evitar la degradación de la resina por el aumento local de la temperatura.
- Finalmente, se comprobó la influencia de la geometría de los nanocomposites en la conductividad eléctrica y la capacidad de calentamiento por efecto Joule. Estos resultados mostraron un ligero aumento en la conductividad eléctrica al aumentar la sección transversal de las probetas (recubrimientos en lugar de circuitos impresos o un mayor número de capas impresas), lo cual se debe a la menor probabilidad de encontrar defectos críticos como gases ocluidos o variaciones de sección que dificulten la formación de la red eléctricamente conductora. A su vez, el aumento del área transversal del nanocomposite indujo un aumento en la temperatura alcanzada por efecto Joule debido a disminución de la resistencia eléctrica y a la reducción del área específica del nanocomposite.

Nanocomposites impresos mediante *Digital Light Processing*:

- Los resultados del estudio del grado de dispersión en función del tipo y contenido de CNT mostraron un mayor grado de dispersión al añadir MWCNT en comparación con el empleo de DWCNT y SWCNT, respectivamente, mostrando una mayor área ocupada por nanorrefuerzo, lo cual se relaciona a su vez con un mayor porcentaje

de aglomerados de pequeño tamaño. La elevada relación de forma de los DWCNT y SWCNT en comparación con los MWCNT (11000, 13000 y 150, respectivamente) induce una mayor tendencia a la aglomeración. Además, la presencia de grupos funcionales OH⁻ en los SWCNT favorece la tendencia al enrollamiento de dichos nanotubos.

- Se observó el deterioro de la dispersión con el tiempo desde el calandrado, siendo este más acusado para las formulaciones mejor dispersas, lo cual se debe a las interacciones entre CNT y agregados de estos causadas por las fuerzas de Van der Waals que inducen la reaglomeración. En este contexto, se demuestra la importancia de imprimir los nanocomposites en las primeras horas tras el calandrado, ya que la conductividad eléctrica puede caer hasta un orden de magnitud.
- El incremento del área ocupada por CNT indujo un descenso de la T_g del nanocomposite y, por tanto, de las propiedades mecánicas debido al efecto de apantallamiento de la luz UV por parte del nanorrefuerzo. Sin embargo, el proceso de DLP diseñado en combinación con los tratamientos de post-curado UV y térmico logró superar este efecto, lo cual permitió incluso aumentar tanto el módulo elástico en un 12 % como la resistencia a tracción en un 6 % de las probetas dopadas en comparación con las no dopadas gracias al refuerzo efectivo de los CNT.
- La sensibilidad a la deformación alcanzó valores entre 1.9 - 3.5 y 0.8 - 1.3 para solicitaciones de tracción y flexión, respectivamente, de nuevo superiores a los alcanzados por galgas metálicas. La sensibilidad a la deformación decrece con el incremento de la fracción volumétrica de refuerzo debido a la menor prevalencia de la conducción túnel, que induce una variación exponencial de la resistencia eléctrica ante los cambios producidos en la distancia entre CNT adyacentes. En este contexto, se desarrollaron satisfactoriamente sensores de fuerza de geometría compleja como un muelle, un dispositivo de tres columnas y un sensor de la pisada a partir de la colocación de tres de estos últimos sensores bajo una plataforma.
- En cuanto a la optimización de la capacidad de memoria de forma, en primer lugar, la mezcla de resinas HT y ER permitió obtener nanocomposites con comportamientos significativamente distintos variando la proporción HT:ER (módulo elástico de 1.5 a 2500 MPa y T_g de 15 a 190 °C) debido a las diferencias en las redes poliméricas obtenidas con cada resina, presentando la resina HT un alto grado de

entrecruzamiento y gran heterogeneidad en la longitud de las cadenas entre puntos de entrecruzamiento, al contrario que la resina ER.

- Los ensayos de memoria de forma llevados a cabo en estufa convencional revelaron un mayor S_F y S_R al incrementar la temperatura, debido a que, a $T_{g, \tan \delta}$, el material se encuentra prácticamente en estado gomoso, mientras que a $T_{g, E'}$ se encuentra en un estado intermedio entre vítreo y gomoso. Los resultados mostraron que el S_F depende significativamente de la rigidez de los segmentos de las cadenas poliméricas entre puntos de entrecruzamiento mientras que el S_R depende principalmente de la densidad de entrecruzamiento de la red. La adición de CNT no indujo cambios significativos tanto en el S_F como en el S_R en los ensayos realizados en estufa convencional.
- La adición de CNT indujo un incremento del 94 % en la velocidad de recuperación de forma con respecto a las probetas sin dopar en los ensayos realizados mediante calentamiento por lámpara IR debido a la mayor absorción de la radiación IR por parte de los CNT. A su vez, se observó una reducción del tiempo necesario para recuperar la forma permanente del 80 % con respecto al calentamiento en estufa convencional debido a la menor eficiencia de este último por la naturaleza del calentamiento por convección.
- En cuanto a la memoria de forma activada por efecto Joule, únicamente dos proporciones HT:ER (100:0 y 80:20) lograron alcanzar una temperatura media igual a la T_{trans} por este método de calentamiento debido a la caída en la conductividad eléctrica al incrementar el contenido de resina ER, probablemente causado por la mayor altura de la barrera de potencial de esta resina en comparación con la resina HT. Se alcanzaron menores valores tanto el S_F como en el S_R por este método de calentamiento con respecto al calentamiento en estufa o por lámpara IR debido a la heterogeneidad en el calentamiento causada por la presencia de agregados de CNT que generaron regiones con mayor y menor conductividad eléctrica y, por tanto, regiones incapaces de alcanzar la T_{trans} . Sin embargo, la posibilidad de activar remota y selectivamente la recuperación de forma en distintas regiones de la probeta individualmente, sin afectar a las regiones adyacentes, así como la mayor velocidad de calentamiento en comparación con el resto de fuentes de calentamiento empleadas, hacen del calentamiento por efecto Joule una de las tecnologías más prometedoras e innovadoras para el desarrollo de materiales inteligentes con capacidad de memoria de forma.

Conclusions

By analyzing the experimental results obtained in the frame of this Doctoral Thesis, it can be concluded that it was possible to successfully develop multifunctional composite materials based on CNT/GNP doped thermoset matrices for 3D printing. In this regard, Direct Write technology, suitable for high viscosity inks, was used for developing 3D-printed circuits with SHM and Joule heating capabilities, enabling their use for self-post-curing or anti-icing and de-icing purposes. On the other hand, Digital Light Processing technology, suitable for low viscosity inks, was used for developing complex geometry nanocomposites with SHM and Joule heating capabilities for shape memory purposes.

The specific technical conclusions of each printing technology are listed below:

Nanocomposites printed by Direct Write technology:

- CNT addition was the factor showing the highest influence on the temperature reached by Joule heating due to the increase in electrical conductivity related to their high aspect ratio, whereas GNP addition, was the factor showing the highest influence on printability due to the lubricant effect caused by the sliding of graphenic sheets.
- The optimized variables from the design of experiments, in terms of achieving a high temperature by Joule heating combined with a suitable printability, were: 2 wt. %CNT, 2 wt. %GNP, an applied voltage of 1000 V and a diamond-like circuit geometry. These circuits reached an electrical conductivity of $6.4 \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$ S/m and a ΔT_{av} of 121 °C after 20 minutes of heating test.
- The excellent Joule heating capability shown by the 3D-printed circuits was successfully used for performing self-post-curing treatments, enabling the implementation of the ADIS both during the manufacturing process or *in situ* during a repair process, carrying out the post-curing out of autoclave (OoA).
- The de-icing capability of these 3D-printed circuits was studied, being able to remove a 2.5 mm thick ice layer in 3.5 minutes, thus demonstrating the excellent applicability of these systems as ADIS.
- Strain and damage sensing capabilities of printed circuits were studied under tensile and three-point bending load conditions, obtaining a strain sensitivity of 8.20 ± 0.96 and 5.33 ± 0.96 , respectively, being

these values considerably higher than the ones achieved by conventional metallic gauges (≈ 2). The lower strain sensitivity shown by the specimens under bending conditions can be explained by the opposite effect of the compression- and tensile-subjected faces on the whole electrical resistance of the specimen. Moreover, the abrupt increases in normalized electrical resistance increment ($\Delta R/R_0$) allowed to identify damage onset on the ADIS and to quantify the number of broken ribbons. This quantification allowed to keep the average temperature of the circuit constant by increasing applied voltage up to two broken ribbons without reaching the degradation temperature of the resin due to the local increase in temperature.

- Finally, the influence of the geometry of the nanocomposites on the electrical conductivity and Joule heating capability was studied. These results showed a slight increase in the electrical conductivity when increasing the cross-sectional area of the specimens (coatings instead of printed circuits or increasing the number of printed layers). This can be explained by the relatively low cross-sectional area of the printed ribbons, which makes them especially sensitive to printing defects as voids or ink flow disruptions that may hinder the formation of the electrically conductive network. In addition, an increase in the cross-sectional area of the nanocomposite induced an increase in the temperature reached by Joule effect due to a decreased electrical resistance and specific surface area of the nanocomposite.

Nanocomposites printed by Digital Light Processing technology:

- The results of the study of dispersion state as a function of CNT type and content showed a higher dispersion degree when adding MWCNTs in comparison with adding DWCNTs and SWCNTs, respectively. Dispersions filled with MWCNTs showed a higher fractional area occupied by nanofiller, which is also related to a higher ratio of small CNT aggregates. In this regard, the aggregation of the nanofiller is strongly influenced by the aspect ratio, being 13000, 11000 and 150 for SWCNT, DWCNT and MWCNT, respectively. Furthermore, OH⁻ functionalization of SWCNTs promotes a higher entanglement of these CNTs.
- The stability of the dispersion was studied as a function of the time since the calendaring process was completed, showing a more pronounced worsening for the well-dispersed formulations due to the

Van der Waals interactions among CNTs and CNT aggregates. In this context, it was demonstrated the importance of printing the nanocomposites during the first hours after completing the calendering dispersion process since the electrical conductivity could decrease up to an order of magnitude.

- The increase in the fractional area occupied by CNTs induced a decrease in the nanocomposite T_g and, therefore, in the mechanical properties due to the UV light shielding effect caused by CNTs. However, the designed DLP process combined with the UV and thermal post-curing treatments allowed to solve this issue, enabling even an increase of 12 % in Young modulus and 6 % in tensile strength by nanocomposite specimens with regard to the undoped ones, due to the effective reinforcement of CNTs.
- Strain sensitivity reached values of around 1.9 - 3.5 and 0.8 - 1.3 under tensile and three-point bending load conditions, respectively, again higher than those achieved by conventional metallic gauges. Here, strain sensitivity decreased when increasing the CNT content due to the lower prevalence of tunneling conduction mechanism, which induces an exponential variation of the electrical resistance with the applied strain. In this context, complex geometry force sensors were successfully developed, such as a spring, a three-column device and a footstep-sensing platform based on three of the latter ones distributed under a plate.
- Regarding the optimization of shape memory capability, firstly, HT:ER mixtures allowed obtaining nanocomposites with a Young modulus ranging from 1.5 to 2500 MPa and T_g ranging from 15 to 190 °C, due to the different polymeric networks of each resin. In this sense, HT showed a high cross-link density and a broad chain length distribution between crosslinking points, as opposed to ER resin.
- Shape memory tests carried out in the conventional oven showed a higher S_F and S_R when increasing the temperature since, at $T_{g, \tan \delta}$, the specimen present almost a rubbery state, whereas at $T_{g, E'}$ presents an intermediate state between glassy and rubbery. The results showed that S_F strongly depends on the stiffness of polymeric chain segments between crosslinking points, whereas S_R mainly depends on cross-link density of thermoset network. CNT addition did not induce significant changes both in S_F and S_R when using the conventional oven as heating source.

- CNT addition induced an increase in shape recovery speed of 94 % with regard to the undoped specimens when using the IR lamp as heating source due to the higher IR absorption by CNTs. Furthermore, a decrease in shape recovery time of 80 % was observed with regard to the tests carried out using the conventional oven, which reduces the efficiency of the process due to the nature of convection heating.
- Regarding shape memory triggered by Joule heating, only two HT:ER mixtures (100:0 and 80:20) were able to reach an average temperature equal to T_{trans} by Joule effect due to the decrease in electrical conductivity when increasing ER content, probably caused by the higher potential barrier height of this resin with regard to HT resin. A lower S_F and S_R was obtained by using Joule effect as heating source in comparison with using the conventional oven or the IR lamp due to CNT aggregates, which induced high and low electrically conductive regions thus leading to regions unable to reach T_{trans} . However, the ability to remotely and selectively activate the shape recovery in different regions of the specimen individually, as well as the higher heating speed compared to the other heating sources used in this study, make Joule heating one of the most promising and innovative technologies for the development of smart materials with shape memory capability.

Índice de Figuras

Figura 1.1. Clasificación de las principales tecnologías de AM en función de la naturaleza del material de partida [3].....	3
Figura 1.2. Documentos publicados por año desde 1990 hasta 2020 relacionados con la manufactura aditiva [9].....	5
Figura 1.3. Etapas típicas del proceso de impresión 3D [34].....	6
Figura 1.4. Tecnologías más comúnmente empleadas para la fabricación aditiva de materiales compuestos de matriz polimérica. (a) modelado por deposición fundida (FDM), (b) <i>Binder Jetting</i> (BJ), (c) Fotopolimerización líquida (<i>Vat Photopolymerization</i>), (d) Fusión/Sinterización Selectiva por Laser (SLM/SLS) y (e) <i>Direct Write</i> (DW) [70].....	8
Figura 1.5. Consideraciones de diseño en función de la tecnología de impresión 3D. Adaptado de [110].....	14
Figura 1.6. Propiedades y aplicaciones de los materiales compuestos dopados con nanoestructuras basadas en carbono [154].....	24
Figura 1.7. Conductividad eléctrica de un nanocomposite en función del contenido en refuerzo eléctricamente conductor [180].	26
Figura 1.8. Clasificación de los ADIS basada en [199]. *Método semiactivo.....	30
Figura 2.1. Esquema del proceso de calandrado.....	65
Figura 2.2. (a) esquema del proceso de impresión 3D mediante la técnica <i>Direct Write</i> . (b) Detalle de la modificación realizada al módulo <i>Paste Extruder</i> de la impresora 3D que permite el uso de jeringas desechables en lugar del depósito original.....	67
Figura 2.3. Esquema de la superposición de capas típica de un ADIS activo basado en el calentamiento de una resistencia.....	68
Figura 2.4. (a) Geometría de los circuitos: líneas paralelas (izq.) y tipo rómbica (dcha.). (b) Circuitos equivalentes correspondientes a los circuitos con geometría tipo líneas paralelas (izq.) y tipo rómbica (dcha.).....	70

Figura 2.5. (a) Ejemplo de circuito impreso en 3D con 4 líneas paralelas. (b) Circuito equivalente.....	74
Figura 2.6. (a) Esquema del proceso de recubrimiento. (b) imagen del recubrimiento con la concentración 1.0 % en peso de CNT, la geometría de 5 x 5 cm ² y los electrodos incorporados.....	76
Figura 2.7. Diseños alternativos para la instalación del cabezal de luz UV en la impresora <i>Direct Write</i> . (a) diseño para impresión en 1 etapa y (b) diseño para impresión en 2 etapas.....	78
Figura 2.8. Intensidad relativa en función de la altura y distancia horizontal con respecto al centro del haz de (a) la guía de fibra óptica (A10014-50-0110) acoplada a la lámpara y (b) con la lente condensadora (E5147-03) empleada.....	79
Figura 2.9. Esquema del proceso de fabricación mediante impresión 3D por DLP.....	84
Figura 2.10. Ejemplos de piezas impresas mediante DLP de geometría compleja dopadas con 0.1 % en peso de MWCNT.....	85
Figura 2.11. Memoria de forma selectiva activada por efecto Joule. (a) Probeta con electrodos de cobre incorporados. (b) Fijación selectiva de forma. (c) Recuperación selectiva de forma. (d) Fijación de forma del total de la probeta simultáneamente. (e) Recuperación selectiva total o parcial.....	88
Figura 2.12. Análisis de imagen mediante TOM para la caracterización del grado de dispersión. (a) Imagen original. (b) Aplicación del filtro de paso banda. (c) Conversión a imagen binaria. (d) Segmentación de partículas.....	92
Figura 2.13. Esquema de la disposición de las diferentes regiones (regiones con nanopartículas agregadas, regiones con nanopartículas adecuadamente dispersas y regiones que no alcanzan la percolación eléctrica) [12].....	92
Figura 2.14. Útil personalizado para la caracterización eléctrica con un esquema detalle del posicionamiento de la probeta y los electrodos.....	95
Figura 2.15. Esquema de posicionamiento de electrodos para el estudio de la influencia de las intercaras entre capas en la conductividad eléctrica. (a)	

Electrodos colocados en la misma capa y (b) electrodos colocados en la primera y última capa.....	95
Figura 2.16. Esquema del ensayo de calentamiento por efecto Joule.....	96
Figura 2.17. Esquema de las regiones de análisis de temperatura para (a) circuitos impresos en 3D mediante la tecnología <i>Direct Write</i> , (b) recubrimientos y (c) probetas impresas en 3D mediante la tecnología DLP, (d) probetas normalizadas de conductividad eléctrica y (e) probetas de memoria de forma.....	98
Figura 2.18. Esquema de las regiones de análisis de temperatura para evaluar la capacidad de post-curado autónomo por efecto Joule. (a) en los cordones impresos y (b) en el circuito completo.....	99
Figura 2.19. Montaje experimental para el ensayo de deshielo.....	100
Figura 2.20. Preparación de muestras para el ensayo de deshielo. (a) obtención de dos ADIS contiguos e implementación del termofusible para proteger los contactos. (b) Aplicación de la cinta de corcho en el perímetro. (c) Vertido de agua destilada y enfriamiento a -16 °C durante 2 horas. (d) Retirada de la cinta de corcho.....	101
Figura 2.21. Ejemplo de ensayo de DSC, incluyendo primer y segundo barrido.....	102
Figura 2.22. Dimensiones de las probetas de (a) tracción y (b) flexión en milímetros.....	103
Figura 2.23. Esquema de un ensayo típico de SHM.....	104
Figura 2.24. Posicionamiento de los electrodos de cobre para las probetas de tracción y flexión fabricadas mediante DLP.....	105
Figura 2.25. Moldes empleados para la fijación de forma.....	107
Figura 2.26. Ángulos y morfologías obtenidas durante el proceso de memoria de forma.....	108
Figura 2.27. Montaje experimental para la caracterización del ciclo de memoria de forma activada mediante lámpara infrarroja.....	110
Figura 2.28. (a) Posicionamiento de electrodos para la memoria de forma activada por efecto Joule. (b) Posicionamiento de electrodos y regiones para la memoria de forma selectiva en 2 etapas activada por efecto Joule. (c) Posicionamiento de electrodos y regiones para la memoria de forma selectiva en 3 etapas activada por efecto Joule.....	111

Figura 2.29. Fijación de la forma temporal mediante calentamiento por efecto Joule. (a) instantes previos al cierre del molde, manteniendo el voltaje durante el proceso. (b) Forma temporal fijada tras el enfriamiento de la probeta y la retirada de la mitad superior del molde.....	112
Figure 3.1. Scheme of ADIS classification. * Semi-active method.....	118
Figure 3.2. Studied designs of 3D printed circuits: (a) parallel lines circuit, (b) diamond-like circuit, (c) parallel lines equivalent circuit and (d) diamond-like equivalent circuit.....	121
Figure 3.3. Average temperature increment ($\Delta T_{\text{average}}$) as a function of CNT and GNP contents, applied voltage and design of 3D printed circuits.....	124
Figure 3.4. Quality of the printed circuit ribbons profile, measured as the average deviation of their width, as a function of CNT and GNP contents.....	125
Figure 3.5. Thermographic images during the Joule's heating test for: (a) Circuit doped with 2 % CNT and (b) Circuit doped with 2 wt. CNT and 2 wt. % GNPs.....	126
Figure 3.6. Profilometry images of the optimized printed circuit (a) 3D view (in μm) and (b) top view. FEG-SEM images of (c) optimized printed circuit at low magification (x10000), (d) optimized printed circuit at high magnification (x60000), (e) T13 circuit at x10000, (f) T14 circuit at x10000 and (g) T16 circuit at x10000.....	128
Figure 3.7. Joule's heating test at 1000 V for the diamond-like 3D printed circuit, whose ink is doped with 2 wt. % CNT and 2 wt. % GNP. (a) Maximum, average and minimum temperature increment with regard to room temperature (ΔT_{max} , ΔT_{av} y ΔT_{min} , respectively) as a function of time. (b) thermography taken at 20 min.....	129
Figure 3.8. Thermographic images during the de-icing test, applying 1000V, for Diamond-type 3D printed circuit, whose ink is doped with 2 wt. % CNT and 2 wt. % GNP.....	130
Figure 4.1. Scheme of Direct Write 3D printing technique with a circuit printed on laminate substrate.....	144
Figure 4.2. (a) Example of 3D printed circuit with dimensions and (b) equivalent circuit.....	145
Figure 4.3. Example of DSC test, including first and second scan.....	146

Figure 4.4. FEG-SEM micrographs of the cross section of a printed ribbon at different magnifications: (a) x5000 and (b) x30000.....	148
Figure 4.5. Joule's post-curing test. (a) Thermography showing the display used to analyze temperatures in both printed ribbons and the whole circuit, (b) results of these thermal measurements and (c) typical defects found in 3D printed ribbons, highlighted in red.....	149
Figure 4.6. DSC tests. (a) Glass transition temperature, T_g , and (b) post-curing enthalpy, ΔH	151
Figure 4.7. Cycling Joule's heating test.....	151
Figure 4.8. Electromechanical tests. (a) Up to failure three-point bending test, (b) up to failure tensile test, (c) cyclic three-point bending test and (d) cyclic tensile test. Here, the stress is calculated at the center of the fiberglass substrate.....	153
Figure 4.9. Normalized electrical resistance (left axis), $\Delta R/R_0$, and tensile and bending strain sensitivity (right axis) as a function of number of broken ribbons.....	154
Figure 4.10. Temperature compensation tests. (a) Thermographic images of none to three broken printed ribbons and (b) maximum and average temperature (left axis) and voltage (right axis) analysis as a function of number of broken ribbons.....	155
Figure 5.1. Schemes of the manufacturing techniques and examples of specimens: (a) Direct Write 3D printing scheme, (b) example of a 3D printed circuit specimen, (c) coater scheme and (d) example of a coating specimen.....	167
Figure 5.2. Electrical and electrothermal characterization as a function of nanoparticle content and specimen morphology. (a) Electrical conductivity, (b) average temperature increment with respect to room temperature, (c) examples of Joule's heating test for the 3D printed circuit and coating with 1.0 %CNT and 0.5 %GNP and (d) IR images taken during Joule's heating tests.....	169
Figure 5.3. De-icing test of the specimen with better Joule's heating capability (1 %CNT + 0.5 %GNP). (a) minimum temperature as a function of time and (b) IR thermographs and real pictures of the specimen at different times: 1, 2, 3 and 4 minutes.....	171

Figure 6.1. Alternative designs for housing the UV curing lamp to the 3D printer: (a) 1-stage printing device and (b) 2-stage printing device.....	179
Figure 6.2. 3D printed circuit.....	180
Figure 6.3. Scheme of electrode configuration for studying the effect of the interface between layers on the electrical conductivity of printed circuits. (a) electrodes placed in the same layer and (b) electrodes placed in the first and last printed layers.....	181
Figure 6.4. Self-heating tests. (a) Scheme of Joule's heating tests where a thermal camera is pointing to the specimen when heating by applying 200 V with the power source and (b) region of thermal analysis used with FLIR Tools+ software.....	181
Figure 6.5. Morphological characterization as a function of the number of printed layers and the printed device used for housing the UV light guide. (a) Cross section of the printed ribbons, (b) average height, (c) average width and (d) cross-sectional area.....	182
Figure 6.6. Electrical conductivity tests. (a) electrical conductivity as a function of number of printed layers, (b) local heterogeneities that can hinder the formation of the electrically conductive network, (c) electrical conductivity as a function of electrode disposition and the number of printed layers and (d) scheme of air trapped between printed layers and trapped gases from the photocuring process.....	185
Figure 6.7. Self-heating tests by Joule's heating. (a) average and maximum temperature increment with respect to room temperature (left axis), and printed circuit volume (right axis) as a function of the number of printed layers, (b) IR images at different heating times during self-heating tests as a function of the number of printed layers and (c) Self-heating test of a 4-layer circuit showing average and maximum temperature increment of the circuit as a function of time.....	187
Figure 7.1. Examples of 3D printed parts with 0.100 wt. % CNT. (a) Tensile and three-point bending test specimens and (b) complex geometry parts.....	199
Figure 7.2. Example of DSC test including first and second scan.....	200
Figure 7.3. Schematic of electrode disposition for tensile and three-point bending test specimens.....	201

Figure 7.4. Changes on the dispersion state as a function of time after dispersion process was performed and as a function of CNT content. (a) TOM micrographs of dispersion containing 0.100 wt. % CNT at 0, 8, 21, and 30 h after dispersion was carried out; (b) fractional area occupied by CNTs, average larger aggregate size and their influence in electrical conductivity as a function of time since after dispersion; (c) individual agglomerate size as a function of time after dispersion; (d) TOM micrographs at 0 h after dispersion as a function of CNT content; and (e) individual agglomerate size at 0 h after dispersion as a function of CNT content.....202

Figure 7.5. FEG-SEM micrographs showing CNTs distribution of the 0.100 wt. % CNT specimen at (a) low magnifications (x10000) and (b) high magnifications (x40000).....204

Figure 7.6. Electrical conductivity of 3D Printed specimens as a function of CNT content.....205

Figure 7.7. (a) Values of aggregate ratio as a function of CNT content and comparison to a previous study [31] and (b) schematics of block disposition for the electrical model indicating the aggregated, well-dispersed and non-percolated regions [31] (Reproduced with permission from X.F. Sánchez-Romate et al., Composites Science and Technology; published by Elsevier, 2019).....206

Figure 7.8. Young modulus of 3D printed specimens as a function of CNT content. (a) Tensile tests and (b) three-point bending tests.....207

Figure 7.9. Glass transition temperature (T_g) and cure enthalpy (ΔH) measured by DSC of 3D printed composites as a function of CNT content.....208

Figure 7.10. Examples of electromechanical tests comparing specimens with and without post-curing treatment in (a) tensile tests for specimens containing 0.100 wt. % CNT and (b) three-point bending tests for specimens containing 0.050 wt. % CNT.....209

Figure 7.11. (a) Strain sensitivity as a function of CNT content for tensile and three-point bending tests, (b) schematic of CNTs distribution during tensile test, and (c) schematic of CNTs distribution during tensile test three-point bending test.....210

Figure 8.1. Manufacturing process of the nanocomposite specimens: (a) calendering dispersion process, (b) DLP 3D printing process and (c) electrode placement on 3D printed specimens.....223

Figure 8.2. Electrical conductivity as a function of the type and content of CNTs.....	225
Figure 8.3. Examples of electromechanical tests for specimens doped with 0.1 wt. % CNTs in tensile (a) and three-point bending (b) load conditions.....	226
Figure 8.4. Strain sensitivity as a function of CNT content under tensile (a) and bending (b) load conditions.....	227
Figure 8.5. Self-sensing printed complex devices: (a) cycling compression load of the three-column device, (b) cycling compression load of the spring, (c) footstep platform and (d) manual compression of spring device.....	229
Figure 8.6. Dispersion degree and properties of printed nanocomposites: (a) TOM micrographs, (b) fractional area occupied by CNTs, (c) aggregate size distribution and (d) T_g of the nanocomposites.....	231
Figure 8.7. T_g as a function of fractional area occupied by CNTs.....	233
Figure 9.1. Molds with different curvature angles and radius for shape memory (a); Scheme of the different stages of SM with their respective angles: the original angle of the specimen (θ_o); the storage angle (θ_s) when the specimen is inside of the mold during the heating stage; the fixed angle (θ_f) when the specimen is cooled down and removed from the mold; and the recovered angle (θ_r) obtained after the recovering stage of the initial shape (b).....	247
Figure 9.2. Photorheology tests of (a) the undoped formulations, (b) the 0.1 wt. % CNT doped formulations and (c) induction and gel time as a function of HT:ER ratio.....	248
Figure 9.3. DMTA curves for the 4D resins and nanocomposites. Storage modulus as a function of temperature (a), $\tan \delta$ as a function of temperature (b) and schemes of the different HT:ER structures (c).....	249
Figure 9.4. DMTA results: Storage modulus at room temperature as a function of HT:ER ratio (a), glass transition temperature, measured by maximum $\tan \delta$ peak and fall of storage modulus (b) and cross-link density of the network, calculated by expression (9.1) (c).....	250

Figure 9.5. SM activated by conventional heating of 4D-resins and nanocomposites: shape fixity ratio as a function of the resin composition, CNT addition and the switching temperature.....	252
Figure 9.6. SM activated by conventional heating of 4D-resins and nanocomposites: shape recovery ratio as a function of the resin composition, CNT addition and the switching temperature.....	253
Figure 9.7. SM activated by IR radiation of 4D-resins and nanocomposites: (a) Evolution of shape recovery efficiency with irradiation time; (b) Images of the shape recovery with irradiation time.....	255
Figure 9.S1. Tensile test curves (a) and SEM micrographs of their corresponding fracture surface for 4D resins and nanocomposites (b)...	262
Figure 10.1. (a) Molds for fixing the temporary shape. (b) Scheme of electrodes placement as a function of number of regions. (c) Closing the mold with the specimen inside while its average temperature has been kept for 10 minutes around T_g and (d) final fixed form of the specimen once it is cooled down.....	271
Figure 10.2. Results of DMTA tests as a function of HT:ER ratio.....	272
Figure 10.3. Analysis of the dispersion state as a function of HT:ER ratio. (a) Micrographs taken from droplets of CNT/resin mixtures, (b) Fractional area occupied by CNTs and (c) Aggregate size distribution.....	273
Figure 10.4. Viscosity of CNT doped resins as a function of HT:ER ratio...	274
Figure 10.5. Electrical conductivity as a function of HT:ER ratio.....	274
Figure 10.6. Strain monitoring tests carried out in tensile load conditions. (a) Examples of strain monitoring curves and (b) Strain sensitivity as a function of HT:ER ratio.....	276
Figure 10.7. Thermoelectrical tests as a function of HT:ER ratio. (a) Maximum temperature increment, (b) Average temperature increment and (c) thermographies of the specimens during Joule's heating.....	276
Figure 10.8. Electrothermally triggered selective shape memory recovery tests for 100:0 specimens fixed with the 90° mold with (a) 1 region, (b) 2 regions and (c) 3 regions.....	279
Figure 10.9. Electrothermally triggered selective shape memory recovery tests for 80:20 specimens fixed with the 135° mold with (a) 1 region, (b) 2 regions and (c) 3 regions.....	280

Figura 11.1. Resumen gráfico de los principales resultados obtenidos mediante la tecnología <i>Direct Write</i>	290
Figura 11.2. Resumen gráfico de los principales resultados obtenidos mediante la tecnología <i>Digital Light Processing</i>	300
Figura 11.3. Grado de agregación del nanorrefuerzo en función del contenido en CNT.....	302
Figura 11.4. Estudio de la estabilidad de la dispersión de 0 a 30 horas tras la finalización del proceso de calandrado. (a) micrografías obtenidas mediante TOM, (b) área ocupada por CNT, (c) distribución del tamaño de los aglomerados de CNT y (d) conductividad eléctrica de los nanocomposites.....	303
Figura 11.5. Caracterización de la capacidad de calentamiento por efecto Joule en función del tipo y contenido de CNT. Diferencia de temperatura máxima (a) y media (b) con respecto a temperatura ambiente en función del voltaje aplicado. (c) termografías del máximo calentamiento alcanzado por cada muestra. (d) relación entre el grado de agregación y homogeneidad en el calentamiento para las muestras que alcanzaron al menos 100 °C.....	305
Figura 11.6. Módulo elástico a tracción (a) y flexión en tres puntos (b) en función del tipo y contenido de CNT, además del tratamiento de post-curado.....	306
Figura 11.7. Viscosidad en función de la proporción HT:ER y la adición de CNT.....	309
Figura 11.8. de probetas impresas con la misma proporción HT:ER (100:0), sin dopar y dopadas con 0.1 % en peso de MWCNT, en función del tratamiento de post-curado recibido: sin tratamiento de post-curado (NP) con post-curado UV (UV-P) y con post-cuado UV y térmico (UV&T-P).....	311
Figura 11.9. Ensayo de recuperación de forma llevado a cabo mediante calentamiento con lámpara IR desde temperatura ambiente para muestras dopadas con un 0.1 wt. %CNT y sin dopar, con una proporción HT:ER de 100:0.....	317

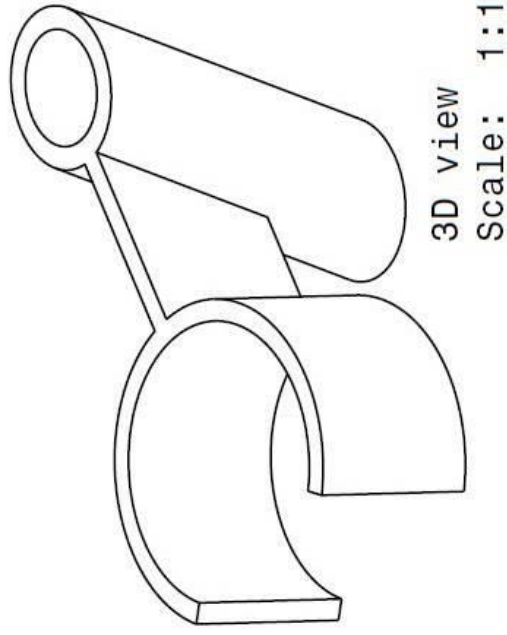
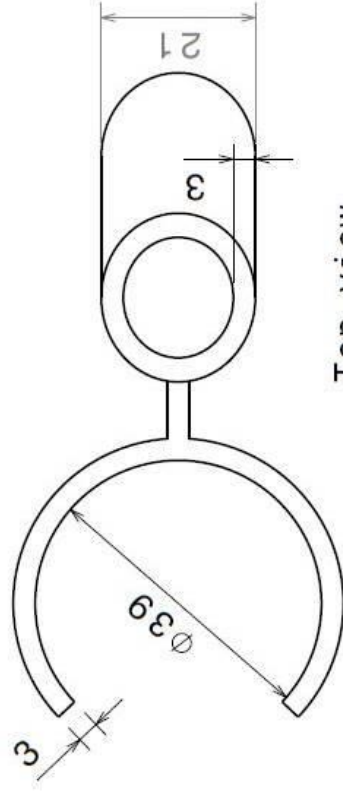
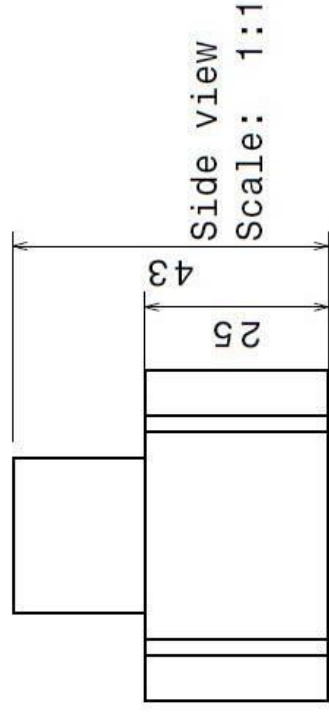
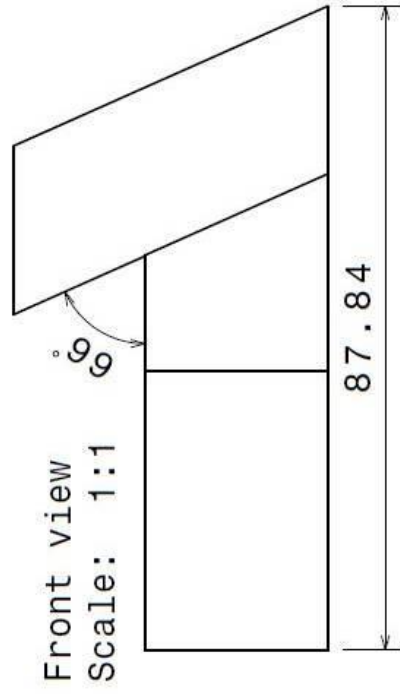
Índice de Tablas

Tabla 1.1. Ventajas e inconvenientes de la fotopolimerización radicalica frente a la catiónica.....	20
Tabla 1.2. Incremento en el módulo elástico (ΔE) y la resistencia a tracción ($\Delta \sigma_T$) de los nanocomposites en función del tipo y contenido en nanorrefuerzo.	22
Tabla 1.3. Conductividad eléctrica y sensibilidad a la deformación en función del tipo y contenido de nanorrefuerzo.	29
Tabla 1.4. Temperatura alcanzada por efecto Joule por composites modificados con nanoestructuras de carbono en función del voltaje aplicado, contenido en peso y tipo de nanorrefuerzo.....	31
Tabla 1.5. Eficiencia en la fijación de la forma temporal y la recuperación de la forma permanente en función del tipo y contenido en nanorrefuerzo basado en carbono de nanocomposites obtenidos mediante tecnologías de fabricación aditiva.	35
Tabla 2.1. Materiales empleados en función de la aplicación desarrollada.	65
Tabla 2.2. Parámetros del proceso de calandrado.	66
Tabla 2.3. Parámetros de impresión.....	67
Tabla 2.4. Factores y niveles del DOE.	70
Tabla 2.5. Experimentos obtenidos a partir del DOE.....	71
Tabla 2.6. Técnicas de caracterización y propósito de las mismas para el desarrollo de la aplicación de los circuitos impresos en 3D como ADIS..	72
Tabla 2.7. Técnicas de caracterización y propósito de las mismas para el estudio de la capacidad de post-curado autónomo de los circuitos impresos.....	73
Tabla 2.8. Técnicas de caracterización y propósito de las mismas para el estudio de la capacidad de monitorización de la salud estructural y capacidad de compensación de la temperatura en caso de fallo del ADIS.	75
Tabla 2.9. Contenido en nanopartículas para cada probeta.	76

Tabla 2.10. Técnicas de caracterización y propósito de las mismas para el estudio comparativo entre circuitos impresos por 3D mediante la tecnología <i>Direct Write</i> y recubrimientos con aplicación como ADIS.....	77
Tabla 2.11. Técnicas de caracterización y propósito de las mismas para el desarrollo y caracterización de ADIS impresos en 3D mediante la tecnología UV - <i>Direct Write</i>	80
Tabla 2.12. Características de los CNT empleados.	81
Tabla 2.13. Materiales empleados en función de la aplicación desarrollada.	83
Tabla 2.14. Técnicas de caracterización y propósito de las mismas para el estudio del efecto de la geometría de los CNT en la capacidad de SHM y calentamiento por efecto Joule.	87
Tabla 2.15. Técnicas de caracterización y propósito de las mismas para el desarrollo y caracterización de resinas para impresión 3D dopadas con CNT con capacidad de memoria de forma.	90
Tabla 2.16. Ángulos y radios de curvatura de los moldes empleados para la fijación de la forma temporal.	107
Table 3.1. Experimental parameters of 3D printing.....	120
Table 3.2. Experimental parameters analyzed by Taguchi DOE.	123
Table 3.3. Printed ribbons width deviation of specimens with 2 wt. % CNT.	127
Table 4.1. Printing parameters.	144
Table 5.1. Morphological characterization.	168
Table 6.1. Experimental parameters of 3D printing.	179
Table 7.1. Gap distance between rolls during calendering process.	198
Table 8.1. Properties of CNTs.....	222
Table 9.1. Curvature angles and radius of the molds for fixing the temporary shape.	247
Table 9.2. Shape recovery speed with the IR lamp as a function of HT:ER ratio.	255
Table 9.3. Comparison of shape fixity and recovery ratios activated by different thermal sources (conventional oven and IR lamp) at T_g , $\tan \delta$ and maximum curvature reached for each HT:ER mixture.....	256

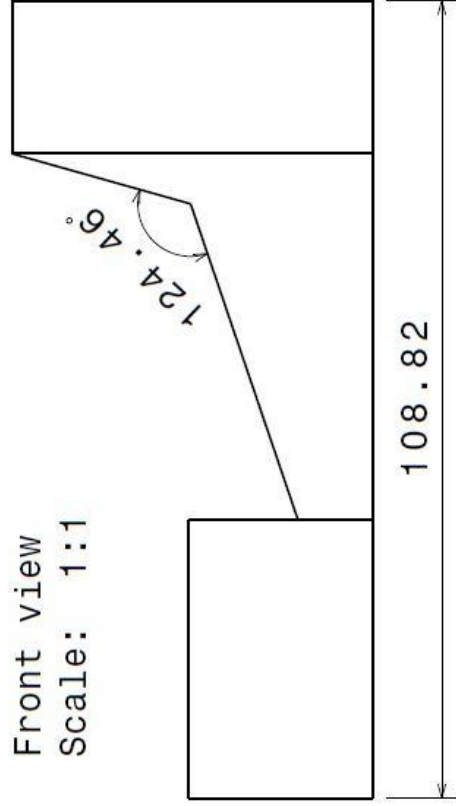
Table 9.S1. Mechanical tensile properties of 4D resins and nanocomposites.....	262
Table 10.1. Curvature radius as a function of the angle of the mold....	270
Table 10.2. S_F of 100:0 and 80:20 specimens as a function of number of heatable regions.....	278
Tabla 11.1. Conductividad eléctrica en función del tipo y contenido de nanoestructura obtenidos por diferentes estudios.....	292
Tabla 11.2. Máxima curvatura alcanzada por las probetas dopadas con 0.1 % en peso de CNT y sin dopar en función de la proporción de resina HT:ER	313
Tabla 11.3. valores de S_R alcanzados por las probetas dopadas con un 0.1 % en peso de CNT en función de la proporción HT:ER y del método de calentamiento.	318

Anexo I.
Planos

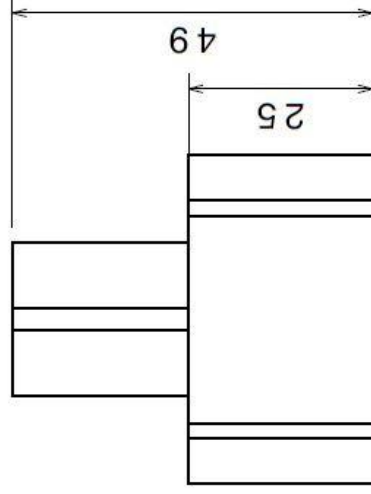


Nombre: Gía UV - impresión 1 etapa	Autor: Alejandro Cortés Fernández
Material: PLA	Fecha: 22/03/2018
Procesado: FDM	Unidades: mm

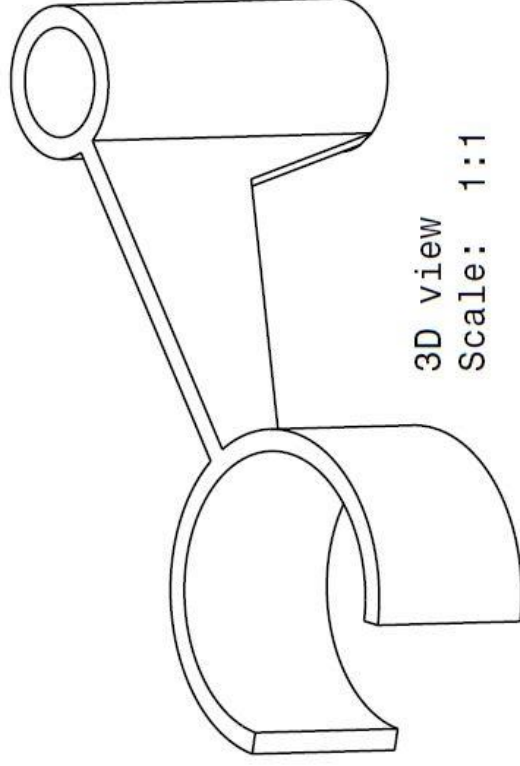
Front view
Scale: 1:1



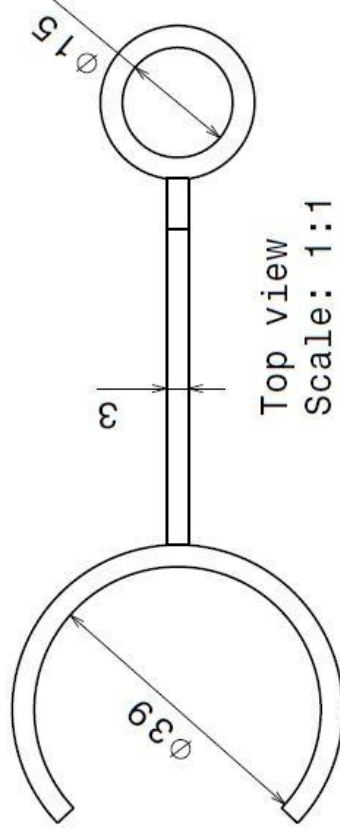
Side view
Scale: 1:1



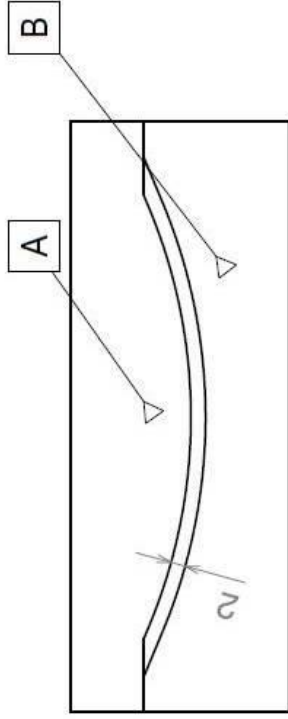
3D view
Scale: 1:1



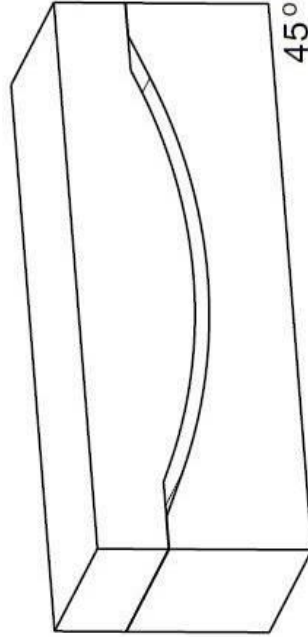
Top view
Scale: 1:1



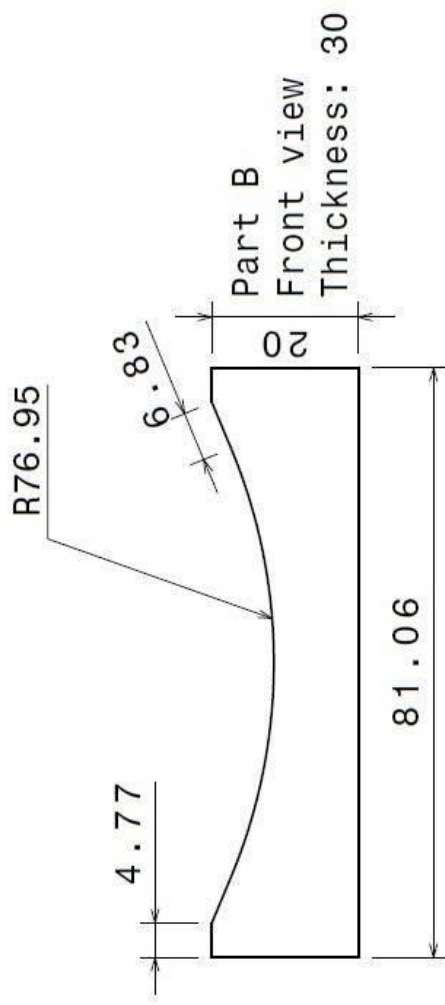
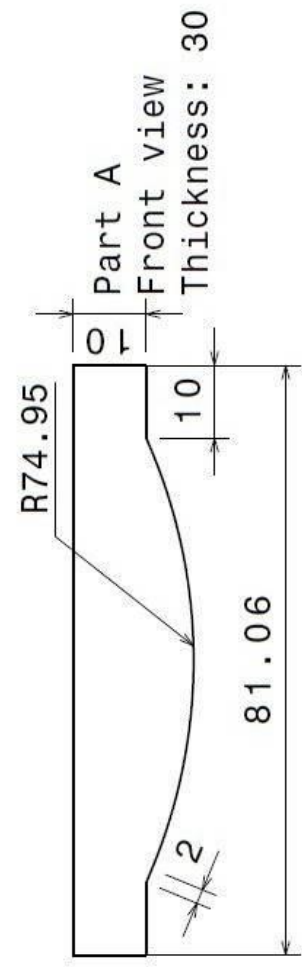
Nombre: Gía UV - impresión 2 etapas	Autor: Alejandro Cortés Fernández
Material: PLA	Fecha: 22/03/2018
Procesado: FDM	Unidades: mm



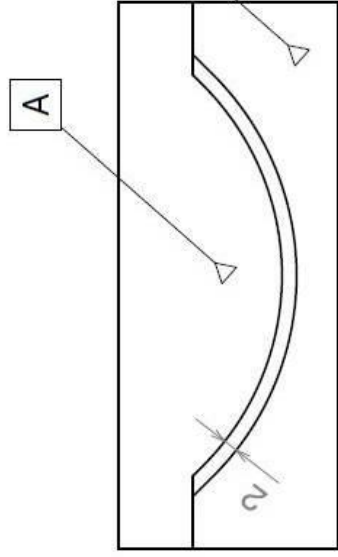
45° mold
(2 parts: A, B)
Front view



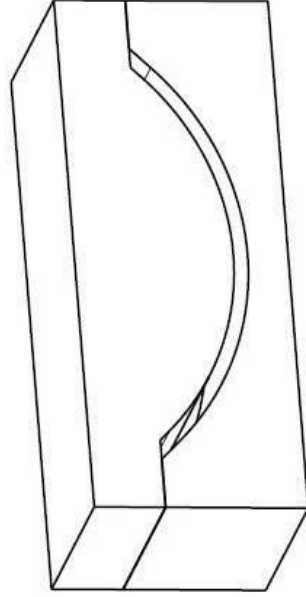
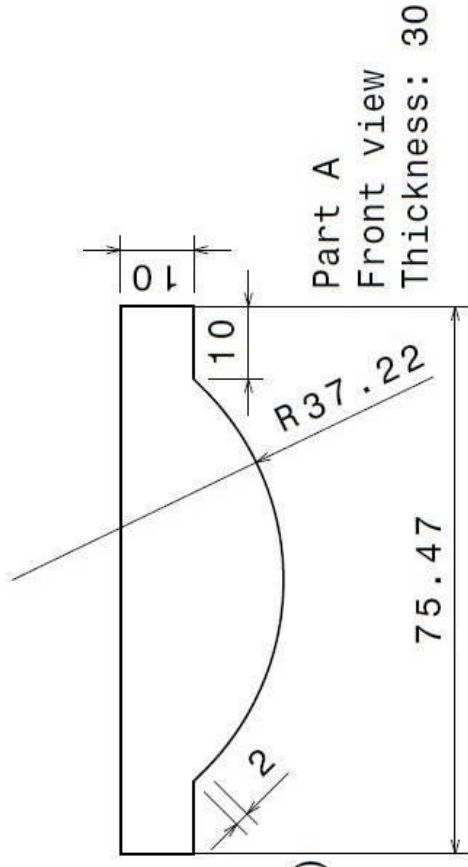
45° mold
3D view



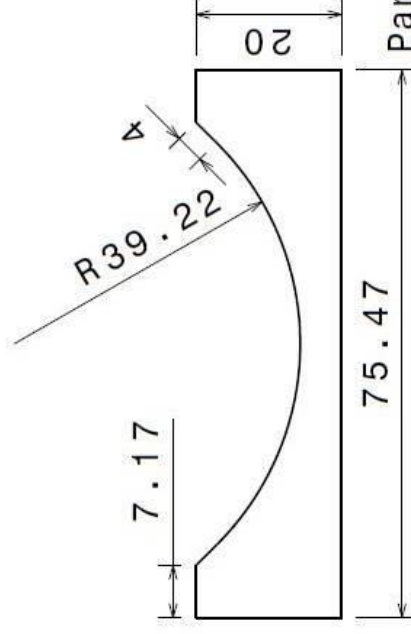
Nombre: Molde 45°	Fecha: 06/2020
Autor: Alejandro Cortés Fernández	Unidades: mm
Material: Aluminio	Escala: 1:1



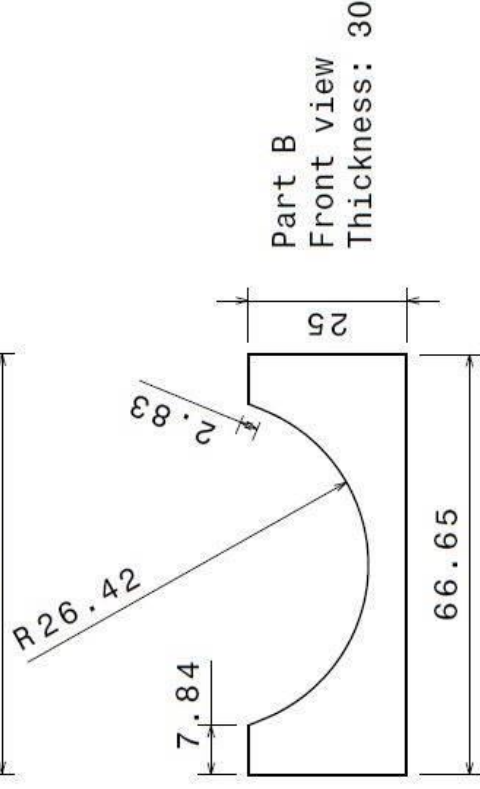
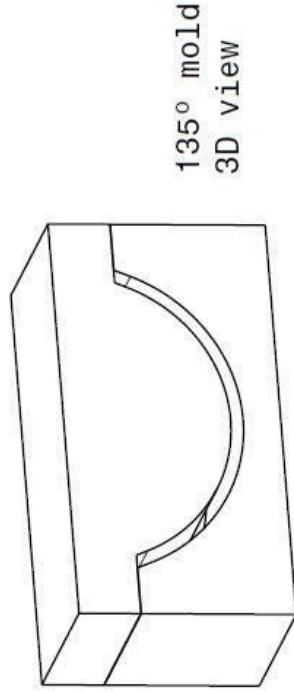
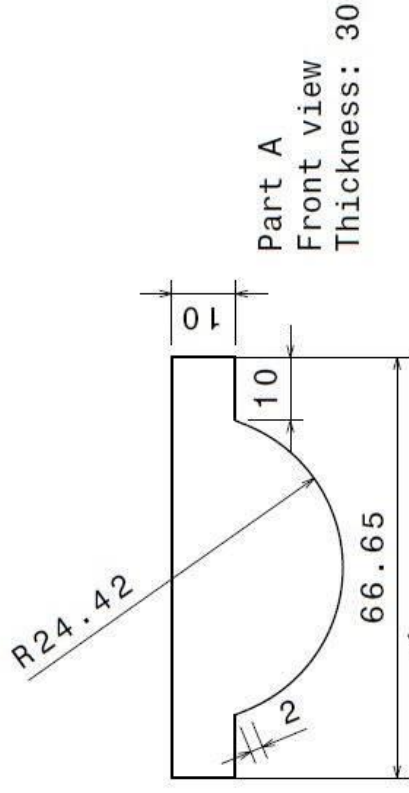
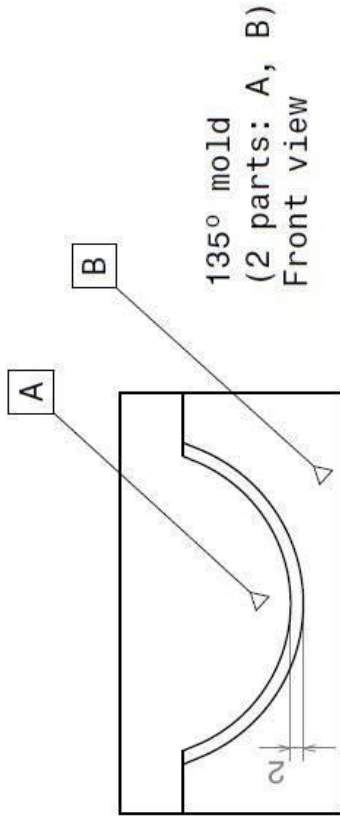
90° mold
(2 parts: A, B)
Front view



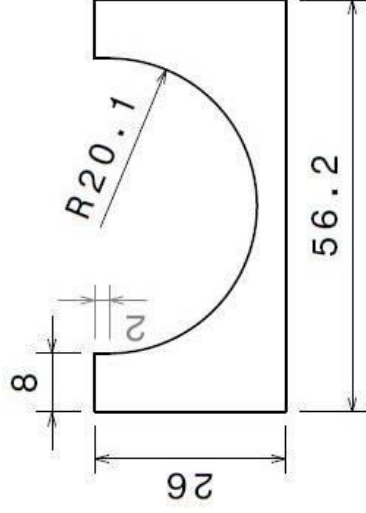
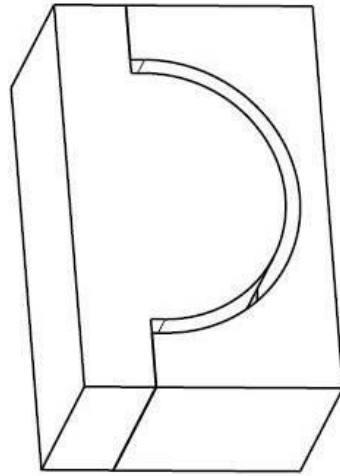
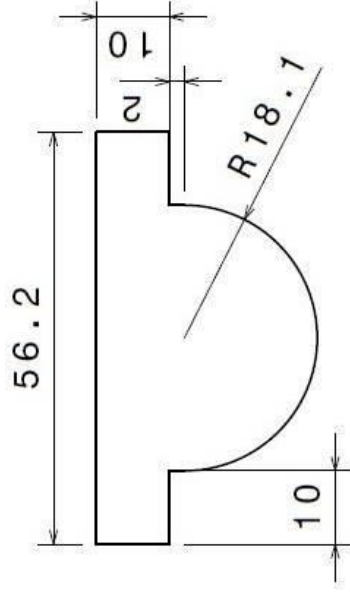
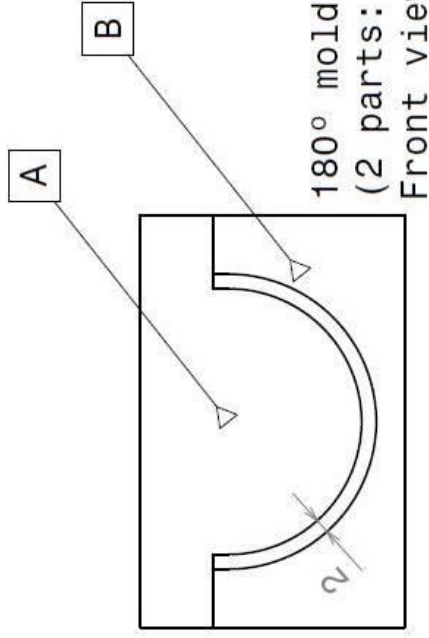
90° mold
3D view



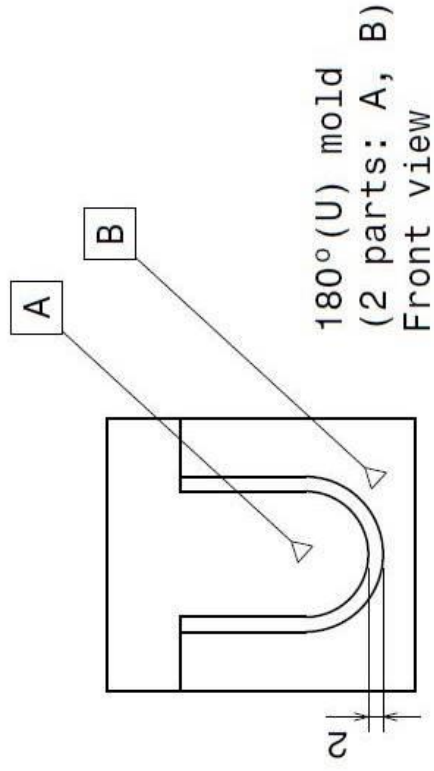
Nombre: Molde 90°	Fecha: 06/2020
Autor: Alejandro Cortés Fernández	Unidades: mm
Material: Aluminio	Escala: 1:1



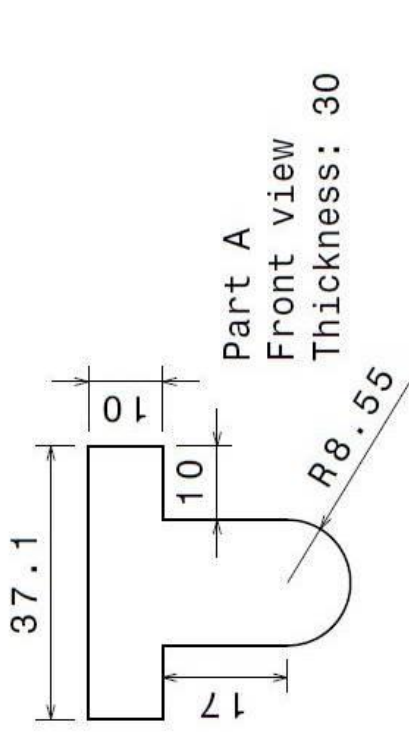
Nombre: Molde 135°	Fecha: 06/2020
Autor: Alejandro Cortés Fernández	Unidades: mm
Material: Aluminio	Escala: 1:1



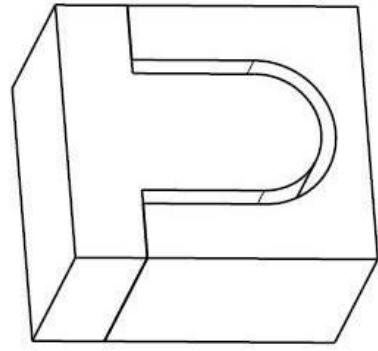
Nombre: Molde 180°	Fecha: 06/2020
Autor: Alejandro Cortés Fernández	Unidades: mm
Material: Aluminio	Escala: 1:1



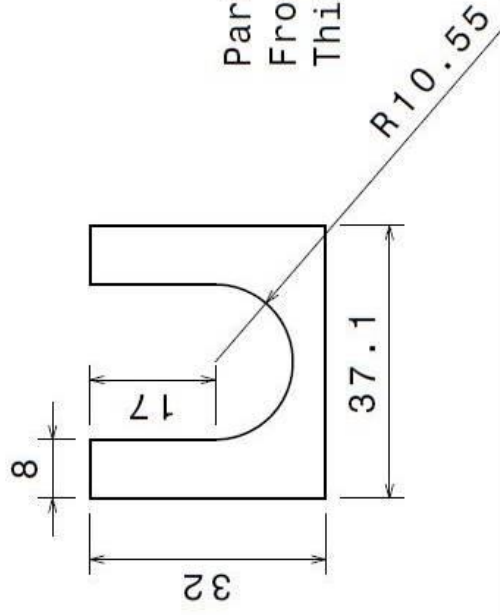
180°(U) mold
(2 parts: A, B)
Front view



Part A
Front view
Thickness: 30



180° (U) mold
3D view



Part B
Front view
Thickness: 30

Nombre: Molde 180° (U)	Fecha: 06/2020
Autor: Alejandro Cortés Fernández	Unidades: mm
Material: Aluminio	Escala: 1:1

