

Bienvenid@s

WEBINAR



Sigue el Webinar



#WebinarsAEMAC

IMPRESIÓN 3D DE PROBETAS DE SURLYN CON NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE: PROPIEDADES MECÁNICAS Y PROCESO DE AUTO-REPARACIÓN.

4



Grupo de Investigación



4



Rocío Calderón Villajos
Antonio Julio López Galisteo
Laura Peponi
Alejandro Ureña Fernández
Javier Manzano Santamaría

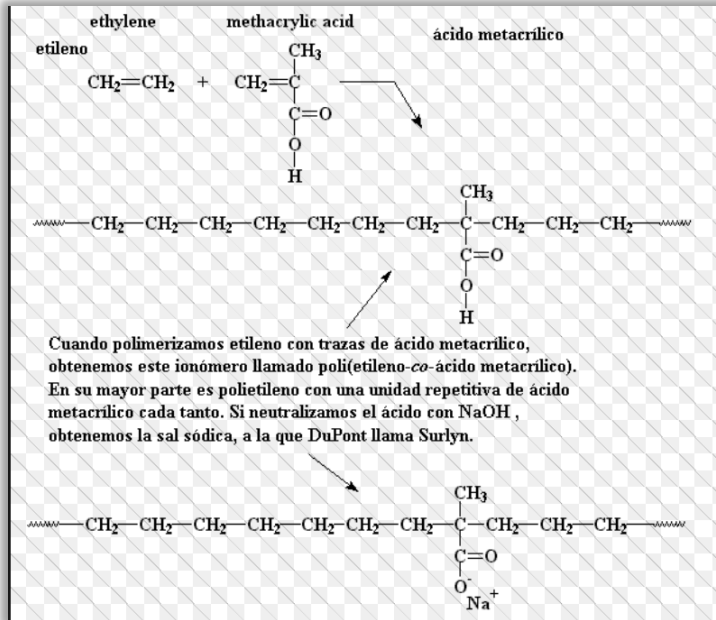


rocio.calderon@urjc.es
Scopus Author ID 36988382900
ORCID 0000-0003-1771-1784



- INTRODUCCIÓN
 - ¿QUÉ ES EL SURLYN?
 - HISTORIA Y APLICACIONES
 - AUTO-REPARACIÓN
- MOTIVACIÓN
- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL
- RESULTADOS EXPERIMENTALES
- CONCLUSIONES
- ACCIONES FUTURAS

1. INTRODUCCIÓN: ¿QUÉ ES EL SURLYN?



Polímero ionomérico.

EMAA: poli (etileno co-ácido metacrílico).

30 % de neutralización con Na.

Surlyn8940

1. INTRODUCCIÓN: HISTORIA Y APLICACIONES

El Surlyn® es un polímero ionomérico, fabricado por DuPont desde los años 60.

Conocido por:

- ✓ Propiedades ópticas de transparencia.
- ✓ Resistencia ante grasa y aceite.
- ✓ Resistente.
- ✓ Tenacidad.

1. INTRODUCCIÓN: HISTORIA Y APLICACIONES

ENVASADOS DE ALIMENTOS



ENVASADOS DE COSMÉTICOS



1. INTRODUCCIÓN: HISTORIA Y APLICACIONES

BOTAS DE ESQUÍ



CUBIERTAS DE LAS PELOTAS DE GOLF



1. INTRODUCCIÓN: AUTO-REPARACIÓN (Self-healing)

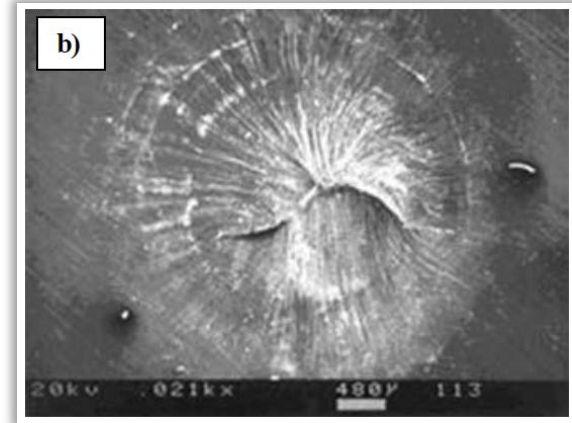
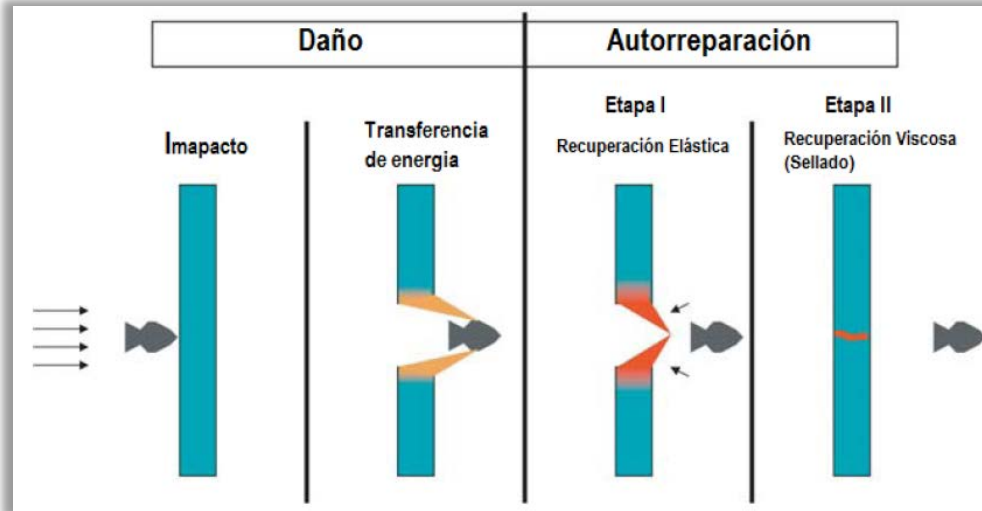
Desarrollo de materiales donde se detecten y reparan daños in-situ extendiéndose su vida útil y fiabilidad durante su uso.

Estudiado **Armada como por N.A.S.A.**

Artículo: Huber, A, and Hinkley, J. A, *Impression Testing of Self-healing Polymers*. NASA, 2005, p. 1-12.

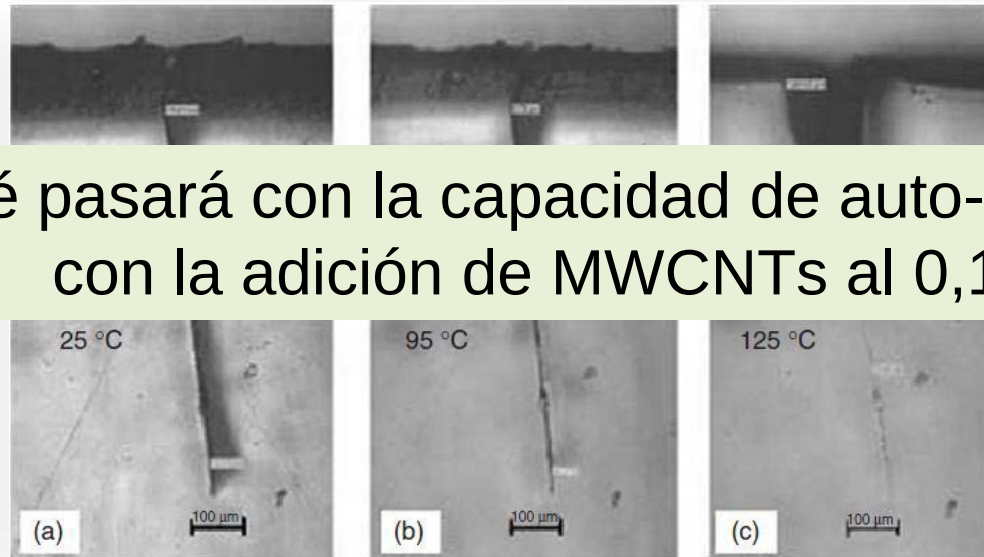
La primera patente publicada en el campo de los materiales auto-reparables, concretamente en ionómeros data del año 1996. Desde entonces se han publicado mas de 200 patentes relacionadas con la capacidad auto-reparadora del Surlyn©

1. INTRODUCCIÓN: AUTO-REPARACIÓN (Self-healing)

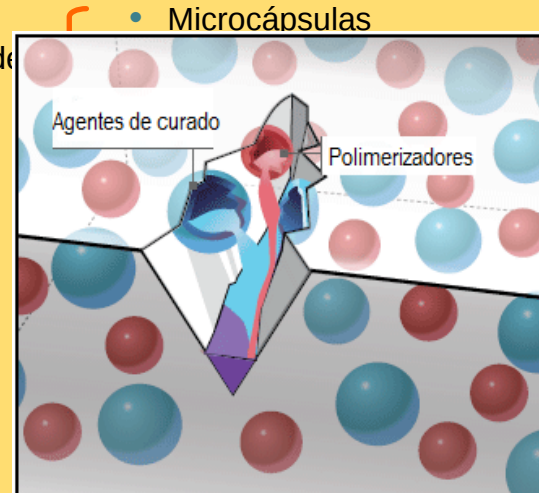
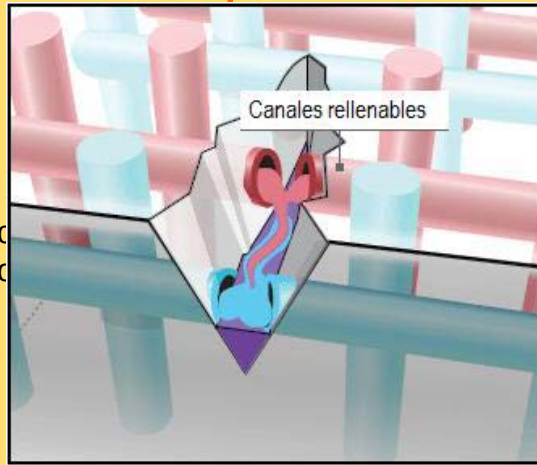


1. INTRODUCCIÓN: AUTO-REPARACIÓN (Self-healing)

¿Qué pasará con la capacidad de auto-reparación
con la adición de MWCNTs al 0,1 %?

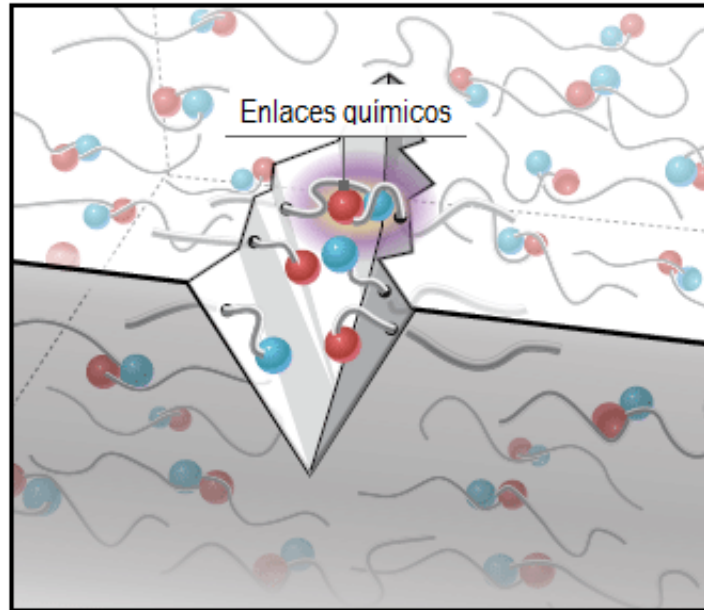


1. INTRODUCCIÓN: AUTO-REPARACIÓN (Self-healing)



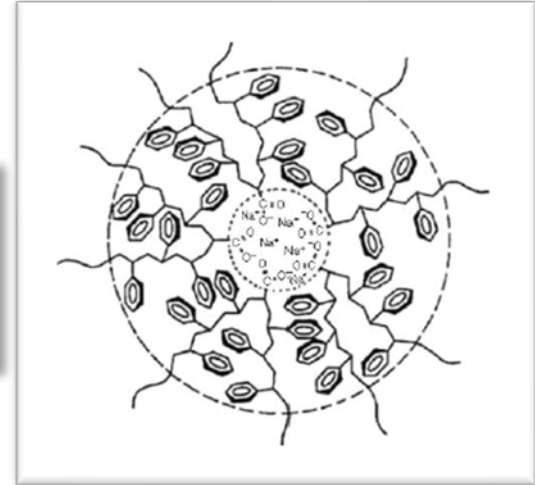
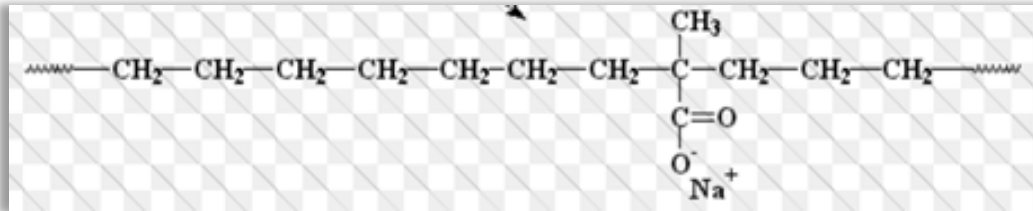
**Entrecruzar o
enlazar sus
cadenas.
Necesidad de un
estímulo
externo.**

1. INTRODUCCIÓN: AUTO-REPARACIÓN (Self-healing)



1. INTRODUCCIÓN: AUTO-REPARACIÓN (Self-healing)

¿Por qué se produce el fenómeno de auto-reparación?



Agregados iónicos: Multiplets.

1. INTRODUCCIÓN: AUTO-REPARACIÓN (Self-healing)

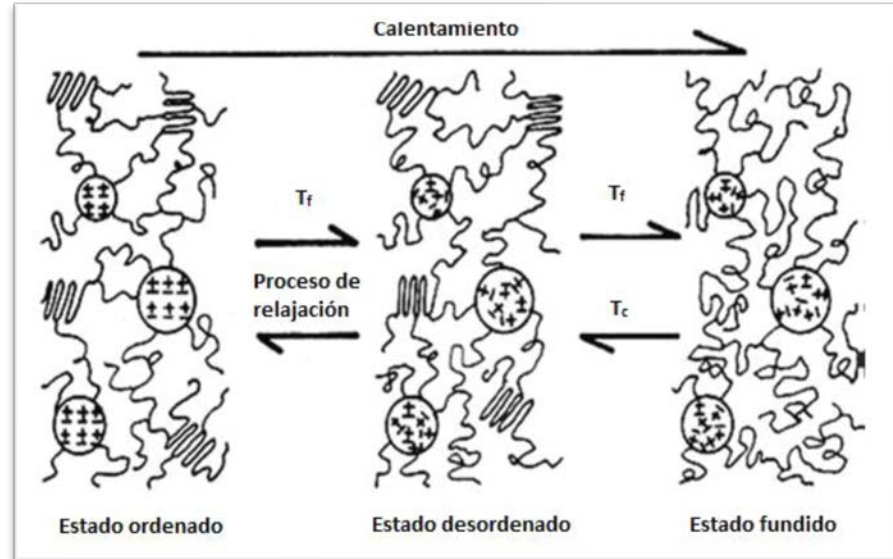
MECANISMOS DE REPARACIÓN DEL SURLYN

- » El fenómeno de auto-reparación en los se debe al balance entre:
 - ✓ La transición orden-desorden.
 - ✓ El “salto iónico”.
 - ✓ Recombinación de los enlaces de hidrógeno de los grupos carboxilo.

1. INTRODUCCIÓN: AUTO-REPARACIÓN (Self-healing)

TRANSICIÓN ORDEN-DESORDEN

Al superar la temperatura de transición orden-desorden, se produce un desorden de los agregados iónicos



1. INTRODUCCIÓN: AUTO-REPARACIÓN (Self-healing)

SALTO IÓNICO

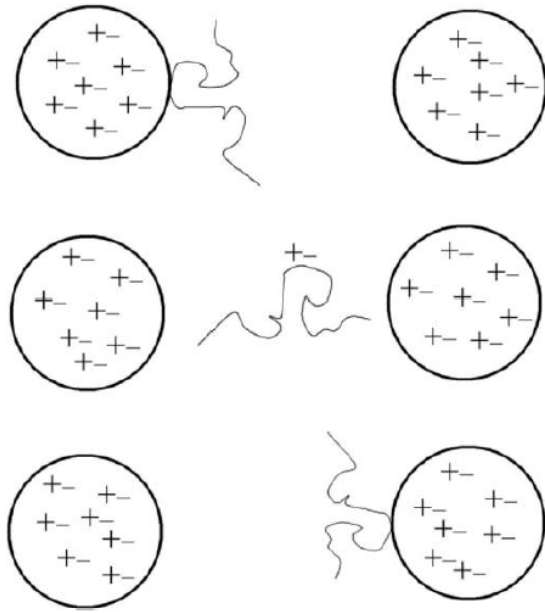
Agregados iónicos son dinámicos



Relajación de la cadena a la cual este adherido el ión

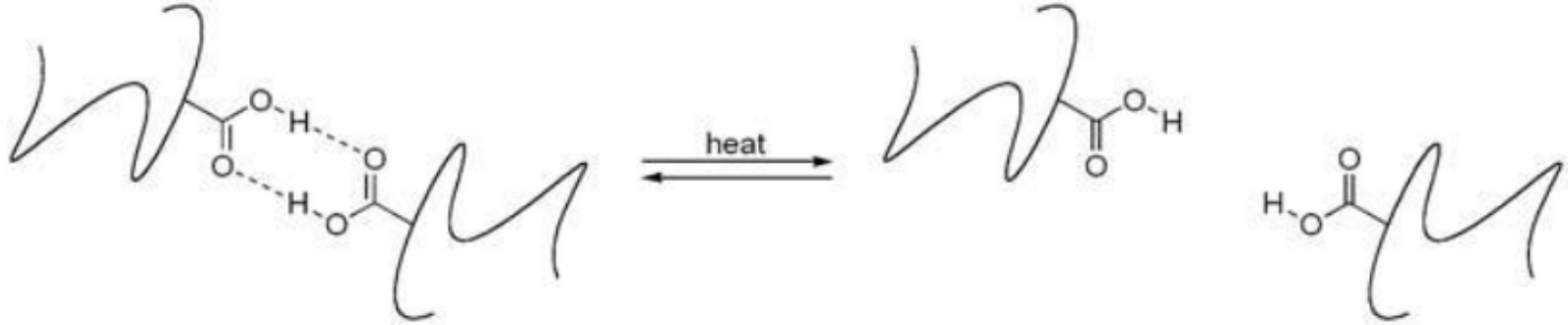


Difusión de las cadenas permitiendo así un buen comportamiento elástico



1. INTRODUCCIÓN: AUTO-REPARACIÓN (Self-healing)

Recombinación de Enlaces de Hidrógeno



Recombinación de los enlaces de hidrógeno de los grupos carboxilo.

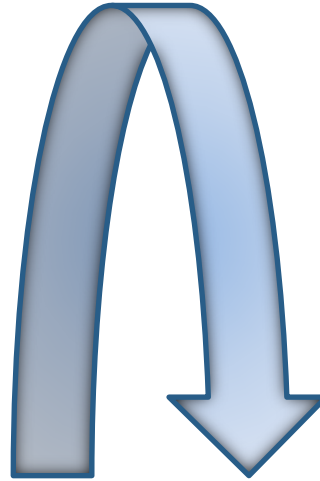
2. MOTIVACIÓN

Surlyn8940®

Grandes propiedades de auto-reparación pero **escasas propiedades mecánicas**.

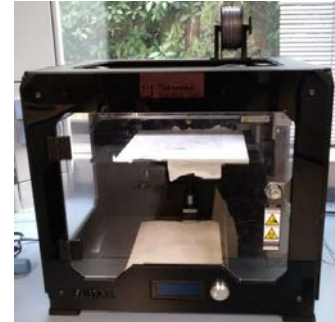
Introducción de un refuerzo en la matriz polimérica: nanotubos de carbono (MWCNTs).

- ✓ Mejora de las **propiedades mecánicas**: resistencia a la tracción.
- ✓ Mejorar la **capacidad de auto-reparación**.
- ✓ Evaluar las propiedades en diferentes concentraciones de MWCNTs.



**Impresión 3D de
piezas mejoradas**

IMPRESIÓN 3D



Innovación

2. MOTIVACIÓN: FABRICACIÓN ADITIVA, IMPRESIÓN 3D

Económico

Alto grado de automatización

Versatilidad.

Flexibilidad y prototipado rápido

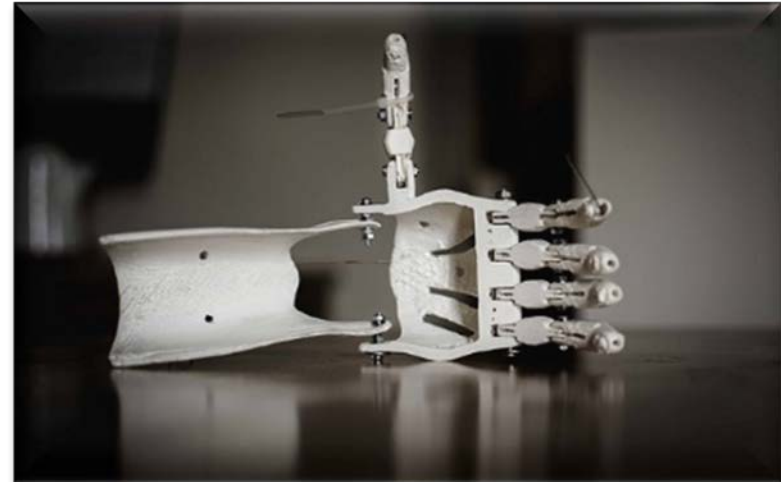
Personalización.

Aplicaciones múltiples aún por descubrir: Medicina,

Rápido prototipado, aplicaciones aeroespaciales,
electrónicas, medicina, sector alimentario...

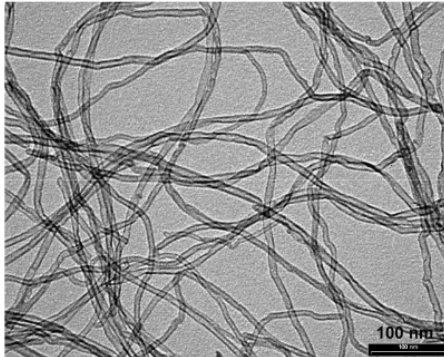
Diseño de mecanismos complejos

Variedad de materiales



3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Nanotubos de carbono de pared múltiple



Nanotubos de carbono multicapa
NANOCYL® NC7000™

- Alta conductividad eléctrica
- Mejora propiedades mecánicas
- Resistencia UV
- Disipación Térmica

Specific characterization of NC7000™

PROPERTIES	UNIT	VALUE	METHOD OF MEASUREMENT
Average diameter	10^{-9} m	9.5	Transmission Electron Microscopy (TEM)
Average length	μ m	1.5	Transmission Electron Microscopy (TEM)
Carbon purity	%	90	Thermogravimetric analysis (TGA)
Transition Metal oxide	%	< 1%	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)
Amorphous carbon	-	*	High resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM)
Surface Area	m ² /g	250-300	BET surface area analysis
Volume resistivity	Ω .cm	10^{-4}	Internal test method (resistivity on powder)

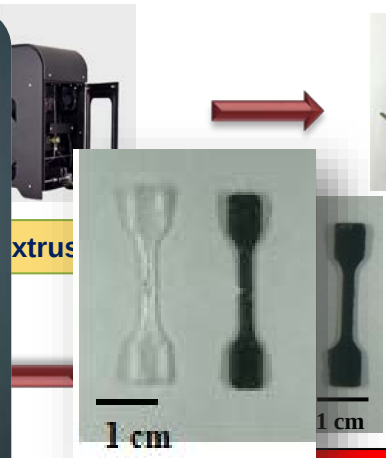
*Pyrolytically deposited carbon on the surface of the NC7000

- Retardante inflamabilidad
- Alta reciclabilidad en termoplásticos
- Buena procesabilidad

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

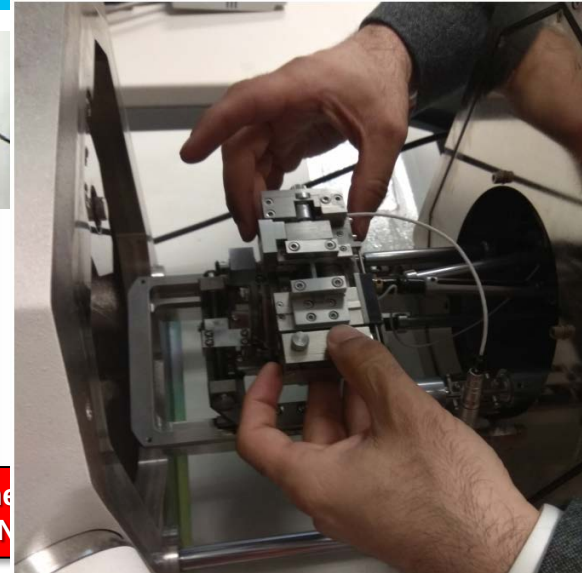


Fotos in situ
Grabación de vídeos

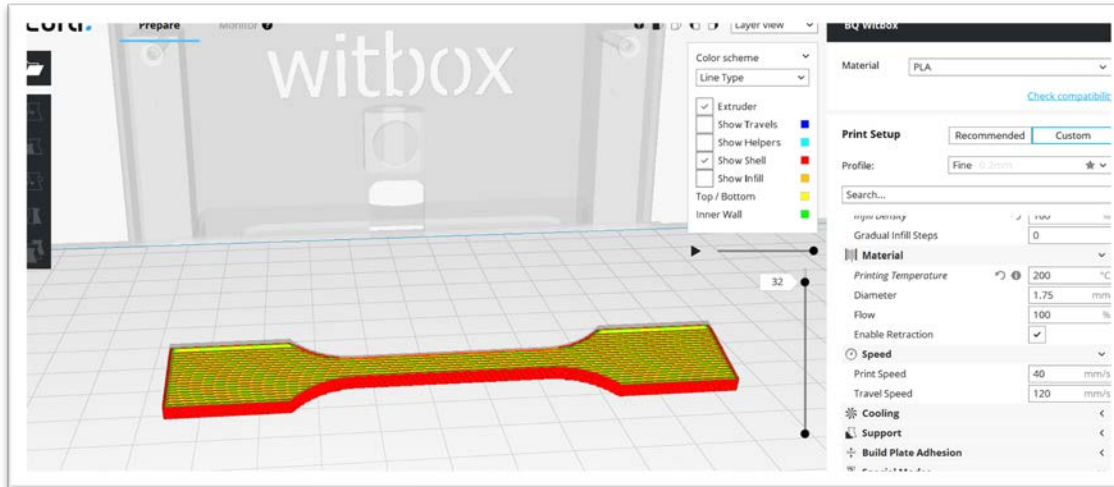


Tensile specimens
(Surllyn® + MWCN)

Probetas:
35 x 2 x 1 mm
(ISO-527-2:1993 5B)



3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



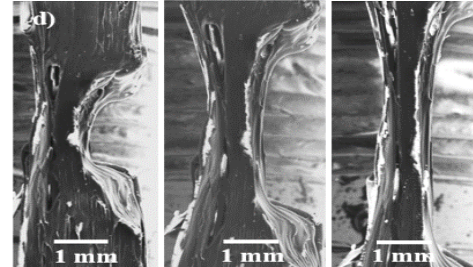
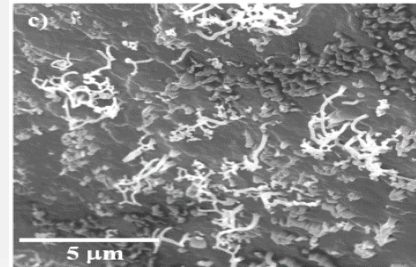
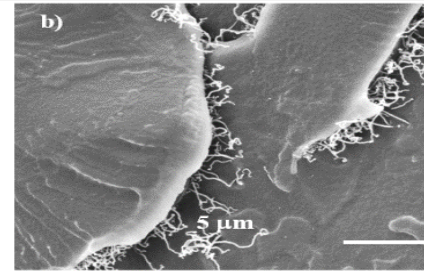
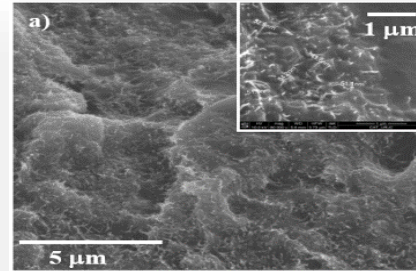
Optimización
parámetros de
impresión.

Witbox printer from BQ
company.

35 x 2 x 1 mm
ISO-527-2:1993 5B

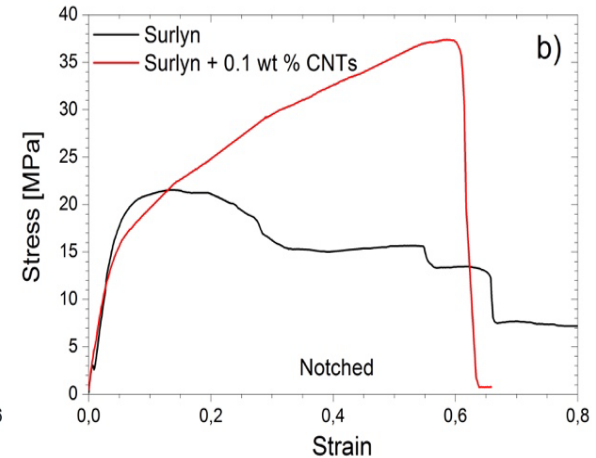
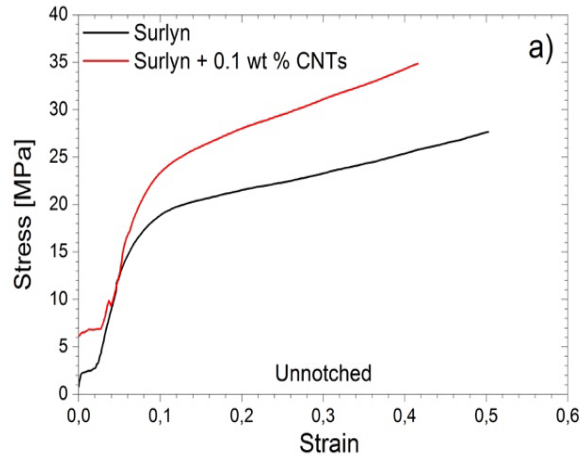
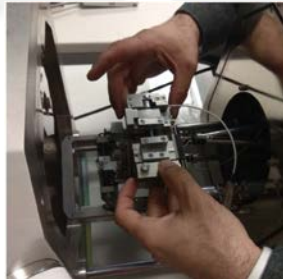
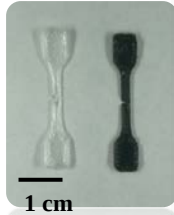
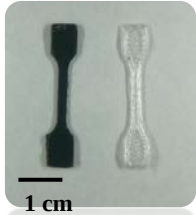
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Superficie de
fractura (a)
(b) y (c).
Micrográficas
durante el ensayo
de tracción.



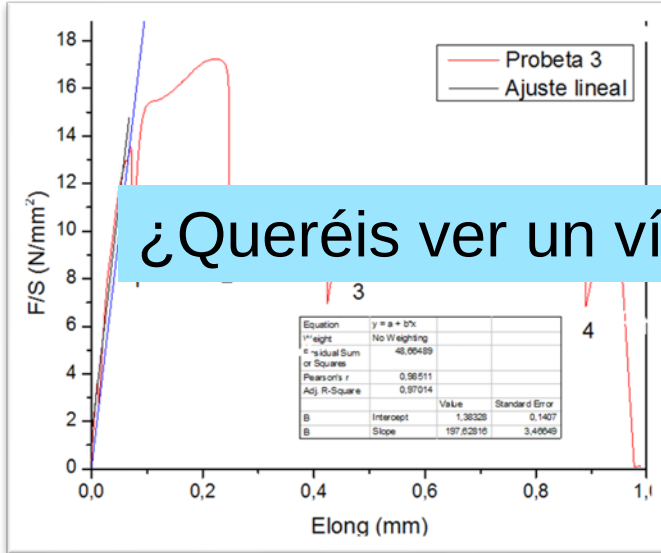
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

ENSAYOS DE TRACCIÓN



4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

PROBETA ENTALLADA: MICROMÁQUINA



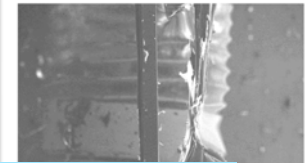
¿Queréis ver un vídeo grabado dentro del SEM?



Parón



Parón



Probeta
Final

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Muestra		E (MPa)	σ_{TS} (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	ϵ
Dupont datasheet		290 - 300 *	33*	15*	4.7*
Muestra sin entallar	Surlyn	303 ± 11	----	12.2 ± 1.5	----
	Surlyn + MWCNTs	351.9 ± 35	----	13.3 ± 4	----
Muestra entallada	Surlyn	300.1 ± 62	19.4 ± 2	14.4 ± 3	0.8 ± 0.1
	Surlyn + 0,1 % MWCNTs	340.7 ± 13	35 ± 2	12.5 ± 3	0.53 ± 0.1

* Dupont datasheet.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES: AUTO-REPARACIÓN

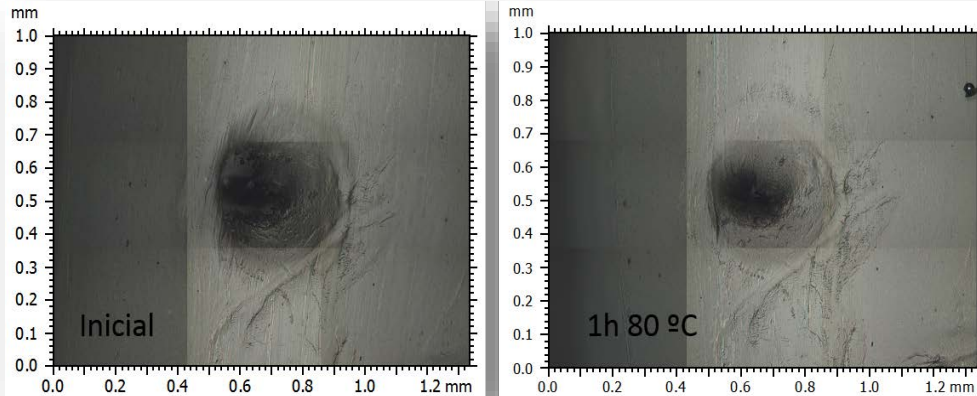
1. Indentación Shore D standard ASTM D2240-05 10 Kg 10 s.
2. Perfilometría antes de la auto-reparación.
3. Horno a 80°C durante 60 min.
4. Perfilometría tras la auto-reparación.
5. Tratamiento de datos mediante el software Mountain Map Premium 7.1.

Perfilómetro 3D optical Zeta-20 model
(Zeta Instruments)

$$V(\%) = \frac{V_0 - V_f}{V_0} \times 100$$

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES: AUTO-REPARACIÓN

Hilo Surlyn

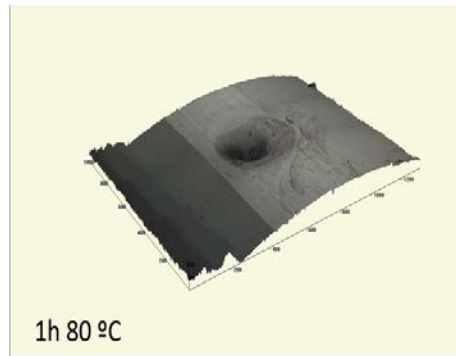
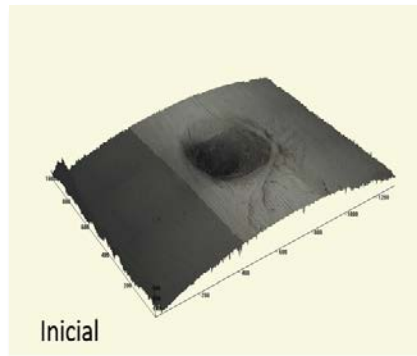


Micrografías del daño generado mediante indentación tipo Shore en el polímero Surlyn y su recuperación a 80 °C durante 60 minutos.

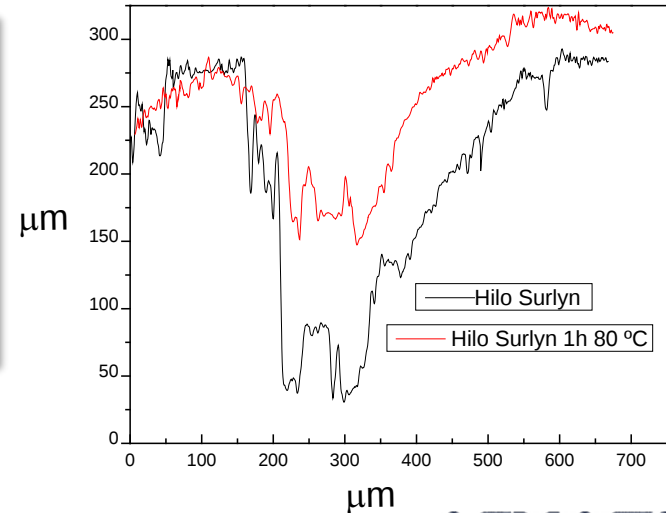
Auto-reparación	V (%)
Dupont datasheet	68 ± 5
Hilo Surlyn	65 ± 4
Hilo Surlyn + 0,1% CNTs	66 ± 4

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES: AUTO-REPARACIÓN

Hilo Surlyn

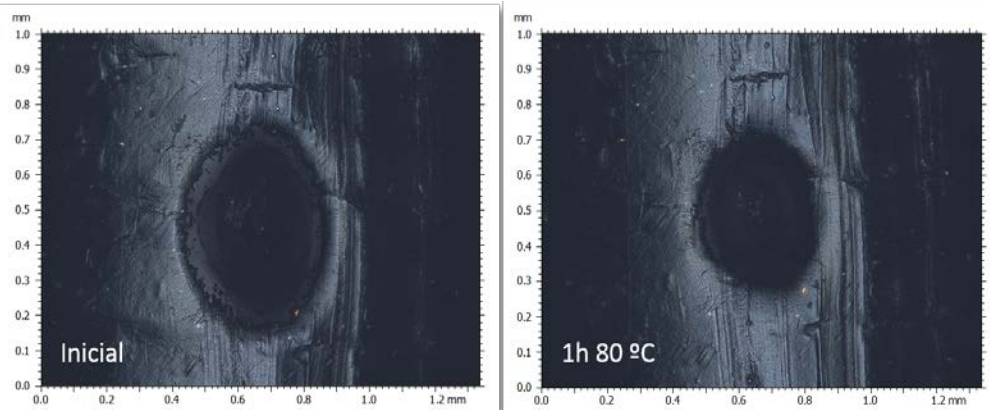


Representación gráfica del daño generado
obtenido mediante perfilometría 3D y su
recuperación a 80 °C durante 60 minutos.



4. RESULTADOS EXPERIMENTALES: AUTO-REPARACIÓN

Hilo Surlyn + 0,1% CNTs

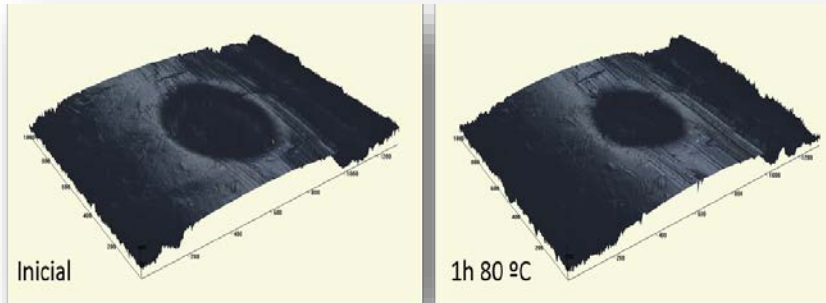


Micrografías 3D del daño generado mediante indentación tipo Shore en el polímero Surlyn y su recuperación a 80 °C durante 60 minutos.

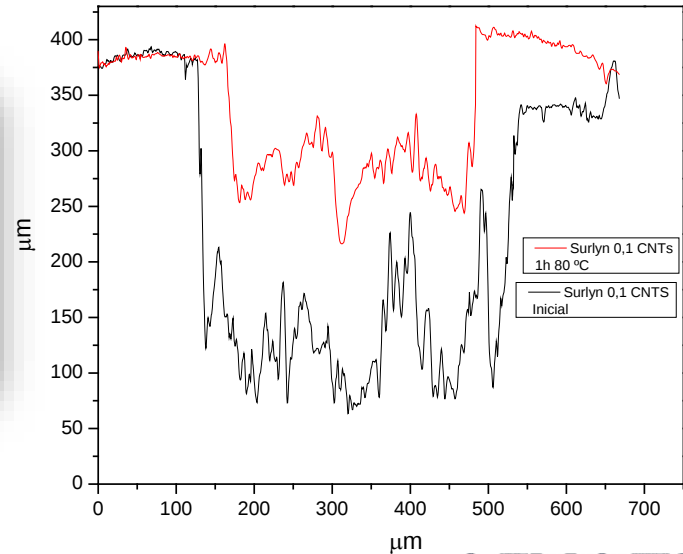
Auto-reparación	V (%)
Dupont datasheet	68 ± 5
Hilo Surlyn	65 ± 4
Hilo Surlyn + 0,1% CNTs	66 ± 4

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES: AUTO-REPARACIÓN

Hilo Surlyn + 0,1% CNTs

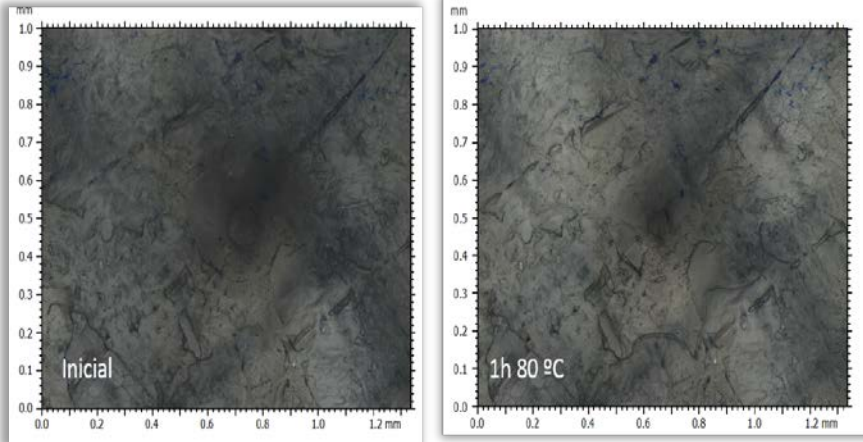


Representación gráfica del daño generado
obtenido mediante perfilometría 3D y su
recuperación a 80 °C durante 60 minutos.



4. RESULTADOS EXPERIMENTALES: AUTO-REPARACIÓN

Probeta Surlyn

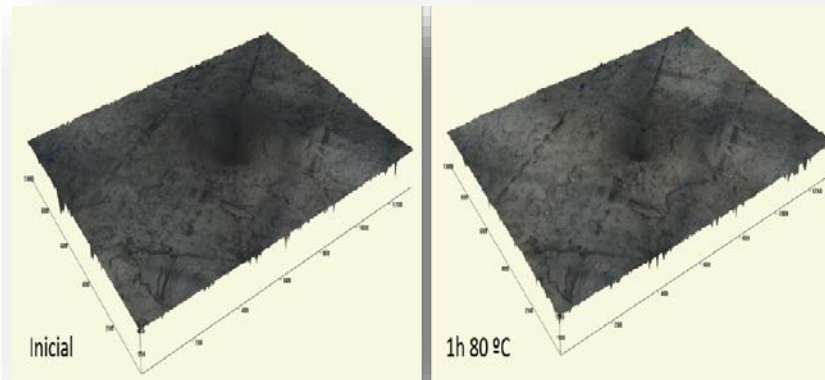


Micrografías del daño generado mediante indentación tipo Shore en el polímero Surlyn y su recuperación a 80 °C durante 60 minutos.

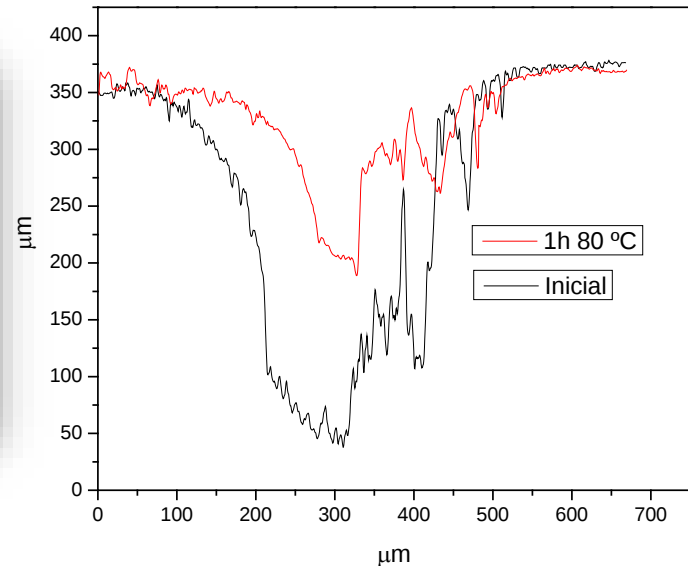
Auto-reparación	V (%)
Dupont datasheet	68 ± 5
Surlyn	70 ± 4
Surlyn + 0,1% CNTs	66 ± 4

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES: AUTO-REPARACIÓN

Probeta Surlyn

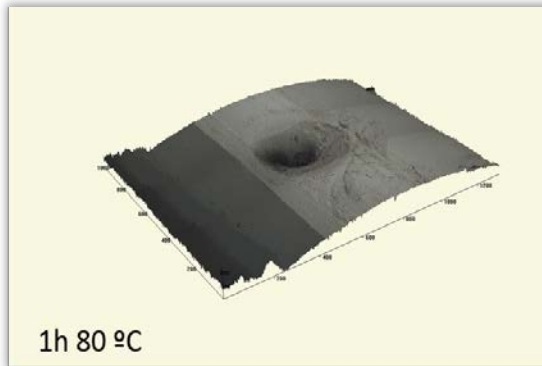
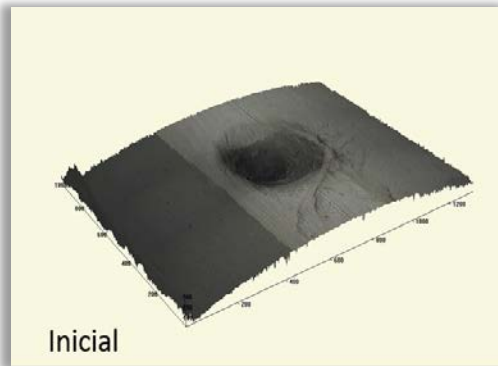


Representación gráfica del daño generado
obtenido mediante perfilometría 3D y su
recuperación a 80 °C durante 60 minutos.



4. RESULTADOS EXPERIMENTALES: AUTO-REPARACIÓN

Probeta Surlyn + 0,1 %CNTs

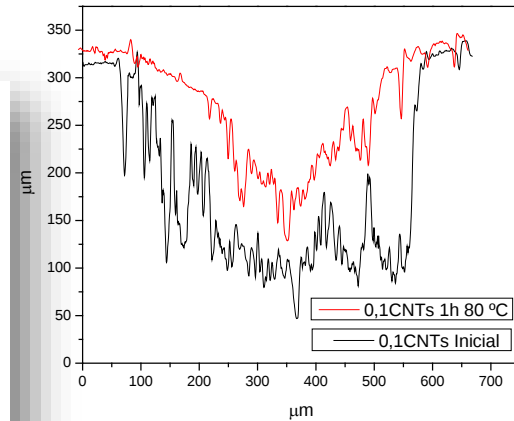
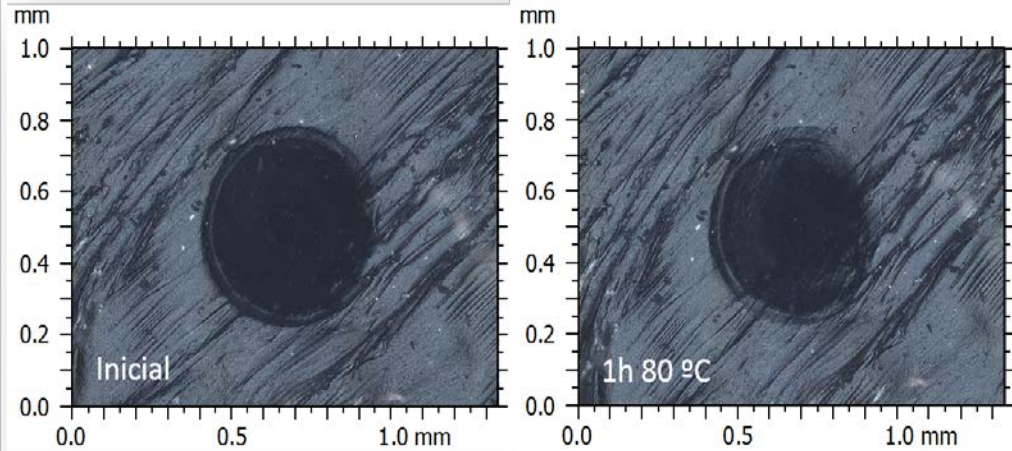


Auto-reparación	V (%)
Dupont datasheet	68 ± 5
Surlyn	70 ± 4
Surlyn + 0,1% CNTs	66 ± 4

Micrografías 3D del daño generado mediante indentación tipo Shore en el polímero Surlyn y su recuperación a 80 °C durante 60 minutos.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES: AUTO-REPARACIÓN

Probeta Surlyn con 0,1% CNTs

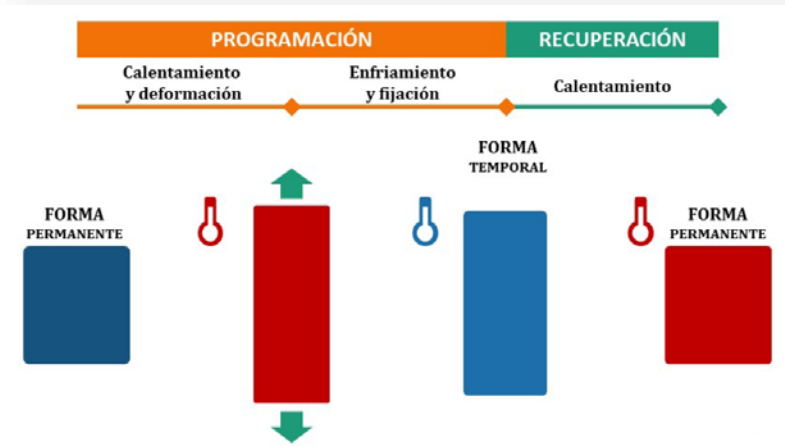


Representación gráfica del daño generado obtenido mediante perfilometría 3D y su recuperación a 80 °C durante 60 minutos.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES: MEMORIA DE FORMA

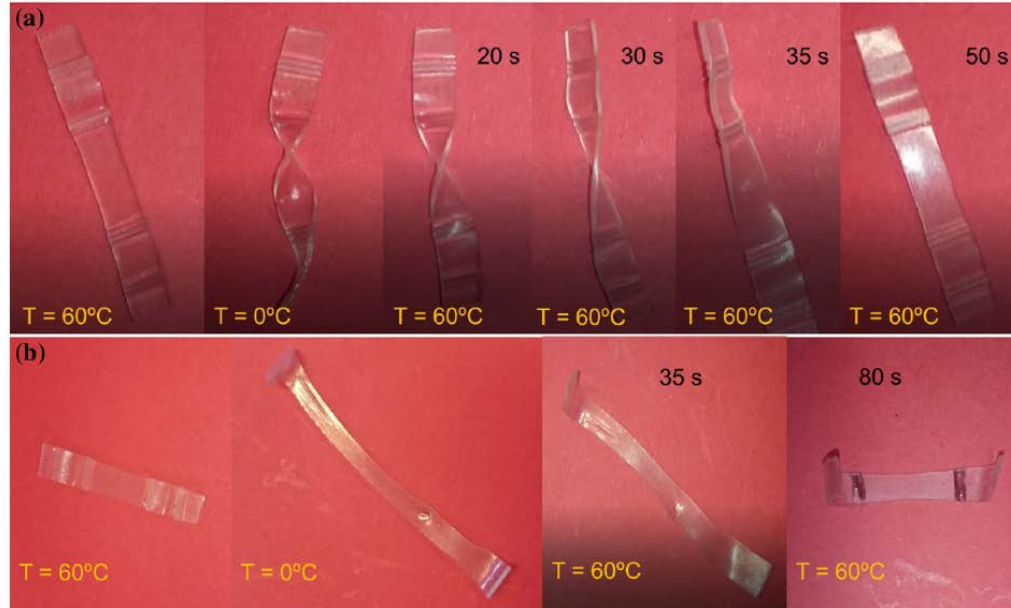
Materiales con memoria de forma

Materiales con la capacidad de **recuperar su forma original** desde un estado deformado estable, como **respuesta** a un determinado **estímulo**.



Surlyn + refuerzo de partículas de sílica (nanopolvo SiO_2)

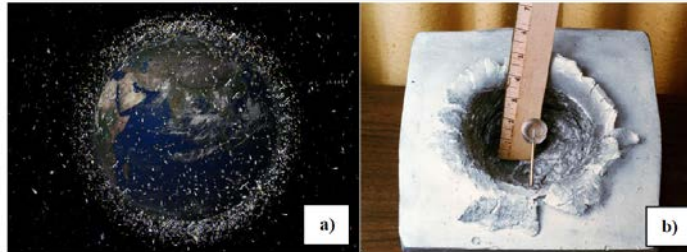
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES: MEMORIA DE FORMA



1. INTRODUCCIÓN: AUTO-REPARACIÓN (Self-healing)

Sector del transporte, medicina...

El desafío para la ciencia de materiales es el desarrollo de nuevas estrategias tecnológicas que pueden producir nuevos materiales con una mayor seguridad, vida en servicio prolongada y reducción de los costes de mantenimiento o reparación.



5. CONCLUSIONES

El Surlyn presenta una buena dispersión de los MWCNTs; las propiedades mecánicas se han mejorado al aumentar el módulo de Young y la resistencia a la tracción.

Las muestras obtenidas están libres de degradación térmica.

La capacidad de auto-reparación se ha mantenido después de la adición de MWCNTs y del proceso de impresión.

6. ACCIONES FUTURAS

Reforzar con distintas concentraciones de nano-refuerzo.

Evaluación la mejora de las propiedades de auto-reparación con el aumento de MWCNTs.

Evaluación memoria de forma.



Rocío Calderón Villajos
Investigadora y Profesora
Universidad Rey Juan Carlos

rocio.calderon@urjc.es

Scopus Author ID 36988382900

ORCID 0000-0003-1771-1784

**GRACIAS POR SU
ATENCIÓN**

1. PROPIEDADES DEL SURLYN

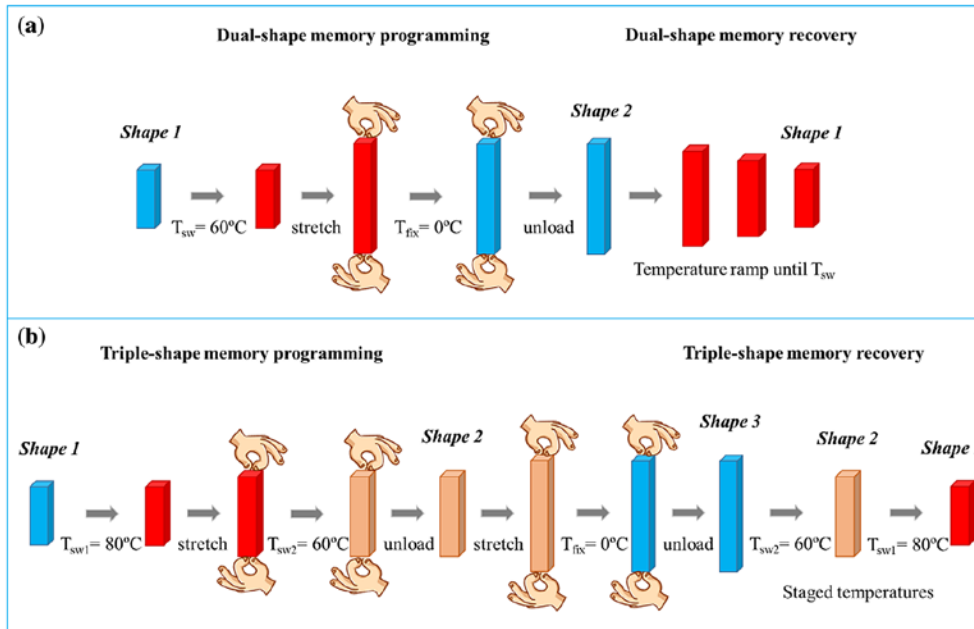
Physical properties

Density	934	-	950	kg/m ³
---------	-----	---	-----	-------------------

Mechanical properties

Young's modulus	* 0,1	-	0,38	GPa
Yield strength (elastic limit)	15	-	19	MPa
Tensile strength	21	-	43	MPa
Elongation	350	-	530	% strain
Compressive modulus	* 0,1	-	0,38	GPa
Compressive strength	* 18	-	22,8	MPa
Flexural modulus	0,1	-	0,38	GPa
Flexural strength (modulus of rupture)	* 36,8	-	69,5	MPa
Shear modulus	* 0,0341	-	0,131	GPa
Shear strength	* 16,8	-	43	MPa
Bulk modulus	* 0,713	-	0,748	GPa
Poisson's ratio	* 0,449	-	0,468	
Shape factor	3			
Hardness - Vickers	* 5	-	6	HV
Hardness - Rockwell M	* 33	-	41	
Hardness - Rockwell R	* 44	-	68	
Hardness - Shore D	56	-	66	
Hardness - Shore A	* 90	-	100	

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES: MEMORIA



Reforzado con partículas de
sílica (nanopolvo SiO_2)

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES: MEMORIA DE FORMA

Habilidad para recuperar la forma inicial

$$R_r(N) = \frac{(\epsilon_m - \epsilon_p(N))}{\epsilon_m - \epsilon_p(N-1)} \times 100\%$$

Sample	R_r (%)			R_f (%)		
Cycles	1	2	3	1	2	3
SU0SiO ₂	91	95	96	98	98	98
SU0.5SiO ₂	92	94	96	98	98	98
SU1SiO ₂	92	95	96	98	98	98
SU3SiO ₂	88	91	95	98	98	97

Habilidad para fijar la forma temporal

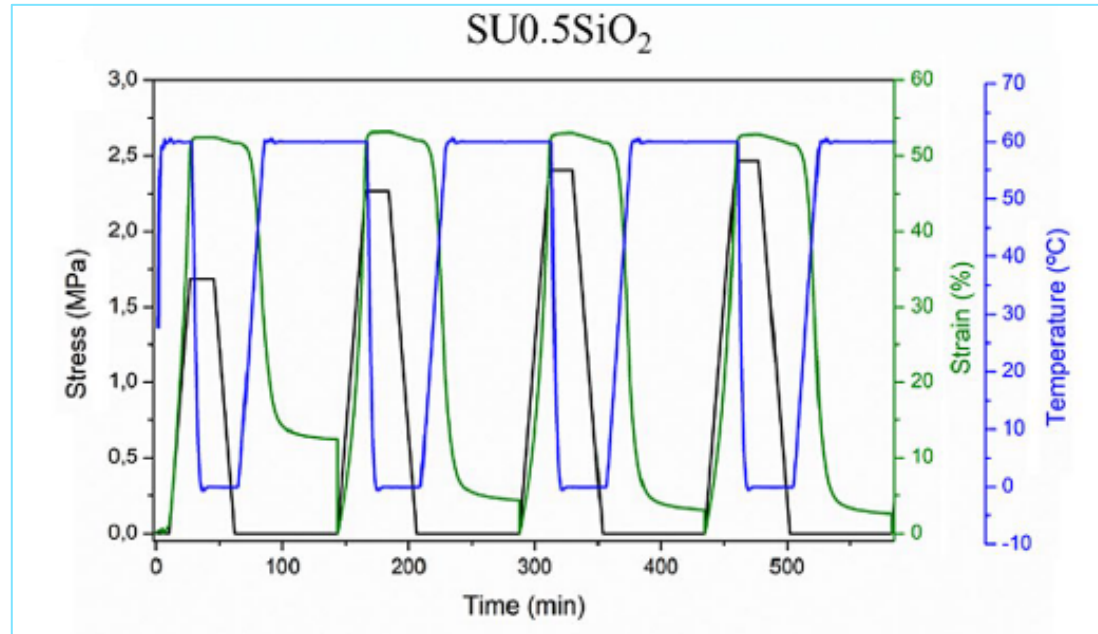
$$R_f(N) = \frac{\epsilon_u(N)}{\epsilon_m} \times 100\%$$

ϵ_m : Tensión de la deformación

ϵ_p : Tensión forma fijada

ϵ_u : Tensión recuperada

Stress-controlled DMA Q800 TA
Instruments



1. INTRODUCCIÓN: HISTORIA Y APLICACIONES

Categorías de Surlyn® ordenadas según las hojas de datos más visitadas (actualizado semanalmente)

Producto	Símbolo Genérico	Disponibilidad	Características	Usos
Surlyn® 1601	Ionómero (Ionómero)	África y Oriente Medio; Asia-Pacífico; Europa; Lat...	Gel de solidificación lenta	Film; Film fundido; Lámina
Surlyn® PC-2000	EMAA	África y Oriente Medio; Asia-Pacífico; Europa; Lat...	Copolímero; Sodium Ionomer	
Surlyn® 1652	Ionómero (Ionómero)	África y Oriente Medio; Asia-Pacífico; Europa; Lat...		Aplicaciones de recubrimiento; Blown Film; Film; F...
Surlyn® PC-2200	EAA	África y Oriente Medio; Asia-Pacífico; Europa; Lat...	Contacto con alimentos aceptable; Copolímero; Sodium Ionomer	
Surlyn® 8920	EMAA	África y Oriente Medio; Asia-Pacífico; Europa; Lat...	Copolímero	Aplicaciones de moldeo por soplado; Lámina
Surlyn® 8940	EMAA	África y Oriente Medio; Asia-Pacífico; Europa; Lat...	Copolímero	Aplicaciones de moldeo por soplado; Lámina
Surlyn® 9020	EMAA	África y Oriente Medio; Asia-Pacífico; Europa; Lat...	Terpolímero	Aplicaciones de moldeo por soplado; Lámina
Surlyn® 1702	EAA	África y Oriente Medio; Asia-Pacífico; Europa; Lat...		Aplicaciones de recubrimiento; Blown Film; Film; F...
Surlyn® 8020	EMAA	África y Oriente Medio; Asia-Pacífico; Europa; Lat...	Terpolímero	Aplicaciones de moldeo por soplado; Lámina
Surlyn® 8940-E	Ionómero (Ionómero)	Europa	Contacto con alimentos aceptable	

Ver toda la línea de productos Surlyn®.

DuPont Packaging & Industrial Polymers



The miracles of science™



DuPont™ Surlyn® 6010

Description

Product Description

DuPont™ Surlyn® 6010 is a magnesium ionomer that provides good toughness and durability in molded and extruded applications. It is processed in the medium / high melt, high neutralization area of the ionomer spectrum. Its grafted covers, Surlyn® 6010 provides good cut resistance, impact durability, and high resistance. It is particularly useful in blends with soft, very low modulus magnesium, sodium, or lithium ionomers.

Product Characteristics

Processing Method

- * Injection Molding
- * Extrusion

Material Status

- * Commercial Active

Availability

- * Globally

Custom Type

- * Mg

Uses

- * not yet determined

Manufacturer / Supplier

- * DuPont Packaging & Industrial Polymers

Properties

Physical

Nominal Values

Density

0.94g/cm³

ASTM D792 - ISO 1183

Melt Flow Rate

0.5g/10 min

ASTM D1238 - ISO 1133

Thermal

Nominal Values

Melting Point (DTA)

87°C (189°F)

ASTM D3418 - ISO 3146

Visual Softening Point

82°C (184°F)

ASTM D1658 - ISO 308

Freezing Point (DTA)

41°C (106°F)

ASTM D2418

Mechanical

Nominal Values

Tensile Modulus

375MPa (5354psi)

ASTM D790

Tensile Elongation @ Break

200%

ASTM D638 - ISO 527-2

Tensile Strength @ Break

35.7MPa (5130psi)

ASTM D638 - ISO 527-2

Tensile Strength @ Yield

15.9MPa (2285psi)

ASTM D558

Hardness

Nominal Values

Durometer Hardness (Shore D)

65

ASTM D2240 - ISO 888

1. INTRODUCCIÓN: AUTO-REPARACIÓN (Self-healing)



Entrecruzar o enlazar sus cadenas. Necesidad de un estímulo externo.