



JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO

Convocatoria 2022 3ª fase. Ejercicios 2023 y 2024.

Documento 2 – Memoria técnica de actuación

Programa	<i>Proyectos Estratégicos en Cooperación</i>
Línea de Actuación	<i>S7065000 (2021 4 S7065 1 1)</i>
Entidad Beneficiaria	<i>UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA</i>
NIF	<i>Q4618002B</i>
Título del Proyecto	<i>Investigación Industrial de Nuevas Soluciones de Mordentado Limpio sin Generación de Residuos Peligrosos</i>
Número de Expediente	<i>INNEST/2022/144</i>

Índice

1	Resumen ejecutivo.	2
2	Objeto y finalidad del proyecto.	4
3	Actividades desarrolladas y resultados obtenidos.	6
3.1	PT1. Estudio del Estado del Arte sobre las Tecnologías del Proceso de Mordentado.	8
3.2	PT2. Diseño Industrial de Nuevas Soluciones Tecnológicas.	22
3.3	PT3. Ensayos experimentales de las nuevas soluciones tecnológicas en planta piloto.	60
4	Grado de cumplimiento de los objetivos/tareas/hitos previstos en el plan de trabajo. Respecto de los Entregables comprometidos en la Memoria de solicitud, adjuntar los mismos como Anexos a esta Memoria o en caso de que se encuentren incluidos en la redacción de la misma, indicar las páginas en las que se encuentren recogidos. Medios empleados. Justificación de las desviaciones acaecidas en el proyecto respecto al aprobado, si procede.	65
5	Descripción detallada de cada uno de los conceptos cargados en la aplicación de justificación, con referencia a su naturaleza y objeto, motivo y necesidad de imputación y vinculación con el proyecto, así como sus posibles desviaciones económicas respecto a lo presupuestado inicialmente. En el caso de incluir equipos inventariables o adquisición de pequeño equipamiento científico, se deberán adjuntar fotos de los mismos.	72
6	Cambios producidos en las diferentes partidas del presupuesto financiable no sometidos a autorización expresa. Justificación expresa del motivo del cambio.	79
7	Ficha técnica resumen de Resultados publicables del Proyecto, según ficha adjunta. En caso de proyectos en colaboración, esta ficha será conjunta para todo el consorcio.	80



1 Resumen ejecutivo.

La primera tarea realizada para alcanzar con éxito los objetivos planteados en el proyecto es el estudio y análisis del estado del arte sobre el uso y aplicación de polímeros conductores. La introducción de una fase conductora en la matriz de copolímero de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) pretende incrementar de manera física la conductividad superficial de la mezcla generada y de este modo eliminar las primeras fases del proceso de metalización de superficies poliméricas (ABS). Son diversos los polímeros conductores que se pueden encontrar, poliacetilenos, polifluoreno, polinaftaleno, incluso pirenos. A pesar de la existencia de diferentes polímeros conductores, la polianilina y el polipirrol destacan sobre el resto por el elevado número de patentes y artículos de carácter científico que se pueden encontrar; entre ambos se registran más del 60% de las patentes existentes y de los artículos científicos publicados. Dichos resultados permiten conocer los polímeros con mayor campo de aplicación y los más estudiados válidos para cumplir el objetivo planteado en el presente proyecto.

Tras la realización y análisis del estado del arte, se lleva a cabo el inicio de la segunda tarea planteada en el proyecto, en la que se deben investigar las características de nuevas formulaciones de ABS con modificadores de la conductividad superficial. Paso previo a la caracterización de las nuevas formulaciones, se han elegido y seleccionado el conjunto de materiales que formaran parte de esta segunda tarea. Para tal fin se han elegido tres ABS virgen de distintas casas comerciales, todos ellos grados para el proceso de transformación por inyección. Por otro lado, se han elegido dos ABS procedentes de procesos de recuperación de residuos, concretamente uno procedentes del proceso de recuperación de las alarmas utilizadas para el control de prendas en el sector textil durante su comercialización y el segundo, procedente del proceso de recuperación de productos electrónicos (carcasas de monitores). Finalmente, se ha elegido el polipirrol como polímero conductor dadas sus características en general, pero fundamentalmente por su mayor estabilidad térmica en comparación con la polianilina.

Tras la selección de los materiales de partida, se han establecido las condiciones de proceso para la generación de mezclas mediante extrusión la cual permita una correcta miscibilidad entre la fase matriz ABS y la fase dispersa formada por el polímero conductor.

Con el fin de estudiar la viabilidad del uso de materiales recuperados, se ha considerado oportuno la realización de un estudio de degradación por proceso consecutivo de ABS virgen. Los resultados han sido satisfactorios siempre y cuando las temperaturas de proceso



(comprendidas entre 220 – 260 °C) no alcancen los valores máximos. Las propiedades permanecen prácticamente constantes tras cinco procesos de transformación. Estos resultados validan el uso de ABS recuperado en el actual proyecto.

Antes de iniciar estudio de las diversas mezclas se ha procedido a la caracterización de los materiales vírgenes y recuperados con el objetivo de elegir entre los ABS vírgenes y recuperados los más idóneos para la elaboración de las mezclas mediante extrusión. Debido a la relación de propiedades que han mostrado los diversos ABS, tanto vírgenes como recuperados, se ha elegido en base a este criterio el ABS virgen (NOVODUR) y como recuperado el procedente de las alarmas.

A continuación, se han preparado mezclas de ABS aditivadas con polipirrol en un contenido del 5% y el 10% en peso, las cuales han sido caracterizadas mecánica, térmica y superficialmente. La caracterización mecánica ha sido llevada a cabo mediante la realización del ensayo de tracción, impacto (charpy) y dureza (shore D). El análisis de morfológicos de las superficies de fractura mediante microscopía óptica y electrónica ha permitido justificar las variaciones en el comportamiento mecánico en función de la presencia de polipirrol. La estabilidad térmica se ha analizado mediante la realización de estudios calorimétricos de barrido.

Por otro lado, se ha analizado la superficie de las diversas muestras de ABS, tanto virgen como reciclado e incluso con la presencia de polipirrol, mediante la variación de la rugosidad, ángulo de contacto y espectroscopía infrarroja mediante el módulo de reflectancia total atenuada (ATR). Finalmente se han obtenido valores de conductividad superficial mediante el método de cuatro puntas.

Consecuencia de los resultados obtenidos con las mezclas se ABS/polipirrol se ha procedido al estudio de mezclas binarias de ABS con grafito como alternativa a las mezclas anteriormente analizadas. Al igual que en el caso anterior, se ha seguido las mismas pautas de investigación. Se han preparado mezclas de ABS con grafito en diferentes porcentajes (5%, 10% y 15%) en peso. Tras la preparación de las mezclas estas han sido caracterizadas mecánicamente con la realización de ensayos de tracción e impacto, de los que se han obtenido la tensión máxima que soporta la mezcla, su alargamiento y la energía que es capaz de absorber tras la aplicación de cargas a alta velocidad. Posteriormente, se ha procedido a la toma de valores de resistividad eléctrica de la superficie y el estudio de la superficie analizada mediante la observación de esta mediante la microscopía electrónica de barrido. Como punto final en este apartado la medición



del ángulo de contacto y la rugosidad de las diversas muestras complementan la información referente a la influencia del grafito en la superficie del ABS.

Uno de los aspectos a tratar en el presente proyecto es el uso de aditivos compatibilizadores, dado el bajo porcentaje de polipirrol y grafito que es capaz de asumir la matriz de ABS, se ha hecho uso de un agente compatibilizador. Los termoplásticos elásticos (TPE) son materiales altamente compatibles con múltiples polímeros, su incorporación a la mezcla ha permitido incrementar la presencia de polipirrol y grafito. Son diversas las variaciones que se producen a nivel de comportamiento mecánico siendo la resistencia la que mayor descenso presenta, manteniéndose en valores razonables los que hacen referencia al alargamiento a la rotura y a la energía de impacto. A pesar de incrementar la presencia de las partículas conductoras (polipirrol y grafito) las muestras no ofrecen valores de conductividad superficial. Por otro lado, la observación mediante el uso de la microscopía electrónica de barrido ha permitido visualizar diferencias morfológicas por la presencia de TPE en la mezcla. La superficie presenta cierto número de cavidades distribuidas por toda la superficie con tamaño y morfología variable, además y analizando las imágenes a mayores aumentos, es posible la observación de pequeñas gotas de tamaño variable distribuidas sobre la superficie.

Previo a la realización de pruebas en planta industrial, se ha ejecutado una última acción sobre las muestras que poseen grafito en su composición. Ésta ha consistido en la realización de un ataque de la superficie mediante el uso de peróxido de hidrógeno en las muestras que presentan grafito, tanto en presencia de TPE como en aquellas que carecen de él. Los tiempos de permanencia en el peróxido de hidrógeno han sido de 12, 24 y 48 horas. Las diferencias han sido significativas para las muestras que presentaban TPE, ya que las microgotas que eran observadas de manera fácil a 5000 aumentos desaparecen tras alcanzar las 48 horas de tratamiento. En cambio, las muestras de ABS/grafito no se ven afectadas de manera significativa por el peróxido de hidrógeno.

Finalmente, y tras el análisis de los resultados derivados de todas las pruebas realizadas, se ha procedido a la fase de industrialización. Para ello se han sometido a una serie de muestras seleccionadas al proceso de metalización a excepción de la fase de Mordentado

2 Objeto y finalidad del proyecto.

La metalización del ABS requiere de una serie de etapas en las que el proceso de mordentado de la superficie es fundamental para la posterior deposición de la capa metálica. El Mordentado



se consigue mediante el uso de productos químicos (ácido sulfúrico y ácido crómico), los cuales se caracterizan por su elevada toxicidad. Ante esta situación, en el proyecto se plantea como objetivo conseguir la deposición de metales mediante el uso de polímeros conductores, además y con el fin de potenciar la economía circular se plantea la posibilidad de utilizar total o parcialmente material base (ABS) procedente de residuos de origen controlado.

Alcanzar el objetivo principal requiere de completar una serie de objetivos parciales, tales como:

- La revisión de las potenciales soluciones tecnológicas sostenibles alternativas al mordentado existentes en el sector, así como en la definición de requisitos técnicos y objetivos que deberán cumplir. De esta forma, se establecerán las especificaciones técnicas con las que deberá contar la nueva solución que se plantee.
- Estudio y selección de diversos monómeros y polímeros conductores modificadores de la conductividad superficial de la pieza.
- Diseño de las nuevas formulaciones a partir de ABS (virgen y reciclado) y de los plásticos y cargas conductoras seleccionados, estudiando la utilización de diversas composiciones.
- Desarrollo de las nuevas formulaciones de ABS y polímeros conductores a partir de la tecnología de extrusión, ajustando y configurando las condiciones del proceso.
- Ensayos de caracterización mecánica de las formulaciones de ABS desarrolladas (resistencia e impacto) en diferentes condiciones de temperatura.
- Ensayos de caracterización de parámetros de estabilización y estructurales de interés por medio de la aplicación de técnicas de análisis térmico.
- Desarrollo de nuevas formulaciones con aditivos compatibilizantes y estabilizantes, estudiando el efecto que producirán sobre las propiedades del material.
- Desarrollo de estudios de caracterización estructural, térmico, eléctrico y mecánico de las nuevas formulaciones desarrolladas.



- Desenvolupament de estudis de caracterització del estat superficial de les noves peces.
- Estudi del efecte de les additius en la resistència superficial de les peces, per mitjà de dos electrodos paral·lels que entren en contacte amb el material

3 Actividades desarrolladas y resultados obtenidos.

A continuació, se enumeran les activitats desenvolupades en el projecte per ordre de realització:

- El estudi del estat del arte ha permetut elegir y seleccionar el polímer conductor més adequat per a l'execució del projecte.
- Abans de iniciar estudi sobre mesclades és important la caracterització de les materials de partida, per a ell se han caracteritzat mecànicament una sèrie de materials amb el fi de seleccionar els més adequats per al present estudi.
- Previa a la generació de mesclades ternàries ha sigut fonamental demostrar la viabilitat del ús de materials reciclats per a ell se ha procedit a realitzar una degradació controlada y el posterior anàlisi mecànic ha permetut demostrar la viabilitat.
- En el cas de materials polimèrics és rellevant definir les condicions de mesclat (extrusió) per evitar fenòmens de degradació o falta de miscibilitat, per a ell se han determinat les condicions de procesat de les mesclades de ABS amb polipirrol.
- La caracterització mecànica és una tasca senzilla y de cuyos resultats se puede observar de manera fàcil la influència d'un compost sobre la fase principal. Els resultats d'aquesta fase han permetut conèixer la necessitat d'incorporar elements compatibilitzants per reduir la pèrdua de propietats dúctils de elevada importància en l'ABS.
- El ús de diferents tècniques, mesura de rugositat, mesura de l'angle de contacte y la espectroscòpia infraroja ha permetut corroborar la presència de polipirrol en la superfície del ABS procesat. A més, part de aquestes tècniques



han permitido demostrar la afección de la superficie cuando ésta ha sido expuesta al plasma atmosférico.

- Del mismo modo que se ha actuado con el polipirrol se han preparado mezclas de ABS con grafito, los resultados de las muestras tras la caracterización mecánica revelan al igual que en el caso del polipirrol la necesidad de incorporar un elemento compatibilizador que permita incrementar la cantidad de grafito, así como de recuperar la pérdida de alargamiento a la rotura y la energía de impacto que sufre la matriz de ABS como consecuencia de la presencia del grafito.
- La presencia de grafito en la superficie ha podido ser corroborada mediante el uso de diferentes técnicas, tales como, la microscopía electrónica de barrido, el análisis del ángulo de contacto y el estudio de la variación del parámetro de rugosidad superficial (Ra).
- Cumpliendo con una de las actividades planteadas en el proyecto que se basaba en el estudio del efecto de diversos aditivos en las propiedades del material y dada la necesidad de aumentar la compatibilidad del polipirrol y el grafito, se han preparado mezclas ternarias de ABS/polipirrol y ABS/grafito en presencia de un termoplástico elástico (TPE).
- Posteriormente a la preparación de mezclas ternarias, se ha procedido a la caracterización mecánica de muestras, pudiendo observar una progresión diferente de los valores que hacen referencia al polipirrol y al grafito. En el caso del polipirrol, el TPE no muestra signos de compatibilización, en cambio, los valores que muestran las mezclas con grafito indican una estabilidad de valores para contenidos del 10%.
- Realizadas las diversas mezclas y observando falta de conductividad de estas se ha procedido a la realización de un ataque selectivo sobre las muestras preparadas con grafito. La aplicación de peróxido a la superficie muestra un ligero descenso del ángulo de contacto, en cambio los valores de rugosidad permanecen prácticamente constantes. El comportamiento de las muestras en presencia de TPE son muy similares, sólo se observan cambios en los valores de rugosidad en tiempos largos de exposición al peróxido de hidrógeno.



- Tras los resultados de todas las mezclas y pruebas realizadas se ha procedido a la elección y selección de las muestras con mayor posibilidad de éxito en el proceso de metalización. En todos los casos las muestras han mostrado capacidad para su metalización, en cambio el resultado no ha sido satisfactorio al carecer de una buena adhesión de la capa metálica.

Los resultados obtenidos de las actividades desarrolladas han sido las siguientes:

3.1 PT1. Estudio del Estado del Arte sobre las Tecnologías del Proceso de Mordentado.

En cuanto a la búsqueda de soluciones alternativas al proceso de mordentado, el uso de polímeros conductores para sustituir las etapas iniciales del proceso de metalización de superficies poliméricas es una opción que debe ser explorada.

La importancia de los polímeros en nuestra sociedad es indudable hoy en día, desde su aparición hasta la actualidad su uso se ha ido extendiendo en los diferentes sectores productivos de la sociedad industrializada. La investigación en este campo es continua con el fin de encontrar polímeros capaces de sustituir a metales y cerámicos fundamentalmente e incluso a la madera. Hoy en día se puede encontrar un polímero para cualquier aplicación.

Esta amplia aplicación ha sido posible por la gran diversidad de propiedades que presentan los diferentes grupos de materiales poliméricos, los cuales son clasificados frecuentemente en plásticos de uso común, polímeros técnicos y polímeros de altas prestaciones.

Dentro de los diferentes grupos se pueden encontrar: polímeros económicos, de fácil transformación y ampliamente utilizados en múltiples sectores tales como las poliolefinas; polímeros técnicos que permiten su aplicación en sectores donde se requieren características especiales, bien sean ópticas y/o dimensionales; y finalmente los polímeros de altas prestaciones que se caracterizan por presentar resistencias mecánicas muy elevadas las cuales pueden ser mantenidas incluso a altas temperaturas.

Pero si hay algo en común en todos ellos y que caracteriza a cualquier polímero es el carácter aislante que poseen, si bien es cierto que dicha cualidad ha sido necesaria para su aplicación en ciertos sectores, tales como el eléctrico y electrónico, esto ha provocado cierta limitación en cuanto su uso en algunos sectores.



Las líneas de investigación han ido dirigidas hacia la obtención de polímeros conductores, hecho que permitirá ampliar el campo de aplicación de los materiales poliméricos.

Una gran ventaja que presentan los polímeros es su baja densidad, la mayoría posee densidades inferiores a 1 g cm^{-3} incluso la gran mayoría presenta densidades inferiores a cualquier metal, esta característica junto con el resto de las propiedades que presentan ha permitido que los polímeros puedan sustituir a muchos metales con un fin principal reducir el peso de los objetos.

Son muchos los sectores que se han aprovechado de esta cualidad y en el que se encuentra el sector del automóvil donde la presencia de materiales poliméricos es de elevada importancia. Pero no es el único sector donde la presencia de polímeros es vital, otros sectores como la fabricación de electrodomésticos o el sector eléctrico y electrónico utilizan en gran parte de sus productos materiales poliméricos.

Los materiales en general poseen unas características que quedan definidas por la propia naturaleza de este, si bien es cierto que la aplicación de acabados superficiales ha permitido aumentar considerablemente el campo de aplicación de cualquier material. Un acabado superficial posee tres objetivos: en primer lugar, la finalidad puede ser de protección, donde la capa depositada en la superficie protege al material base de las condiciones externas, bien sea por el contacto con el aire (corrosión) o bien sea por estar en contacto con productos químicos (orgánicos o inorgánicos).

El segundo objetivo que tiene un acabado superficial es el tecnológico, la aplicación de ciertas capas en los materiales permite conseguir propiedades excepcionales que el material base no presenta, puede reducir la fricción entre materiales, aumentar la soldabilidad de un metal, etc. Finalmente, el tercer objetivo que presenta un acabado superficial es conseguir un aspecto única y exclusivamente estético, es decir, que el material parezca otro sin serlo.

En este último caso, cuando el objetivo es estético, existe una componente económica que justifica el uso de dicho acabado superficial. Uno de los casos más conocidos es el cromado de acero con el fin de conseguir un brillo metálico en la superficie similar al que se produce cuando se hace uso de un acero inoxidable, pero con un coste relativamente bajo. Pero si hay un proceso de metalizado superficial que ha repercutido enormemente en múltiples sectores es el cromado de polímeros (ABS, ABS/PC).

La metalización de polímeros es un proceso complejo que requiere de múltiples etapas. De modo sintetizado se pueden enunciar las siguientes: Desengrasado, Mordentado, Metalización química, Metalización electrolítica (Figura 1). Tras el proceso de metalización el polímero posee en su sección una serie de capas de diverso espesor y naturaleza.

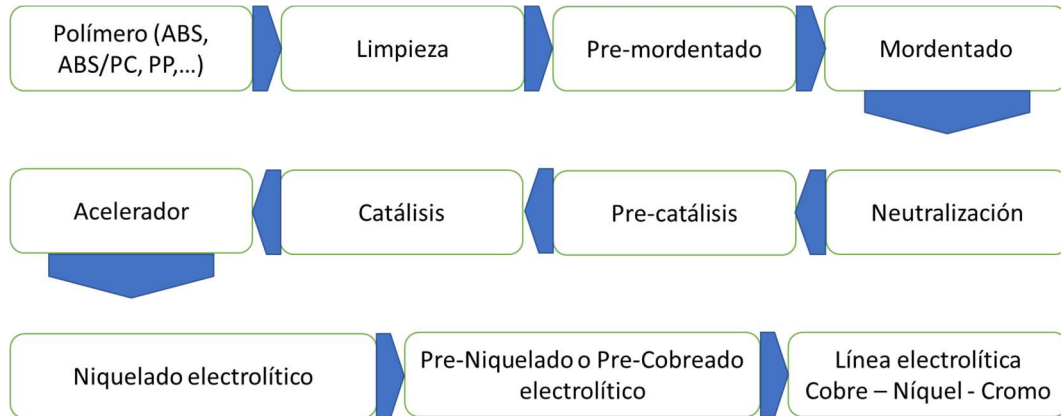


Figura 1. Etapas del proceso de metalización de polímeros.

Una de las etapas críticas en el proceso de metalización es la etapa de mordentado, en la cual se debe preparar la superficie para conseguir depositar paladio en la superficie que servirá de anclaje para las sucesivas capas metálicas.

El mordentado del ABS es un proceso químico que permite atacar la fase butadiénica presente en el ABS. La eliminación de la fase butadiénica genera cavidades a nivel superficial que permiten al paladio introducirse en dichas cavidades y posteriormente continuar con las fases de metalización.

El proceso de mordentado del ABS hace uso de diversos ácidos (crómico y sulfúrico) en proporción variable junto con cromo trivalente, este último de elevada toxicidad.

El objetivo del presente documento es la realización de una serie de estudios con el objetivo principal de eliminar/sustituir la etapa de Mordentado y de este modo evitar la etapa más contaminante del proceso de metalización. Antes de nada, es conveniente la realización de un estudio del estado del arte que permita sustituir la etapa de mordentado del ABS.

Una de las opciones para cubrir dicho objetivo sería la incorporación de polímeros conductores en la matriz de ABS, la incorporación de dichos polímeros permitiría eliminar la etapa de mordentado y la utilización de paladio para la primera fase del proceso de metalización del ABS.

Previo a la realización de la clasificación de los diversos tipos de polímeros conductores, se procede a realizar una búsqueda de las principales referencias científicas que aparecen en la base de datos de *Web Of Science*, para ello se ha utilizado como palabra clave *Conductive Polymers*. Con estas palabras clave el resultado ha proporcionado un total de doce mil cuatrocientas tres referencias bibliográficas distribuidas en diversos tipos de publicaciones, aunque la gran mayoría concentradas en publicaciones de patentes (8266) y artículos científicos (3351). El resto y en menor medida se trata de referencias que han sido publicadas en actas de encuentros científicos o resúmenes.

En lo que se refiere a la evolución del número de referencias científicas, se puede observar que las primeras referencias que se encuentran sobre polímeros conductores corresponden al año 1968, pero no es hasta principios de los años 80 donde la publicación de referencias no sufre un crecimiento importante alcanzando la cifra de 300 referencias por año, estas cifras se mantuvieron hasta principios del actual siglo en el que se produce un aumento de gran importancia en dicho campo alcanzando cifras cercanas a los 900 referencias bibliográficas. En el año 2008, y coincidiendo con la crisis económica, el descenso de investigaciones relacionadas con el estudio de polímeros conductores se vio reducido a cifras anteriores al año 2000, pero los datos indican actualmente una tendencia creciente en el estudio de los polímeros conductores (Figura 2).

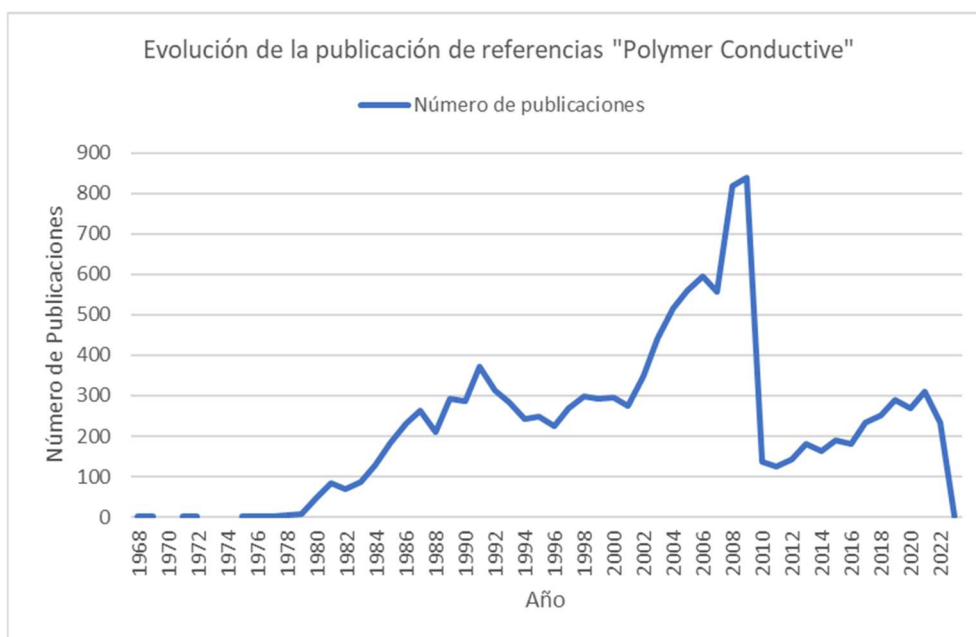


Figura 2. Evolución de las publicaciones referentes a polímeros conductores.

La evolució de les referències bibliogràfiques difereix si se analitzen per separat els articles científics i la publicació de patents. En el cas de les patents, les referències bibliogràfiques se concentren entre l'any mil novecents vuitanta i el dos mil diez, sufrint un creixement important a partir de l'any dos mil. De tot el conjunt d'anys, cal fer especial menció durant aquest període de temps els anys compresos entre el dos mil sis i el dos mil diez, ja que el nombre de patents publicades en aquests quatre anys queda comprès entre quinientes i setecents patents per any. Aquestes dades indiquen que es van publicar entre dos i tres patents al dia.

En canvi, l'evolució dels valors que fan referència a la publicació d'articles científics sofreix un creixement molt prolongat en el temps a un nivell baix, ja que les referències bibliogràfiques en format d'article científic comencen a destacar a mitjans dels anys vuitanta del segle passat i no han parat de créixer fins a l'actualitat, no superant les 300 referències per any (Figura 3).

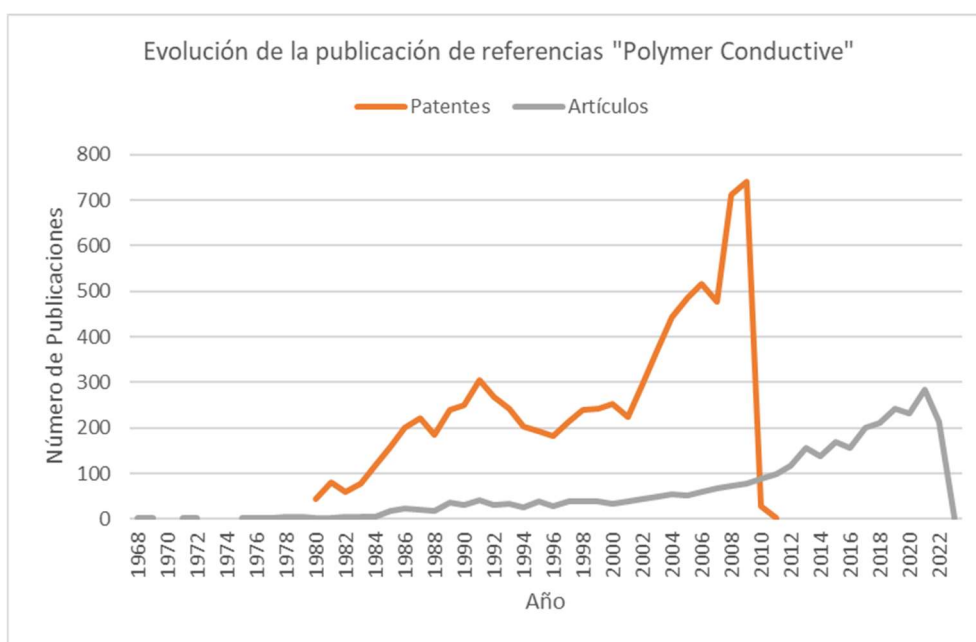


Figura 3. Evolució de les patents i articles referents a polímers conductors.

Tras este primer análisis de la evolución de las publicaciones a nivel científico, es importante realizar una clasificación de los diferentes polímeros conductores que han sido sintetizados. Los polímeros conductores suelen estar clasificados en función de su estructura, así pues, se pueden clasificar en tres grandes grupos: polímeros formados por anillos aromáticos, aquellos que presentan dobles enlaces de carbono y un tercer grupo constituido por aquellos polímeros que



presentan una combinación de anillos aromáticos y además presentan dobles enlaces de carbono.

La gran mayoría de polímeros presentan en su estructura anillos aromáticos, pudiéndose clasificar a su vez en dos subgrupos: en un primer subgrupo, las diversas estructuras están formadas única y exclusivamente por átomos de carbono e hidrógeno, y en un segundo subgrupo, aquellos donde además de carbono e hidrógeno está presente un tercer átomo, bien sea azufre o bien sea nitrógeno. En este segundo subgrupo, los polímeros se pueden diferenciar unos de otros por la ubicación del azufre o el nitrógeno, ya que éste puede estar formando parte del anillo aromático o puede estar situado fuera de él.

El segundo y tercer grupo sólo están compuestos por un solo polímero, siendo el poliacetileno un polímero conductor que presenta en su estructura enlaces secundarios y el polifenileno de vinilo, un polímero conductor que presenta en su estructura tanto anillos aromáticos como dobles enlaces.

En la Tabla 1 se muestra la clasificación de los diferentes polímeros conductores en función de la estructura interna.

Tabla 1. Clasificación de polímeros conductores.

	Tipo de Estructura	Átomos	Polímeros		
Polímero conductor	Dobles Enlaces	C - H	Poliacetileno (PAC)		
	Dobles Enlaces y Anillos aromáticos	C - H	Polifenileno vinileno (PPV)		
	Anillo aromático	C - H	Poliazuleno Polifluoreno Polinaftalenos Polifenilenos Polipirenos		
				Dentro del anillo	Fuera del anillo
			C - H - N	Poliazepina Policarbazol Poliindol Polipirrol (PPY)	Polianilina (PANI)
C - H - S	Poli(tiofeno) (PTY) Poli(3,4-etilenedioxitiofeno) (PEDOT)	Poli(p-fenilen sulfuro) (PPS)			



Un estudio más detallado de las referencias anteriores, donde la palabra clave utilizada ha sido *Polymer Conductive* va a permitir conocer qué polímero conductor ha sido en más estudiado y/o analizado. Para llevar a cabo este análisis más minucioso se ha utilizado el nombre de cada uno de los polímeros conductores que se pueden encontrar, tales como: *Polyacetylene*, *Polyphenylene vinyl*, *Polyazulene*, y de este modo hasta completar el total de polímeros conductores de los que se tiene referencia.

En lo que a patentes se refiere, existen dos polímeros que destacan sobre el resto. Se trata de la Polianilina y el Polipirrol, en ambos casos aparecen numerosas patentes entre mediados de los años noventa del siglo pasado y en año 2010. Alcanzando máximos de publicaciones entre el año 2006 y el 2010, publicándose entre 29 y 35 patentes anualmente (Figura 4).

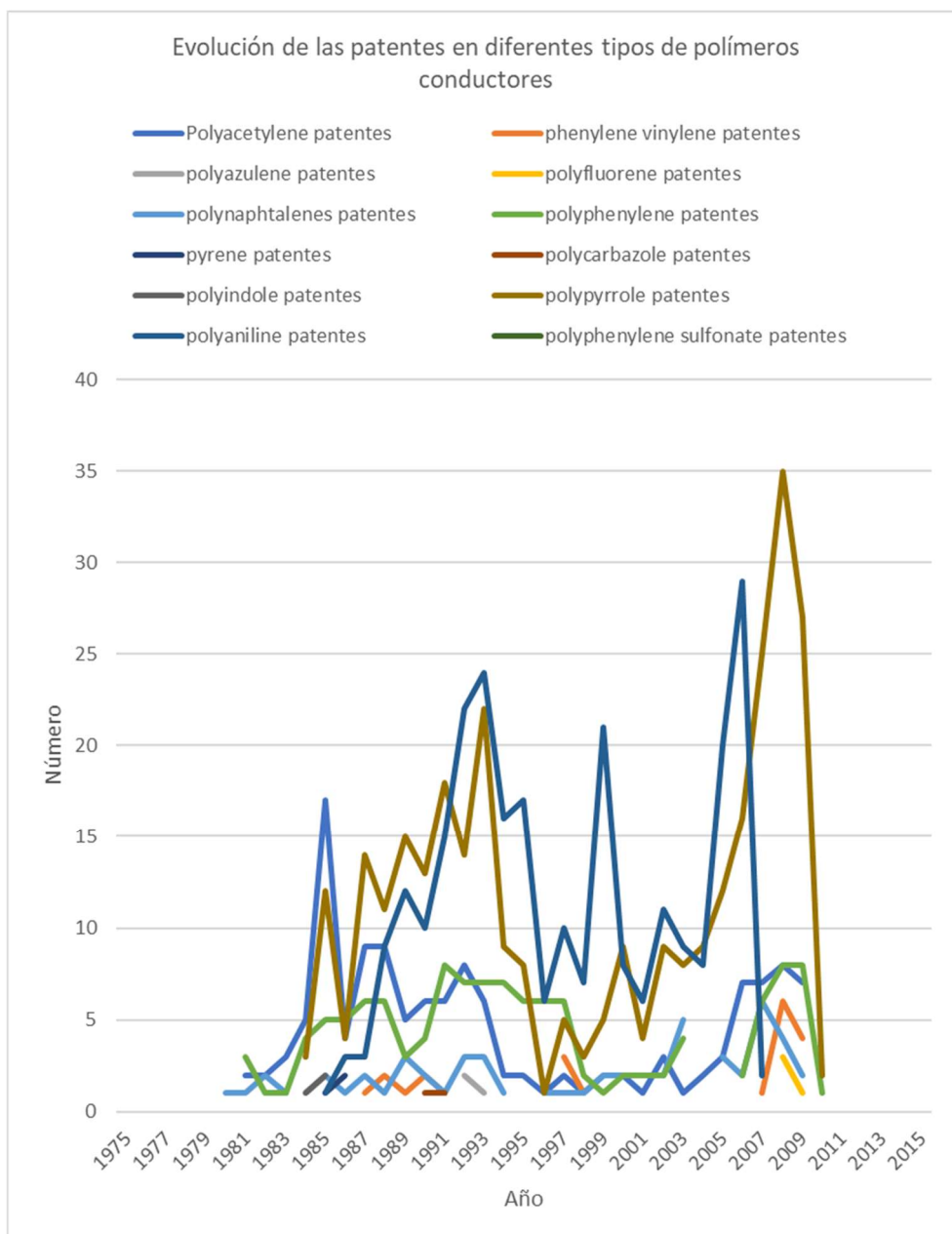


Figura 4. Representación gráfica de la evolución de las patentes referentes a polímeros conductores.

Del mismo modo, el análisis de las publicaciones que hacen referencia a artículos de carácter científico muestra un mayor número de publicaciones centradas en el polipirrol y la polianilina. Aunque en este caso, la evolución de las referencias publicadas va incrementándose paulatinamente desde el año mil novecientos noventa y en la actualidad se están publicando entre veinticinco y treinta referencias anualmente (Figura 5).

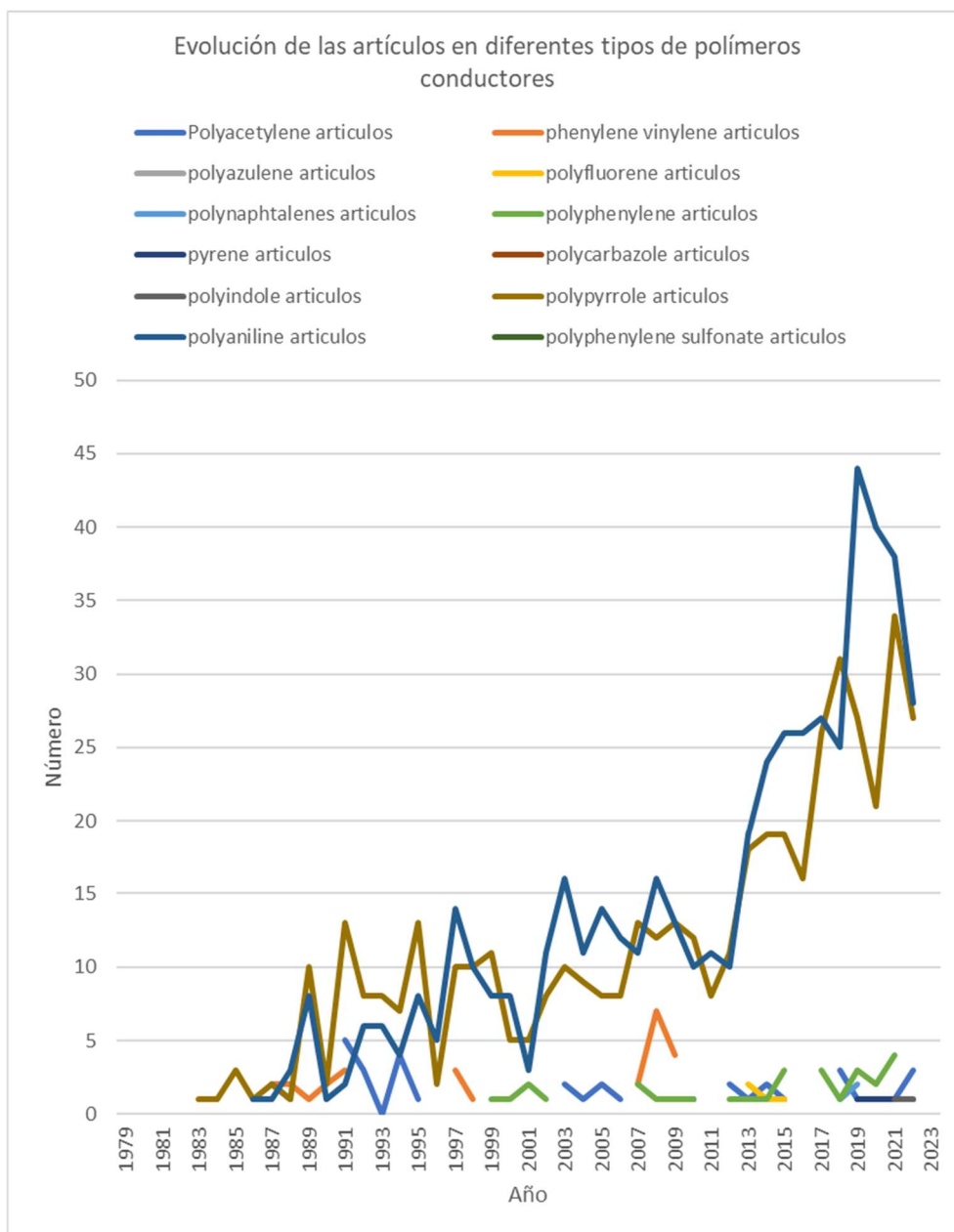


Figura 5. Representación gráfica de la evolución de los artículos referentes a polímeros conductores.

El análisis del conjunto de resultados reflejados en la Tabla 2 indica de nuevo que los materiales de mayor interés científico en el campo de los polímeros conductores son el polipirrol y la polianilina.



Tabla 2. Número de Patentes y Artículos de los diversos polímeros conductores analizados.

	Patentes	Artículos
Polyacetylene	133	44
Phenylene vinylene	31	42
Polyazulene	8	2
Polyfluorene	7	8
Polynaphtalenes	54	10
Polyphenylene	123	44
Pyrene	5	5
Polycarbazole	5	3
Polyindole	5	2
Polypyrrole	313	463
Polyaniline	269	618
Polyphenylene sulfonate	0	1

Tras el análisis de los diferentes polímeros conductores, el polipirrol y la polianilina se postulan como los polímeros más estudiados y analizados, es por ello que es necesario un estudio minucioso de estos polímeros.

Las referencias bibliográficas que se encuentran disponibles en las bases de datos reflejan un alto número de publicaciones científicas referentes al polipirrol (13075) y a la polianilina (21094) distribuidas en diferentes áreas de conocimiento y en diversos tipos de publicación.

En lo que se refiere al polipirrol, son múltiples las áreas en las que se pueden encontrar publicaciones referentes al polipirrol, entre otras se pueden mencionar aquellas en las que aparecen mayor número de publicaciones: química, ciencia de los materiales, física, ingeniería, ciencia de los polímeros, electroquímica.

Si se analiza la evolución de las publicaciones en cuanto a patentes y artículos se refiere, se puede observar un gran número de artículos científicos respecto al número de patentes publicadas. En cuanto a la evolución de dichos valores, la tendencia es creciente y en la actualidad la publicación de artículos referentes al polipirrol asciende a la cantidad de cerca de 700 publicaciones al año (Figura 6).

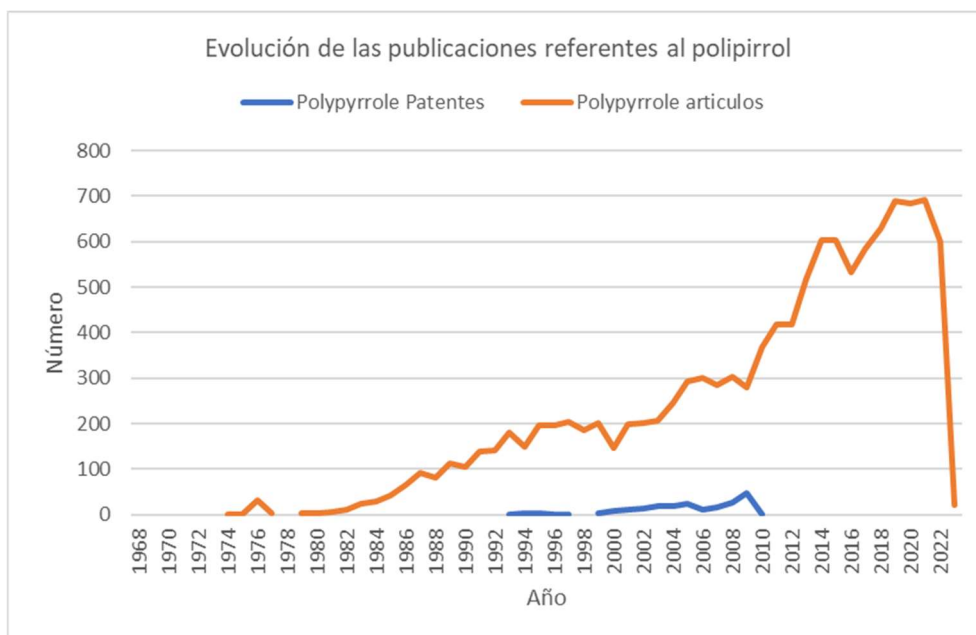


Figura 6. Representación gráfica de la evolución de las publicaciones científicas referentes al polipirrol.

Analizando con mayor detalle las publicaciones referentes al polipirrol se puede observar estudios relacionados con procesos electrolíticos (51), cuatro de ellos directamente relacionados con la deposición electrolítica, y estudios con el término *electroless* (9). De estos estudios se puede extraer la posibilidad de realizar deposiciones autocatalíticas de níquel sobre láminas finas de polipirrol ¹, incluso se han realizado estudios de deposición de rutenio sobre láminas de polipirrol previamente depositado sobre una base de cobre ². Otros estudios sobre la deposición no eléctrica de metales han permitido la deposición sucesiva de capas sobre el polipirrol, donde el paladio es depositado en primer lugar y tras este primer paso le sigue una segunda capa de cobre ³. La deposición de cobre también ha sido analizada mediante el uso de polipirrol aditivado con nanoestructuras de oro ⁴.

Por otro lado, la polianilina presenta un mayor número de referencias bibliográficas si se comparan los resultados obtenidos del estudio del polipirrol. Cabe destacar la existencia de un mayor número de patentes, en este caso un total de 758 frente a las 210 que se observaron en el estudio del polipirrol; y de un mayor número de artículos científicos, un total de 18838 frente a 11997 que presentaba el polipirrol.

Si se analiza la evolución de las publicaciones científicas en formato patente y en formato artículo, la tendencia en ambos casos es creciente, aunque cabe hacer especial mención de la inexistencia de publicaciones referentes a patentes desde el año 2010 (Figura 7).

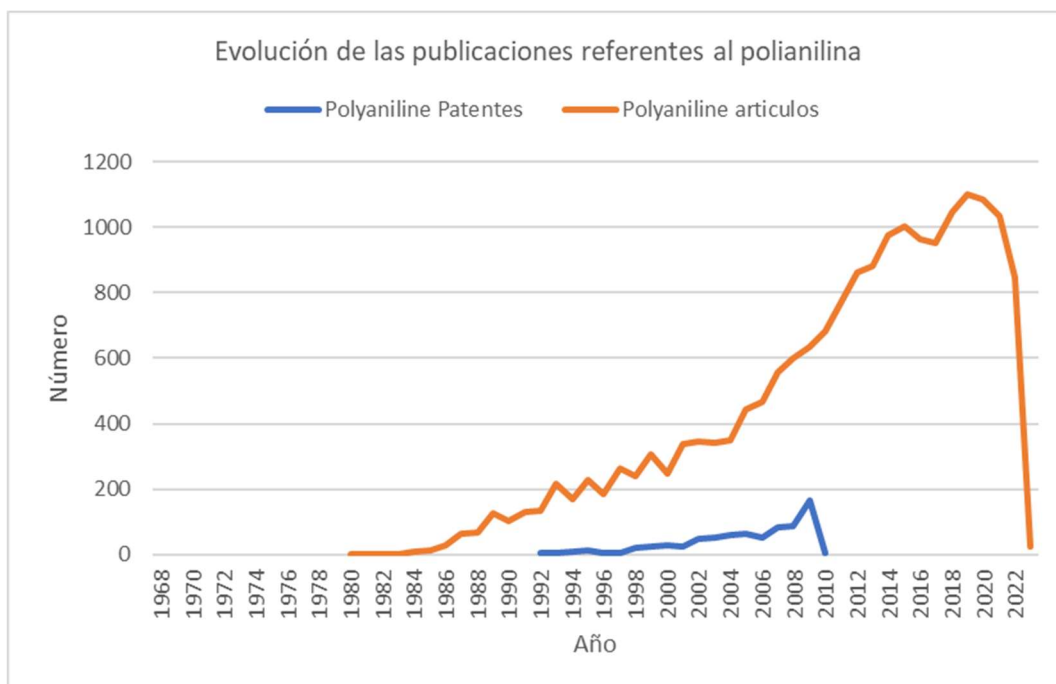


Figura 7. Representación gráfica de la evolución de las publicaciones científicas referentes al polianilina.

Del mismo modo que en el caso anterior, un estudio más profundo de las publicaciones científicas ha permitido observar resultados satisfactorios en la deposición de metales sobre sustratos de polímeros conductores.

La publicación de referencias bibliográficas relacionadas con procesos electrolíticos muestra un total de 71 referencias, de las cuales 67 referencias son patentes y 9 referencias son publicaciones en formato de artículo científico. Cabe destacar que la mayoría de las referencias publicadas están directamente relacionadas con el sector electrónico. Aunque se puede encontrar algunas referencias que analiza el proceso de deposición electrolítico⁵.

Por otro lado, la publicación de referencias relacionadas con el uso de procesos autocatalíticos de deposición de metales sobre la polianilina también ha sido tema de estudio. Los metales depositados son varios, entre los que se encuentran deposiciones de níquel⁶, y la deposición de paladio y cobre⁷.

Otra de las posibles alternativas para aumentar la conductividad de un polímero es la incorporación de partículas que sí sean conductoras, es por dicho motivo que se ha utilizado como filtro en el análisis del estado del arte el término *particles* con el fin de estudiar y analizar el interés científico en este método de variación de la conductividad en polímeros. Los

resultados obtenidos indican la existencia de 1387 referencias bibliográficas, las cuales se concentran entre patentes y artículos de carácter científico.

Si se analizan por separado es destacable la importancia que tiene la aditivación de partículas en polímeros con el fin de variar la conductividad de estos ya que del conjunto de referencias encontradas el 75 por ciento aproximadamente corresponden a patentes (1028) en cambio sólo un 22 por ciento corresponde a artículos científicos (308), el resto se trata de publicaciones en actas de congresos y resúmenes.

Si se desglosan los resultados, la publicación de patentes se inicia en los años 80 del siglo pasado y no han dejado de crecer hasta finalizada la primera década del siglo actual. Durante este periodo se alcanzó un máximo de creación de patentes en el año 2008 con un total de 90 patentes (Figura 8).

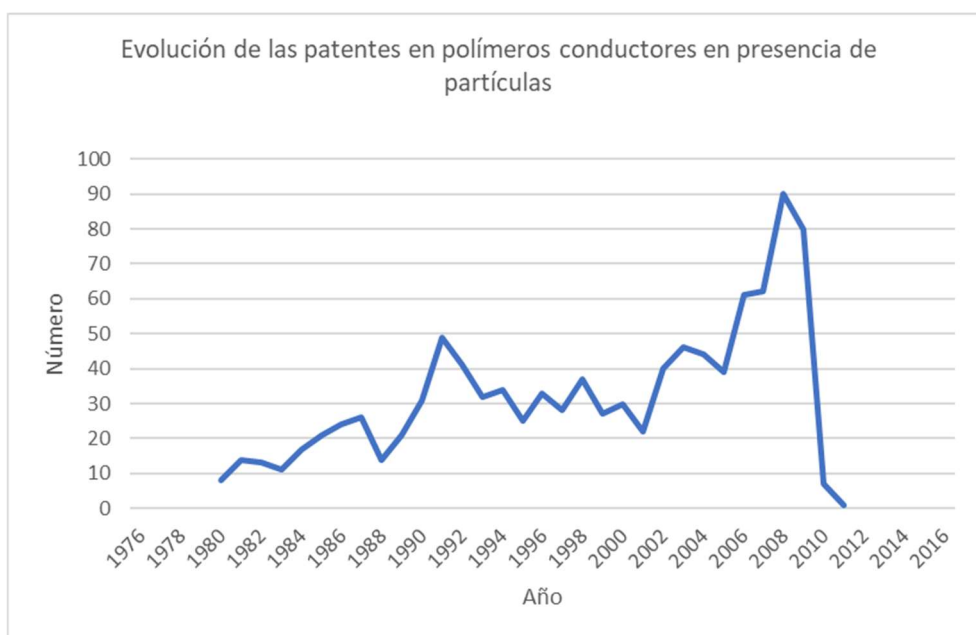


Figura 8. Representación gráfica de la evolución de los patentes referentes a polímeros conductores con partículas.

Por otro lado, la evolución de los artículos científicos está desplazada temporalmente respecto la evolución que siguen la publicación de patentes. En este caso, las referencias bibliográficas que hacen referencia a la publicación de artículos científicos aparecen a principios de la década de los años 90 del siglo XX y su evolución en el tiempo ha sido creciente encontrando actualmente cerca de 20 publicaciones anualmente (Figura 9).

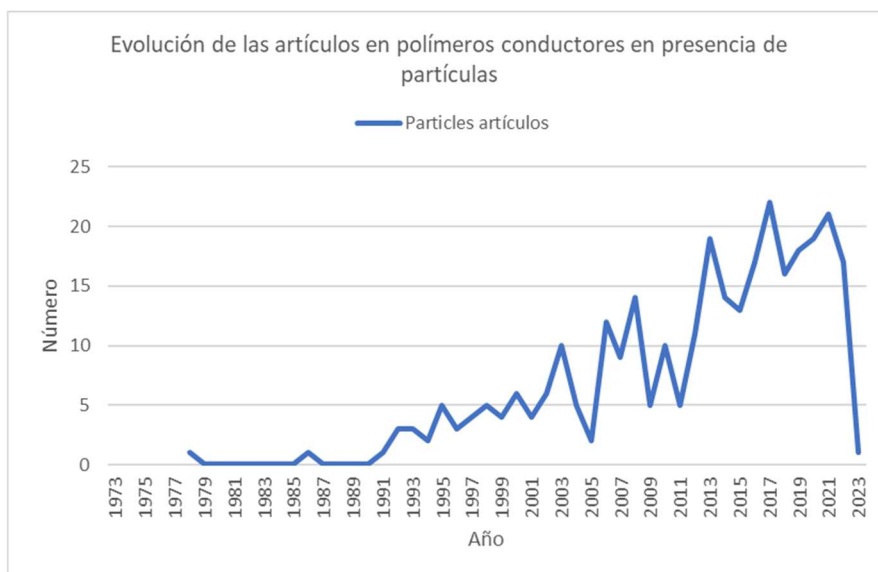


Figura 9. Representación gráfica de la evolución de los artículos referentes a polímeros conductores con partículas.

Referencias

1. Abrantes, L. M. & Correia, J. P. Polypyrrole incorporating electroless nickel. *Electrochimica Acta* 45, 4179–4185 (2000).
2. Tuken, T., Cavusoglu, A. B., Altunbas, E. & Erbil, M. Polypyrrole film modified with electroless metal deposition. *Prog. Org. Coat.* 71, 153–161 (2011).
3. Lim, V. W. L., Kang, E. T. & Neoh, K. G. Electroless plating of palladium and copper on polypyrrole films. *Synth. Met.* 123, 107–115 (2001).
4. Pandey, R., Jian, N., Inberg, A., Palmer, R. E. & Shacham-Diamand, Y. Copper Metallization of Gold Nanostructure Activated Polypyrrole by Electroless Deposition. *Electrochimica Acta* 246, 1210–1216 (2017).
5. Huang, W., White, J., Angelopoulos, M. & Park, J. Application of conducting polyaniline to the electrolytic plating process. in *In Search of Excellence* / 864–867 (1991).
6. Pinto, N. J., Carrion, P. & Quinones, J. X. Electroless deposition of nickel on electrospun fibers of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid doped polyaniline. *Mater. Sci. Eng. - Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 366, 1–5 (2004).
7. Ma, Z. H., Tan, K. L. & Kang, E. T. Electroless plating of palladium and copper on polyaniline films. *Synth. Met.* 114, 17–25 (2000).



3.2 PT2. Diseño Industrial de Nuevas Soluciones Tecnológicas.

El paquete de trabajo 2 destinado al diseño industrial de nuevas soluciones tecnológicas se han llevado a cabo mediante la realización de la tarea 2.1. la cual trata de la investigación de nuevas formulaciones de ABS y modificadores de la conductividad superficial. Conseguir la ejecución de esta tarea ha requerido de la realización de una serie de subtarear que se explican a continuación:

Una de las fases más importantes para alcanzar de forma correcta el objetivo principal del proyecto es la elección y selección de los materiales a utilizar. Son múltiples las propiedades que permiten elegir un material para un fin determinado, su caracterización mecánica, térmica e incluso estructural es necesaria para una correcta elección. Para el presente estudio se han seleccionado tres ABS vírgenes y otros dos reciclados, los cuales serán caracterizados mecánica, térmica, superficial y estructuralmente (Tabla 3).

Tabla 3. Listado de ABS utilizados en el estudio.

Definición
ABS Novodur® P2MC
ABS Magnum™
ABS Terluran GP 35® (MAP)
ABS recuperado de ordenadores
ABS recuperado de alarmas del sector textil

Previo al uso de ABS recuperado, se ha procedido al estudio y análisis de la variación de comportamiento que sufre el ABS en función de los ciclos de proceso que ha sufrido. Para el presente apartado se ha procedido a reprocesar el ABS durante cinco ciclos a las temperaturas extremas de proceso (220 y 260 °C). Posteriormente se han analizado las principales propiedades mecánicas que permiten el uso de un polímero como es la resistencia a tracción y la resistencia frente al impacto.

Tabla 4. Valores de la caracterización mecánica del ABS Terluran GP35 reprocesado a 220 °C y 260 °C

Temperatura [°C]	Material (ciclos)	Tensión de rotura [MPa]	Alargamiento [%]	Resistencia al impacto [kJ·m ⁻²]
220	V	40,96 ± 0,54	9,64 ± 0,32	18,43 ± 0,16
	1	41,58 ± 0,56	8,57 ± 1,06	18,32 ± 0,41
	2	40,93 ± 0,38	8,38 ± 1,23	18,33 ± 0,17
	3	41,83 ± 0,23	8,48 ± 0,92	18,85 ± 0,17
	4	41,28 ± 0,47	7,75 ± 0,28	18,95 ± 0,29
	5	41,10 ± 1,07	8,93 ± 0,76	17,91 ± 0,17
260	V	40,96 ± 0,54	9,64 ± 0,32	18,43 ± 0,16
	1	41,12 ± 0,94	8,54 ± 1,73	18,50 ± 0,14
	2	41,32 ± 0,43	7,47 ± 1,60	17,35 ± 0,85
	3	41,65 ± 0,65	7,38 ± 0,46	14,98 ± 0,48
	4	41,68 ± 0,54	9,07 ± 1,00	12,59 ± 0,33
	5	41,95 ± 0,37	7,20 ± 0,50	11,68 ± 0,87

La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos tras la realización de los diversos ensayos de caracterización mecánica, tanto para las muestras procesadas a 220 °C como para las procesadas a 260 °C. Los datos reflejan una elevada estabilidad del ABS frente a los ciclos de reprocesado. Sus propiedades mecánicas, tensión de rotura, alargamiento y energía de impacto permanecen prácticamente constantes independientemente de número de ciclos sufrido y la temperatura de proceso utilizada. Sólo se observa una variación considerable de la energía de impacto para las muestras que han sufrido elevadas temperaturas de proceso (260 °C) a partir del tercer ciclo de procesado. En este caso, se produce una pérdida de un 20% de capacidad de absorción de energía, la cual decrece con posteriores ciclos de procesado.

Esta pérdida de absorción de energía de impacto es consecuencia del proceso de entrecruzamiento de la fase butadiénica. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) permite observar las diferentes transiciones térmicas que aparecen en un polímero, tales como, temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m) y temperatura inicial de degradación (T_z). Aunque también es posible observar otros fenómenos como la cristalización en frío o reacciones de entrecruzamiento por la presencia de dobles enlaces de carbono.

El proceso de entrecruzamiento de cadenas es un proceso irreversible y que poco a poco provoca un incremento de la rigidez del material. Este proceso se ve favorecido por la aplicación de ciclos térmicos y por el uso de elevadas temperaturas. La Figura 10 muestra la evolución de la entalpía de entrecruzamiento de la fase butadiénica presente en el ABS. En ambos casos, se puede observar un descenso del valor de la entalpía a medida que aumenta el número de ciclos, pero este descenso no se produce por igual en los dos casos. En el caso de utilizar temperaturas bajas de proceso (220 °C) el descenso se produce de forma muy suavizada a lo largo de los cinco ciclos de reprocesado, en cambio, el uso de altas temperaturas de proceso (260 °C) provoca una reacción de entrecruzamiento muy rápida, superando en tan sólo dos ciclos los valores de cinco procesados a 220 °C.

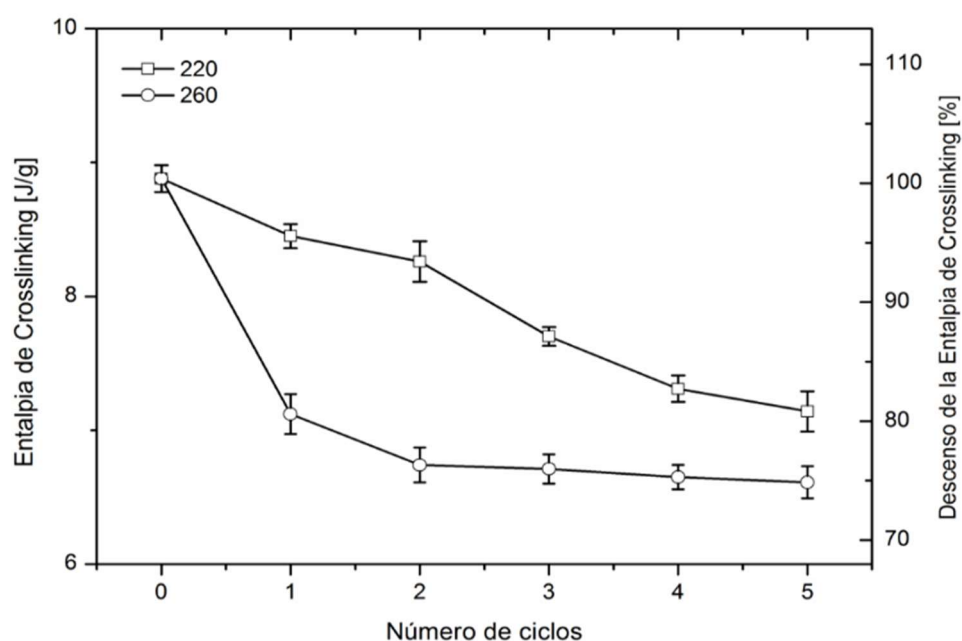


Figura 10. Entalpía de crosslinking en función de los ciclos de reprocesado a 220 °C y 260 °C.

En referencia a los polímeros conductores, son varios los polímeros conductores que existen, pero no todos son válidos para cubrir el objetivo del presente proyecto. Tras el análisis del estado del arte, se pudo observar cómo de todo el conjunto de polímeros conductores existentes, el polipirrol y la polianilina se postulaban como los polímeros conductores más adecuados. Uno de los condicionantes previos a la realización de una mezcla de material polimérico es que ambos presenten temperaturas de transformación muy similares.

En este caso, la polianilina posee unas características térmicas que imposibilitan su uso para formar mezclas con en el ABS, ya que la polianilina es estable a temperaturas de



aproximadamente 100 °C, pero cuando alcanza temperaturas de 200 °C su estabilidad es temporal y se degrada. Dadas estas características, y con las temperaturas de transformación necesarias para la fabricación de piezas de ABS (220 – 260 °C) y descartando la polinilina se realizarán mezclas de ABS con polipirrol con el fin de evaluar su miscibilidad, su comportamiento mecánico, térmico y eléctrico.

Previa a la generación de mezclas es importante la caracterización de los materiales de partida y de este modo elegir los más adecuados para la generación de las mezclas de estudio.

En primer lugar, es fundamental la realización de la caracterización mecánica de los diversos ABS, tanto vírgenes como reciclados, ya que son las principales propiedades que permiten el posterior uso de las piezas inyectadas. Dentro de la caracterización mecánica, se encuentra los valores de resistencia mecánica de las probetas sometidas a tracción y el alargamiento obtenido tras la realización del ensayo. Por otro lado, la energía de impacto complementa la información aportada tras la realización del ensayo de tracción, son muchas las aplicaciones en las que se requiere de resistencia frente a posibles impactos de ahí la importancia de la realización de dicho ensayo. Finalmente, y como ensayo complementario, la dureza del material completa la caracterización mecánica de las muestras de estudio.

La Tabla 5 muestra los valores de las distintas propiedades mecánicas que pueden definir el comportamiento de un material.

Tabla 5. Valores de la caracterización mecánica de los diferentes ABS.

Material	Tensión de	Alargamiento	Resistencia al	Dureza
	rotura		impacto	Shore D
	[MPa]	[%]	[kJ·m ⁻²]	
ABS Magnum™	35,30 ± 1,40	10,68 ± 2,65	31,19 ± 2,74	74,60 ± 0,55
ABS Novodur® P2MC	37,42 ± 1,92	12,32 ± 1,48	24,50 ± 1,03	73,40 ± 0,55
ABS Terluran® GP35	40,96 ± 0,54	9,64 ± 0,32	18,43 ± 0,16	75,50 ± 1,87
ABS ordenadores	37,00 ± 1,52	5,55 ± 0,67	4,94 ± 0,60	74,40 ± 1,34
ABS alarmas	51,25 ± 2,18	14,32 ± 0,79	11,88 ± 1,51	75,20 ± 2,05

Tras la caracterización de los diferentes materiales se puede concluir que los valores que reflejan quedan comprendidos entre los rangos típicos de los distintos grados de ABS comerciales que

se encuentran en el mercado, incluso los ABS reciclado muestran valores dentro de lo más frecuente, aunque hay que hacer alguna mención especial respecto a algunos valores.

En lo que respecta a los materiales vírgenes, cualquier ABS sería válido para cubrir el objetivo del presente proyecto, aunque el ABS Novodur P2MC posee un mayor equilibrio entre el conjunto de propiedades mecánicas que lo definen.

Por otro lado, y analizando los resultados obtenidos de la caracterización de los ABS reciclados, estos muestran comportamiento muy diferente. El ABS procedente de la recuperación de las alarmas del sector textil presenta en todo su conjunto de propiedades valores por encima de los obtenidos con el ABS procedente de la recuperación de ordenadores a excepción de la dureza que en ambos casos el valor queda comprendido entre 74 y 75 Shore D. Con estos resultados el ABS procedente de la recuperación de alarmas es el ABS que mejor combinación de propiedades mecánicas presenta para la generación de mezclas con material virgen.

Otra propiedad relevante a la hora de elegir los materiales más adecuados para el objetivo del proyecto es la capacidad de modificar la superficie con el fin de facilitar las etapas previas a la fase de metalización de la superficie. Para este caso, se ha elegido el plasma atmosférico como técnica que ataque superficial. Los efectos producidos por el tratamiento de la superficie mediante plasma atmosférico sobre las diversas muestras de ABS quedan expuestos en la Figura 11.

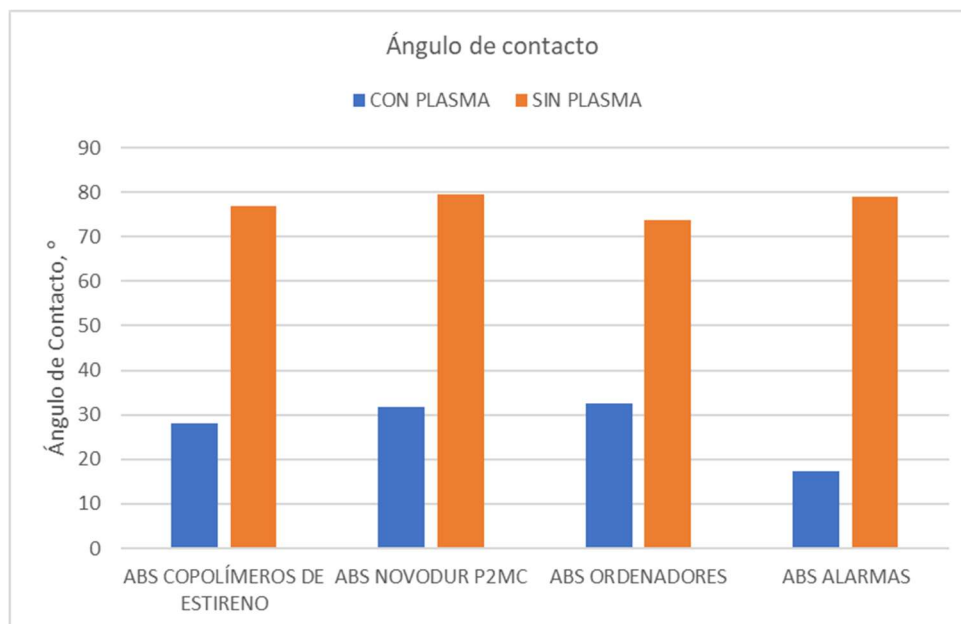


Figura 11. Representación gráfica del ángulo de contacto en función de la naturaleza del ABS y de su estado, tratado por plasma o sin tratamiento.

Tras el análisis de los resultados se puede observar que la superficie de todas las muestras de ABS posee un comportamiento muy similar, el valor del ángulo de contacto se ubica entre 70 y 80 grados indicando la hidrofobicidad de la superficie de todas las muestras analizadas. La modificación de la superficie por efecto de la aplicación del plasma atmosférico se hace visible con la medición del ángulo de contacto del agua en la superficie de las muestras analizadas. Todas las muestras se ven afectadas por el tratamiento superficial de plasma, aunque cabe resaltar el ángulo que presenta el ABS procedente de las alarmas, ya que toma valores inferiores a 20°, en cambio el resto de las muestras presentan valores en torno a 30°. Este resultado es indicativo de la susceptibilidad de la muestra frente a la aplicación del plasma atmosférico en la superficie del ABS.

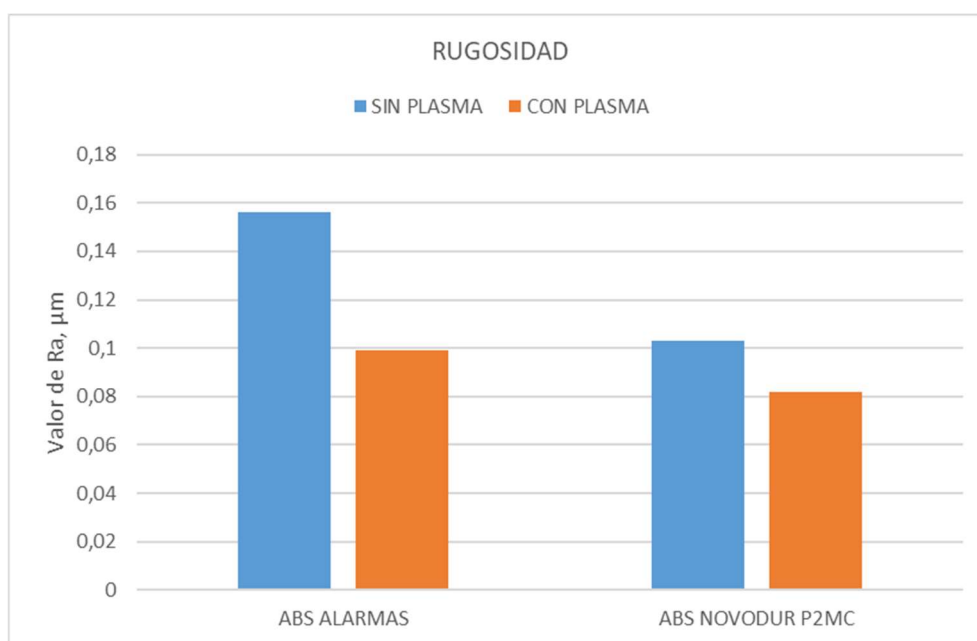


Figura 12. Representación gráfica del valor de rugosidad Ra en función de su estado superficial, tratado por plasma o sin tratamiento.

En cuanto a la rugosidad (Ra) se ha seleccionado un ABS virgen y un ABS recuperado (alarmas), en ambos casos la aplicación del plasma atmosférico sobre la superficie del ABS provoca modificaciones en la rugosidad de la superficie. Tanto en el ABS virgen como en el recuperado se puede observar un descenso de la rugosidad, siendo más acusada en el caso del ABS recuperado (Figura 12).

Con los resultados obtenidos es posible realizar la selección de los materiales que se postulan como los más idóneos para la siguiente fase. Se trata del ABS Novodur P2MC como material virgen y el ABS procedente de las alarmas como material recuperado. En cuanto al polímero



conductor, y como se ha comentado con anterioridad el polipirrol será el polímero conductor seleccionado para aumentar la conductividad de la superficie de las muestras de ABS.

3.2.1 Mezclas de ABS con Polipirrol

Previo a la generación de mezcla ternarias de ABS virgen/ABS reciclado y polipirrol se procede al estudio de la interacción del polipirrol con el ABS virgen y el ABS reciclado de forma independiente.

Al igual que en el apartado anterior, es fundamental que las mezclas generadas presenten unas características mecánicas mínimas para asegurar la aplicación de las mezclas generadas en una pieza industrial. Para tal fin, se han preparado mezclas con contenidos del 5 y el 10% de polipirrol respectivamente. La Tabla 6 muestra los valores de la caracterización mecánica del ABS virgen y el ABS recuperado con diferentes porcentajes de polipirrol. La introducción de partículas en la matriz polimérica puede generar variaciones en el comportamiento mecánico que pueden limitar su uso a nivel industrial. La interacción entre matriz y partícula es fundamental para que las propiedades mecánicas se mantengan o no decrezcan respecto los valores obtenidos con el polímero sin partícula.

Tabla 6. Valores de la caracterización mecánica del ABS virgen y el ABS recuperado en presencia de polipirrol.

Material	Tensión de rotura [MPa]	Alargamiento [%]	Resistencia al impacto [kJ·m⁻²]
ABS Novodur P2MC	37,42 ± 1,92	12,32 ± 1,48	24,50 ± 1,03
ABS Novodur P2MC_5%PPy	39,39 ± 2,92	7,70 ± 1,36	9,38 ± 2,05
ABS Novodur P2MC_10%PPy	39,78 ± 1,55	5,25 ± 0,77	5,56 ± 0,51
ABS alarmas	51,25 ± 2,18	14,32 ± 0,79	11,88 ± 1,51
ABS alarmas_5%PPy	43,72 ± 1,27	4,81 ± 0,55	4,31 ± 0,26
ABS alarmas_10%PPy	40,38 ± 2,57	3,30 ± 0,39	2,75 ± 0,41

Tras el análisis de los valores obtenidos en la caracterización mecánica de las diversas mezclas con diferentes porcentajes de polipirrol se puede observar un descenso acusado de los valores que hacen referencia al alargamiento a la rotura y la energía de impacto; en cambio, los valores que hacen referencia a la tensión de rotura muestran un ligero ascenso para el caso del ABS virgen y un descenso del 10 % para el caso del ABS recuperado.

Tras el análisis de los resultados de la caracterización mecánica se puede concluir que la interacción entre las partículas de polipirrol y la matriz de ABS es escasa y por ello la pérdida generalizada de propiedades.

Los factores que intervienen en el resultado final de una mezcla de polímero y partícula son la interacción de la partícula con la fase matriz y su distribución a lo largo de esta. Una mala interacción o una incorrecta distribución pueden afectar al comportamiento mecánico. La visualización mediante la microscopía óptica permite visualizar la distribución de la partícula en la matriz de ABS, tanto en el material virgen como en el material recuperado.

La Figura 13 muestra la distribución del polipirrol en la matriz de ABS virgen para una mezcla del 5% y del 10%, en ambos casos, se pueden observar aglomerados de polipirrol distribuidos de manera aleatoria por la superficie de rotura del ABS. Los aglomerados presentan una morfología alargada con una longitud que alcanza las 3 décimas de milímetro. Estos aglomerados aumentan en número a medida que el porcentaje de polipirrol aumenta.

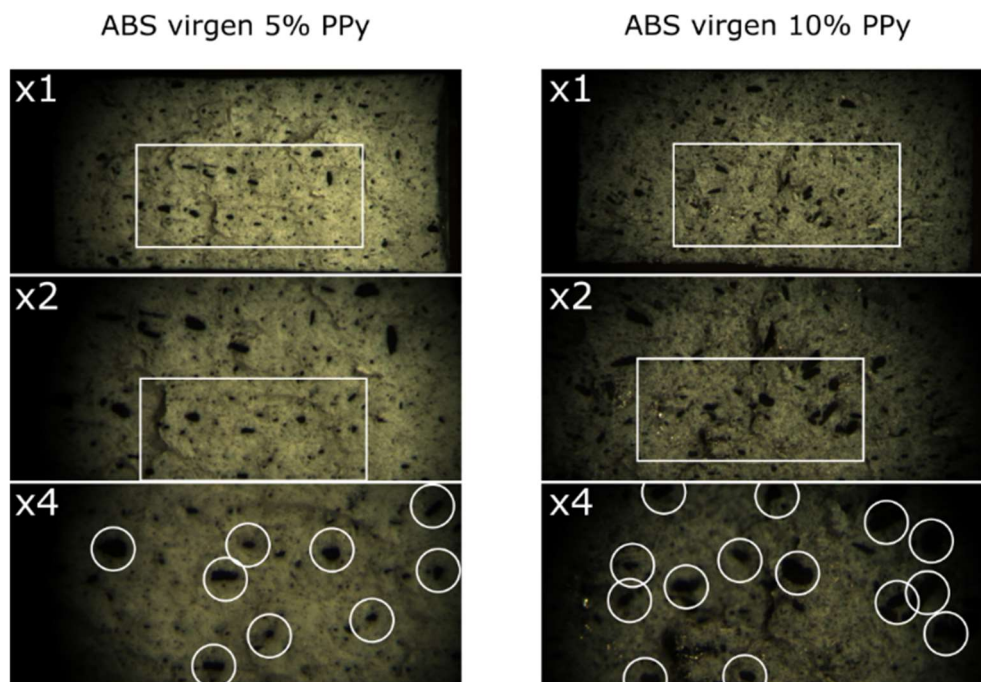


Figura 13. Imágenes ópticas del ABS virgen con un 5% y un 10% de polipirrol.

En el caso de las muestras de ABS recuperado el fenómeno se repite, la Figura 14 muestra la presencia de aglomerados de polipirrol, aunque en este caso y debido a la coloración de la matriz polimérica dicho fenómeno se observa con cierta dificultad.

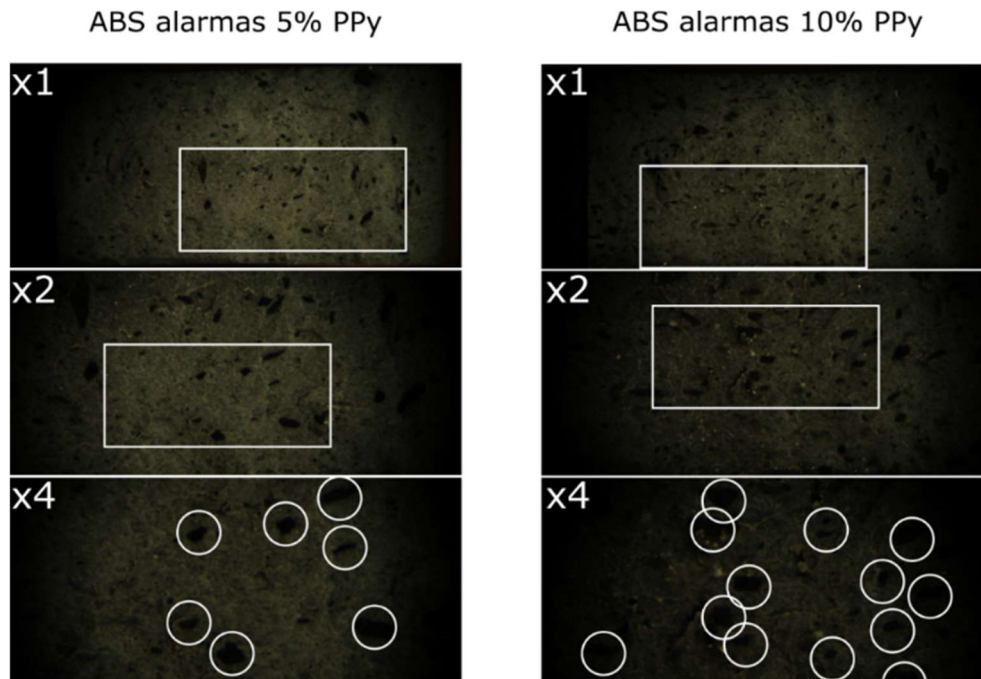


Figura 14. Imágenes ópticas del ABS recuperado con un 5% y un 10% de polipirrol.

La microscopía electrónica de Barrido (SEM) permite observar con mayor detalle estos aglomerados generados en la matriz de ABS con la incorporación de polipirrol. En el caso concreto del ABS virgen, sin presencia de polipirrol, la superficie de rotura se muestra como una superficie continua con un nivel de rugosidad relativamente bajo (Figura 15-a). En cambio, la simple incorporación de un 5% de polipirrol en la matriz de ABS implica cambios significativos en la rugosidad de la sección de la rotura, tal cual reflejaban los resultados de caracterización mecánica. La presencia de aglomerados de polipirrol provoca una fragilización del material que puede observarse mediante el uso de la microscopía electrónica de barrido con una variación importante de la superficie obtenida tras el proceso de rotura (Figura 15-b).

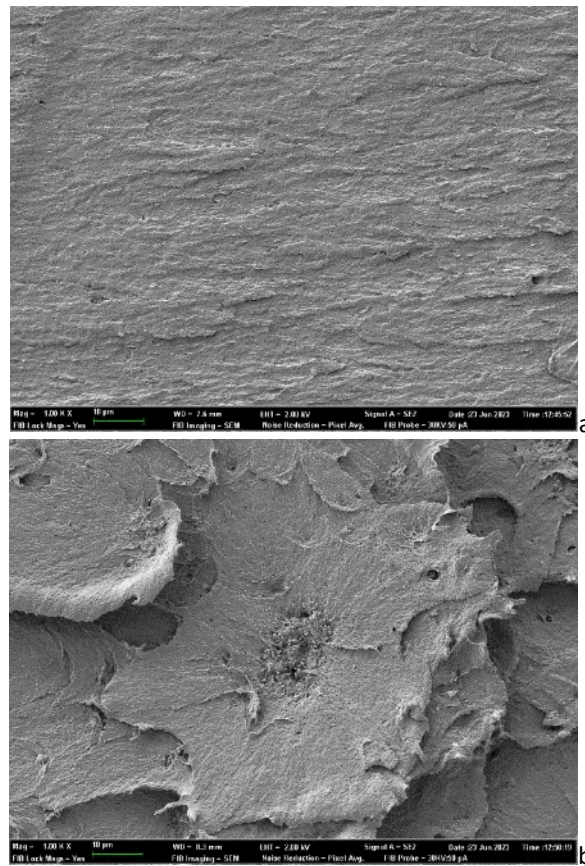


Figura 15. Micrografías SEM de la superficie de rotura de ABS virgen y ABS en presencia de polipirrol a 1000X.

Una observación más minuciosa de estos aglomerados permite visualizar con más detalle la dificultad de dispersión de las partículas de polipirrol, este fenómeno puede ser un impedimento a la hora de conseguir conductividad en el material base, ABS para este caso (Figura 16).

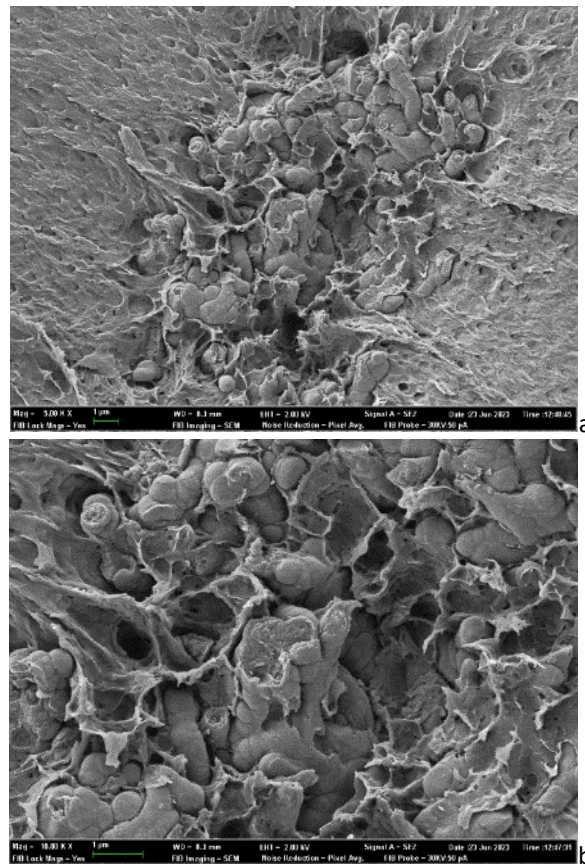


Figura 16. Micrografías SEM de la superficie de rotura de ABS con 5% de polipirrol a 5000X (der) y 10000X (izq).

En cuanto a la rugosidad de la superficie de las muestras con diferentes porcentajes de polipirrol, esta varía a medida que el porcentaje de polipirrol aumenta. El análisis de los resultados permite observar en primer lugar un ligero incremento lineal de la rugosidad en función de la incorporación de polipirrol. En segundo lugar, las mismas muestras tratadas con plasma atmosférico su rugosidad muestra valores que duplican los valores obtenidos en las muestras sin tratar (Figura 17).

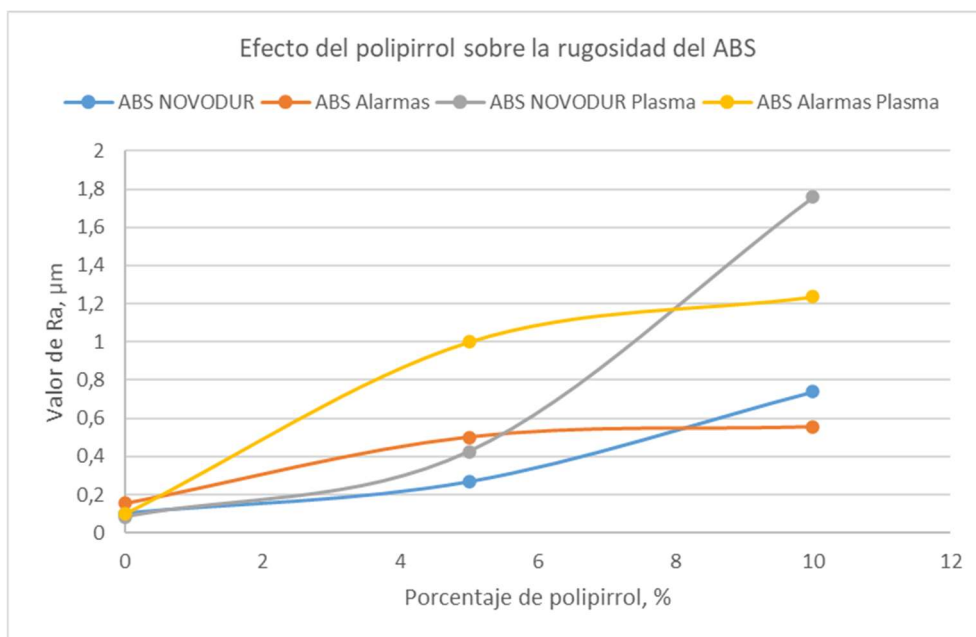


Figura 17. Evolució del valor de rugositat Ra en funció del percentatge de polipirrol i el seu posterior tractament per plasma.

Dados estos resultados, es evidente la presencia de polipirrol en la superficie, la aplicación de técnicas de análisis estructural permite corroborar dichos resultados. La comparación del espectro infrarrojo entre ABS virgen y el ABS aditivado con polipirrol es fundamental para dicha comprobación.

En este caso se ha optado por el uso del módulo ATR, el cual permite analizar únicamente la superficie de las muestras preparadas, mediante la reflexión total atenuada de las diferentes longitudes de onda.

Antes de iniciar cualquier estudio mediante espectroscopía infrarroja es importante conocer las estructuras de los materiales que van a analizarse con el fin de observar diferencias en cuanto al tipo de enlace que está presente en cada uno de los materiales de estudio.

La Figura 18 muestra las estructuras químicas para un ABS y un polipirrol, donde hay ciertos tipos de enlaces que permiten diferenciarlos con facilidad, como es la presencia del grupo nitrilo en el acrilonitrilo o la presencia de enlaces de nitrógeno con otros elementos presentes en el polipirrol.

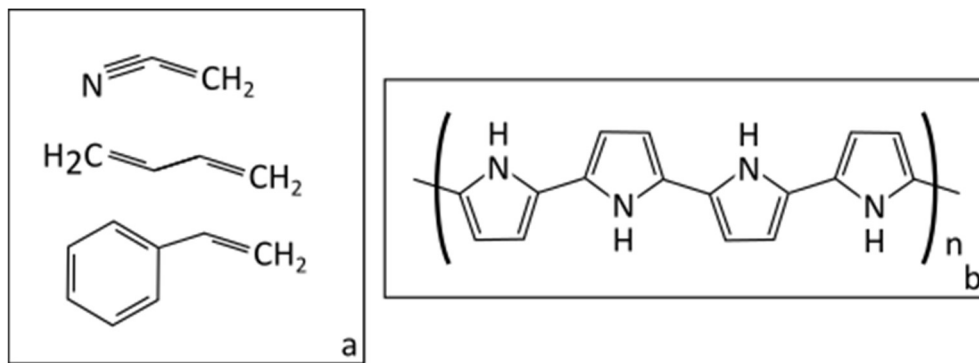


Figura 18. Estructuras químicas del ABS (a) y del polipirrol (b).

La Figura 19 muestra los espectros de varios puntos de las muestras analizadas, tanto para el ABS virgen como para el ABS virgen con un contenido del 10% de polipirrol. A nivel gráfico se pueden observar diferencias significativas fundamentalmente en dos zonas del espectro; una entre 3000 y 3600 cm^{-1} y otra entre 1400 y 1800 cm^{-1} . Ambas corresponden a la presencia de enlaces entre el nitrógeno y el hidrógeno

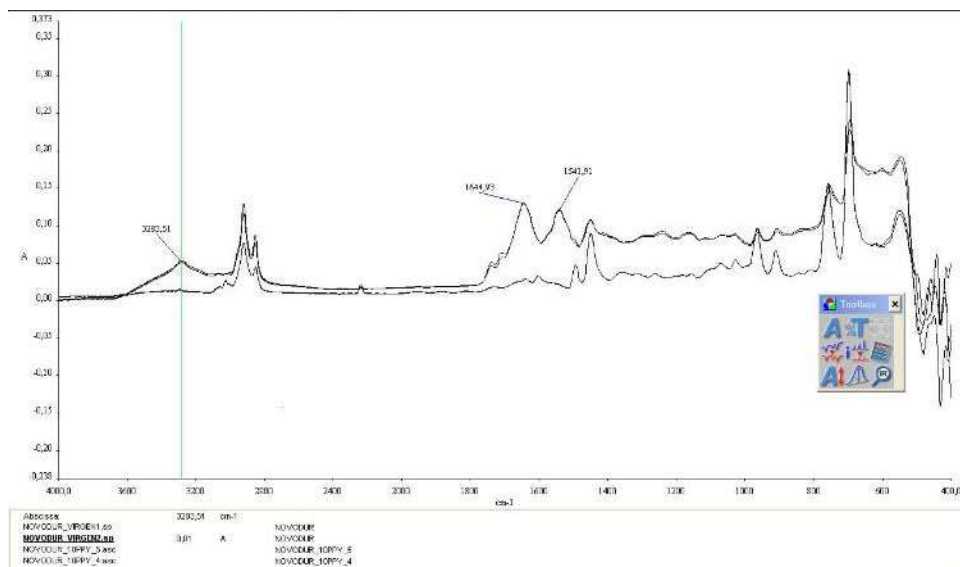


Figura 19. Espectros infrarrojos del ABS virgen y el ABS con un contenido de un 10% de polipirrol.

Por otro lado, la microscopía electrónica de barrido va a permitir observar las variaciones superficiales producidas por la incorporación de polipirrol en el ABS, anteriormente ya se ha utilizado la técnica para la observación de las superficies de fractura y en ellas se pudo observar cierta tendencia a la formación de aglomerados de polipirrol.

A nivel de superficie, y tomando como referencia el ABS virgen, la superficie se presenta totalmente lisa. En ella pueden observarse pequeñas partículas atribuibles a contaminación de

la superfície per la manipulació de les mostres; no sent rellevants en el present estudi (Figura 20).

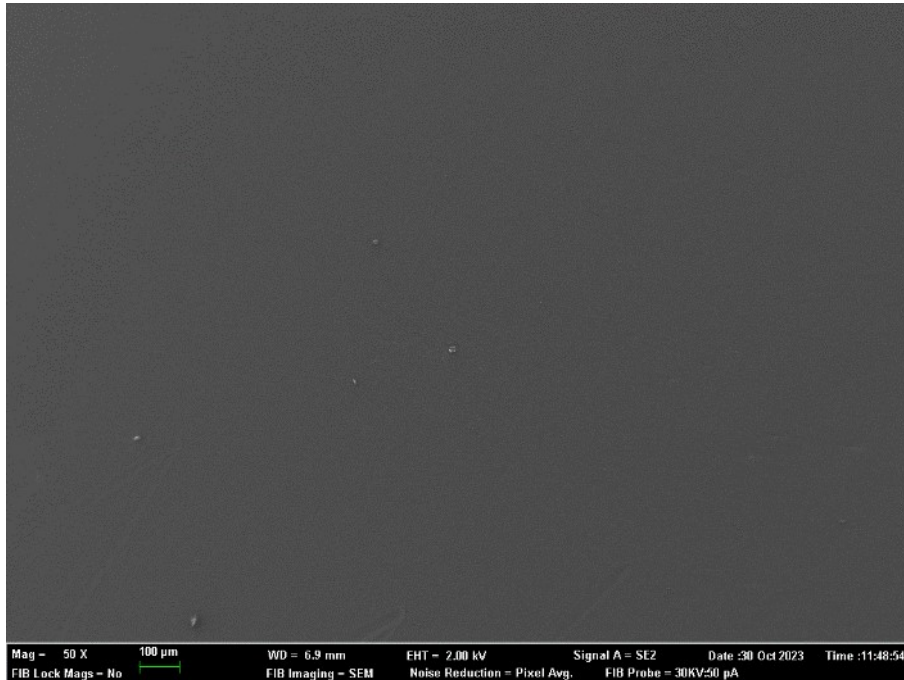


Figura 20. Imagen de la superficie de ABS virgen tomada a 50 aumentos mediante microscopía electrónica de barrido.

Las siguientes imágenes revelan la existencia de ciertas protuberancias en la superficie del ABS aditivado con polipirrol. Efectivamente, la microscopía permite corroborar los resultados obtenidos con anterioridad con el uso de las otras técnicas, donde se demostraba la presencia de polipirrol en la superficie. La superficie del ABS en presencia del polipirrol pierde la planitud que mostraba el ABS virgen, la incorporación de polipirrol, no sólo tiene una repercusión a nivel interno, además su presencia provoca alteraciones a nivel superficial. Estas variaciones son mayores a medida que el porcentaje de polipirrol aumenta, tal cual se puede observar en la Figura 21. Por el contrario, hay que comentar que a pesar de la presencia de polipirrol en la superficie, éste carece de continuidad a lo largo de ella y lógicamente este hecho puede ser un factor a tener en cuenta a la hora de conseguir conductividad superficial.

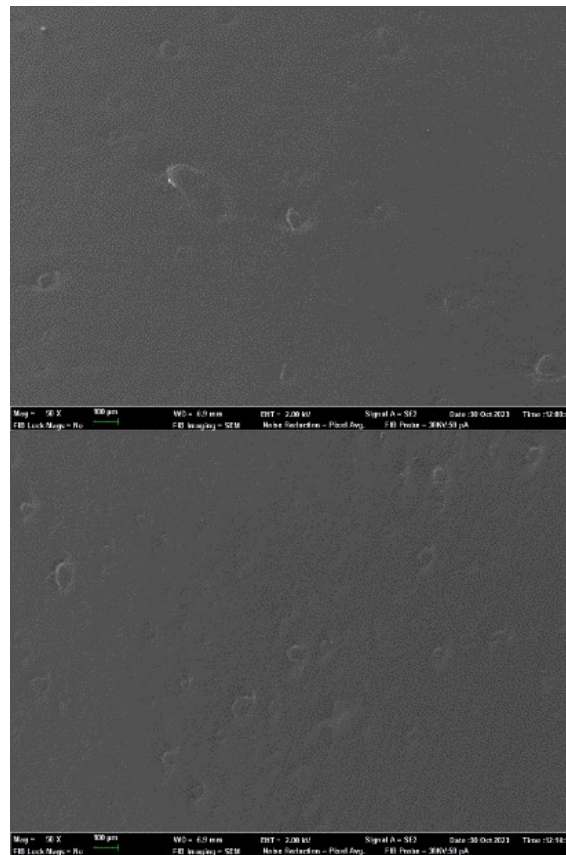


Figura 21. Imagen de la superficie de mezclas de ABS con polipirrol al 5% (izquierda) y 10% (derecha) adquirida a 50 aumentos mediante microscopía electrónica de barrido.

El proceso de metalización de superficies no conductoras, como el que se trata en el presente proyecto, requiere de una serie de etapas previas para la deposición de las capas metálicas finales. En el caso de la metalización de superficies poliméricas de ABS, se requiere de la modificación superficial mediante el uso de compuestos químicos con el fin de mejorar la adhesión de las capas depositadas a nivel superficial. Tras este proceso de mordenado, le sigue la inmersión de la pieza en un baño de paladio coloidal, el cual, por su tamaño, posee la capacidad de introducirse en las cavidades generadas durante el ataque químico de la superficie de ABS. Esta etapa es de elevada importancia ya que permite posteriormente generar una capa continua de níquel por la reacción de éste con el paladio incluido en las cavidades. La Figura 22 muestra el resultado de las etapas anteriormente mencionadas sobre una placa de ABS.



Figura 22. Placa de ABS tras las etapas de Mordentado, deposición de paladio coloidal y la realización del baño de níquel químico.

Tras la etapa de la realización del baño de níquel químico se ha procedido a la toma de valores de diferentes valores de propiedades eléctricas en diversas zonas de la placa. El método utilizado para la obtención de dichos valores se basa en el método de medición a cuatro puntas, el cual permite la adquisición de valores mucho más precisos que el método tradicional de dos puntas. Este método, la medición mediante cuatro puntas es conocido también como método Kelvin. Dicho método de medición elimina la influencia que pueden tener las caídas de tensión parasitarias. La medición se basa en la medición del voltaje registrado en las puntas centrales consecuencia del paso de cierta intensidad por las puntas exteriores. La aplicación de la técnica comentada sobre la placa en su fase de deposición de níquel químico refleja una serie de valores que quedan reflejados en la Tabla 7.



Tabla 7. Valores de conductividad de la placa de ABS tras el baño de níquel químico.

Mediciones	Ω	Ω/sq	$\Omega \text{ cm}$	S/cm
1	3.646	1.652×10^1	6.609	1.513×10^{-1}
2	3.937	1.784×10^1	7.137	1.401×10^{-1}
3	3.764	1.706×10^1	6.823	1.466×10^{-1}
4	4.052	1.836×10^1	7.345	1.361×10^{-1}
5	4.150	1.881×10^1	7.523	1.329×10^{-1}
6	3.814	1.729×10^1	6.914	1.446×10^{-1}
7	4.049	1.835×10^1	7.340	1.362×10^{-1}
8	3.406	1.544×10^1	6.174	1.620×10^{-1}
9	3.340	1.514×10^1	6.055	1.652×10^{-1}

Tras el análisis de los resultados, se obtiene una media de resistencia de 3.814 ohmios con una desviación de 0.287, en cuanto a la resistividad superficial que presenta la placa en diferentes puntos de medición muestra un valor de 1.729 Ohmios/sq. Por otro lado, la resistividad de la placa tras la fase de niquelado químico queda enmarcada en valores cercanos a siete, concretamente $6.914 \pm 0.520 \Omega \text{ cm}$. Finalmente, la constante de la conductividad queda definida por la inversa de la resistividad y en este caso se han obtenido valores de $0.145 \pm 0.011 \text{ S/cm}$.

Estos valores deben ser tomados como valores de referencia, dichos valores deberán ser los valores que deben alcanzar como mínimo las diferentes mezclas de ABS con polipirrol preparadas.

El objetivo primordial de la incorporación de polipirrol en la matriz de ABS es conseguir aumentar la conductividad superficial de las mezclas con el fin de facilitar la posterior deposición de capas metálicas. Una de las primeras comprobaciones realizadas es la verificación de la conductividad del polipirrol. Para realizar dichas mediciones se ha procedido a la fabricación de láminas de polipirrol de 1 mm de espesor. Las mediciones sobre las diversas láminas han reportado los siguientes valores (Tabla 8).

Tabla 8. Valores de conductividad de la pastilla de Polipirrol de 1 mm de espesor.

Mediciones	Ω	Ω/sq	$\Omega \text{ cm}$	S/cm
1	6.733×10^{-1}	3.051	1.221	8.193×10^{-1}
2	6.844×10^{-1}	3.102	1.241	8.060×10^{-1}
3	6.594×10^{-1}	2.988	1.195	8.366×10^{-1}
4	6.934×10^{-1}	3.142	1.257	7.955×10^{-1}
5	7.333×10^{-1}	3.323	1.329	7.523×10^{-1}

Dicha conductividad del material es comprobada a posteriori con la deposición de cobre en la superficie, haciendo uso de la electrodeposición en una disolución ácida de sulfato de cobre pentahidratado y ácido sulfúrico. El resultado de dicha deposición puede ser observada en la Figura 23.

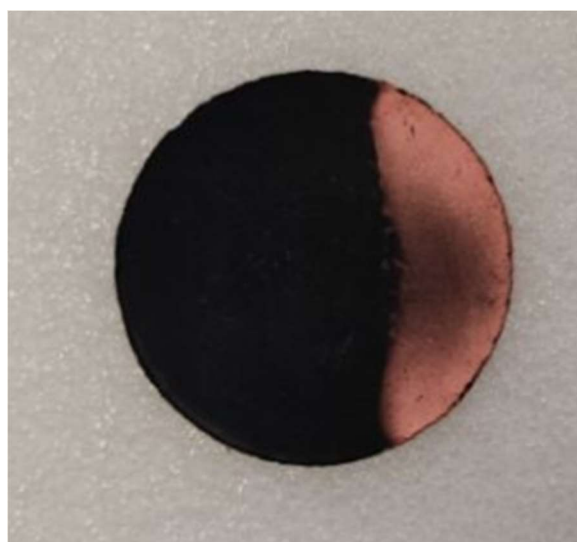


Figura 23. Pastilla de Polipirrol depositada parcialmente con cobre mediante electrodeposición.

A pesar de la conductividad ofrecida por el polipirrol su adición a la matriz de ABS no reporta valores de propiedades eléctricas. Independientemente de la cantidad incorporada al ABS, 5 y 10%, los ensayos de caracterización eléctrica no reflejan valor alguno.

3.2.2 Mezclas de ABS con grafito

Tras los resultados obtenidos, y siguiendo los ítems planteados en el proyecto se opta por la adición de partículas de grafito con el fin de modificar la conductividad superficial del ABS. Al igual que en el caso de la adición de polipirrol, la influencia de la adición de partículas de grafito sobre las propiedades mecánicas del ABS debe ser analizada con el fin de determinar cuáles son

las variaciones de valores que pueden producirse y asegurar la viabilidad de las mezclas a nivel industrial (Tabla 9).

Tabla 9. Valores de la caracterización mecánica del ABS virgen y el ABS recuperado en presencia de polipirrol.

Material	Tensión de rotura [MPa]	Alargamiento [%]	Resistencia al impacto [kJ·m ⁻²]
ABS Novodur P2MC	37,42 ± 1,92	12,32 ± 1,48	24,50 ± 1,03
ABS Novodur P2MC_5%Grafito	46,88 ± 0,52	08,30 ± 1,54	07,03 ± 0,40
ABS Novodur P2MC_10%Grafito	46,05 ± 0,60	09,90 ± 0,48	04,53 ± 0,79
ABS Novodur P2MC_15%Grafito	44,23 ± 0,46	09,02 ± 0,39	04,12 ± 0,68

La incorporación de grafito implica un ligero incremento de la resistencia máxima del material virgen, en cambio, el ABS muestra una pérdida de su capacidad de alargamiento, en torno a un 30%. Pero si hay una propiedad que sufre enormemente la adición de grafito a la matriz de ABS es la resistencia frente al impacto. La presencia de partículas en la matriz de ABS implica un descenso acusado de dicha propiedad ya que las pérdidas producidas superan el 70%.

Al igual que en el caso de las muestras con polipirrol la incorporación de grafito provoca variaciones en la morfología de la superficie.

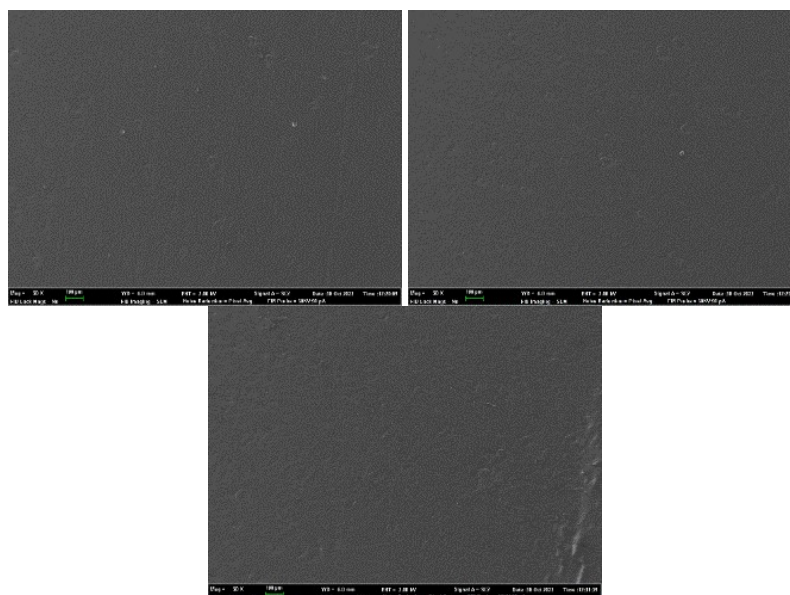


Figura 24. Imágenes de la superficie del ABS con diferentes porcentajes de grafito (5% izquierda, 10% centro, 15% derecha) obtenidas mediante microscopía electrónica de Barrido a 50 aumentos.

Inicialmente y haciendo uso de pocos aumentos, en los tres casos se puede observar las mismas protuberancias que se observaban cuando se incorporaba polipirrol a la fase polimérica de ABS. Durante el proceso de transformación el ABS en estado fundido presenta cierta tendencia a envolver a las partículas de grafito que a su vez tienden a agruparse formando aglomerados (Figura 24).

En cambio, la visualización de la superficie a mayor nivel de aumento permite observar algunas diferencias significativas sobre todo en las muestras con contenidos de grafito del 15%. La presencia de aglomerados se repite a lo largo de la superficie en todas las muestras siendo mayor a medida que el porcentaje de grafito es mayor, pero además la muestra con un porcentaje del 15% de grafito presenta pequeñas fisuras que no aparecen en las muestras con contenidos inferiores de grafito (Figura 25).

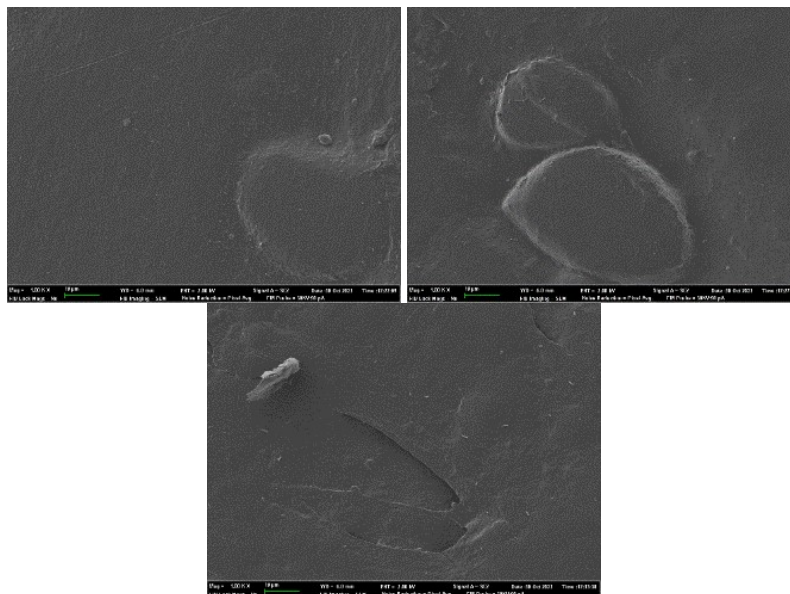


Figura 25. Imágenes de la superficie del ABS con diferentes porcentajes de grafito (5% izquierda, 10% centro, 15% derecha) obtenidas mediante microscopía electrónica de Barrido a 1000 aumentos.

La aplicación de mayores aumentos permite observar con mayor claridad las diferencias entre las diferentes muestras analizadas. Ya que no es hasta alcanzar porcentajes del 15% de grafito donde pueden observarse láminas de grafito aflorando en la superficie del ABS (Figura 26).

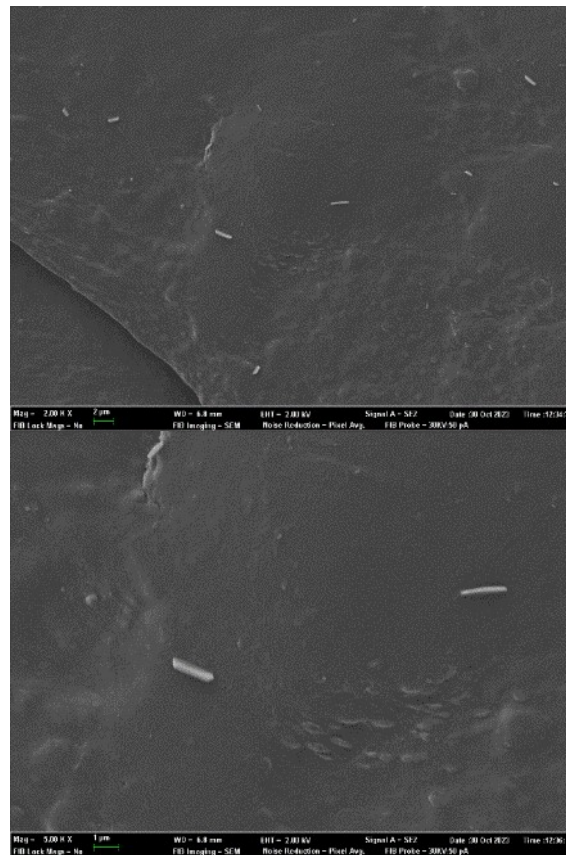


Figura 26. Imágenes de la superficie del ABS con un 15% de grafito a 2000 (izquierda) y 5000 (derecha) aumentos.

A pesar de haber incrementado el porcentaje de grafito si lo se compara con las mezclas con polipirrol no se observa en ningún caso continuidad a nivel superficial hecho que puede repercutir en las mediciones de conductividad de las diversas muestras.

En cuanto a la modificación de la superficie tras la adición de grafito se observan ligeras variaciones tras el análisis de los valores proporcionados por el ángulo de contacto y la rugosidad superficial de las muestras. En cuanto al ángulo de contacto, la adición de grafito supone un ligero incremento del ángulo que pasa de aproximadamente 84° a cerca de 93° . Cabe mencionar la saturación de la superficie a partir de un 10% de grafito. Este incremento del ángulo de contacto puede llegar a ser un inconveniente a la hora de tratar la superficie con disoluciones, ya que se reduce la mojabilidad de la superficie (Figura 27).

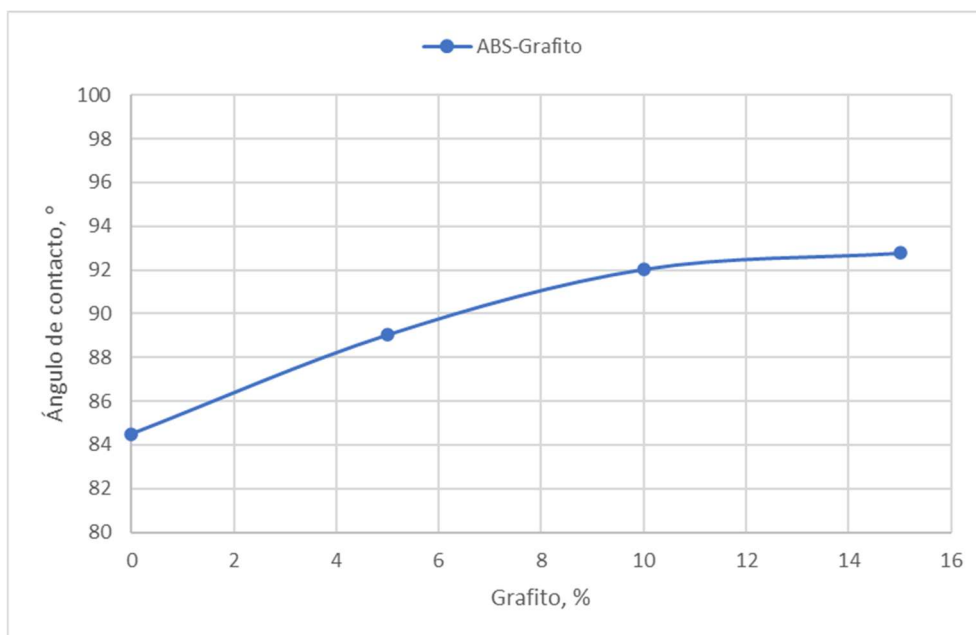


Figura 27. Evolución del ángulo de contacto en función del contenido de grafito incorporado en la matriz de ABS.

Respecto los valores de la rugosidad, estos evolucionan de manera similar al ángulo de contacto, a medida que la presencia de grafito es mayor la rugosidad de la superficie refleja un incremento de los valores pasando a duplicar los valores que presentaba la muestra en ausencia de grafito (Figura 28).

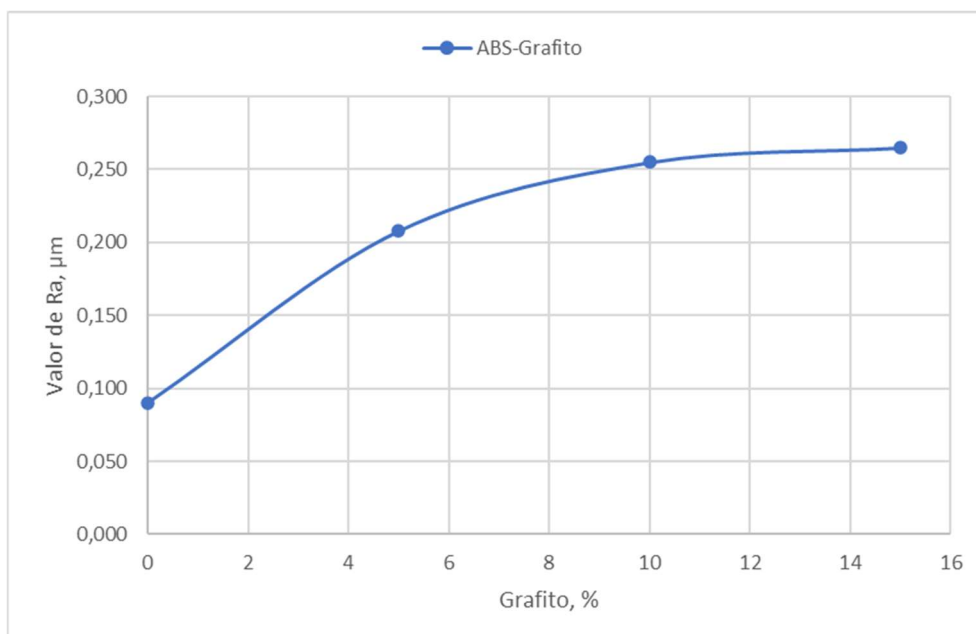


Figura 28. Evolución de la rugosidad (Ra) en función del contenido de grafito incorporado en la matriz de ABS.



La observación de las imágenes de las muestras obtenidas mediante microscopía electrónica reflejaba la presencia de una serie de protuberancias que iban en aumento a medida que el porcentaje de grafito era mayor.

Al igual que el caso de la adición de polipirrol, el objetivo de la adición de grafito es conseguir cierto grado de conductividad superficial que permita depositar posteriormente las diferentes capas metálicas. La medición de las diferentes muestras mediante el uso del método de cuatro puntas revela de nuevo datos que indican que la corriente eléctrica que atraviesa la muestra está por debajo del nivel de corriente, es decir, la adición de grafito en la matriz de ABS no provoca la conductividad superficial de la muestra.

3.2.3 Mezclas ternarias de ABS / TPE con polipirrol y ABS / TPE con grafito

Hasta el momento y tras el análisis de los resultados anteriores se puede concluir que la adición de polipirrol y grafito en la matriz de ABS no permite alcanzar valores de conductividad superficial necesarios para poder continuar con el proceso de metalización, además de producirse una variación de propiedades mecánicas importante, donde la energía de impacto se vé reducida considerablemente. Esto provoca que la aplicabilidad de dichas mezclas no sea viable a nivel industrial en piezas que deben ser sometidas a recubrimientos metálicos.

Dadas las características del ABS, éste no permite la adición de cantidades superiores al 10%, tanto en el caso del polipirrol cómo en el caso del grafito. La procesabilidad de los polímeros queda definida fundamentalmente por la viscosidad que presenta el polímero de estudio, en el caso de la generación de blends o la simple incorporación de partículas pueden variar dicha viscosidad. En ocasiones dicha variación puede ser beneficiosa ya que facilita el procesado y en otras puede suponer un verdadero problema, ya que un incremento de la viscosidad no permite en ocasiones que dichas mezclas sean procesadas mediante el proceso de conformado por inyección.

Es por ello que se plantee la adición de un agente que permita incrementar el porcentaje de polipirrol y grafito y de este modo conseguir interacción entre las partículas conductoras incorporadas y alcanzar valores de conductividad superficiales mínimos para poder realizar las etapas de deposición de capas metálicas.

La generación de mezclas ternarias implica cierta complejidad, ya que las propiedades finales no sólo dependen de la interacción de dos elementos, sino que las propiedades finales van a

dependen de cómo interactúen las tres fases existentes. Como punto de partida se ha analizado la influencia de la incorporación de TPE en las propiedades del ABS.

Para este estudio se han utilizado como materiales base un ABS Terluran GP35 y un TPE comercial en una proporción creciente de 10, 20 y 30%. Tras su procesamiento las muestras han sido caracterizadas mecánicamente con el fin de evaluar la influencia del TPE en las propiedades del ABS.

La Figura 29 muestra la tendencia de la resistencia máxima a medida que el porcentaje de TPE se ve incrementado.

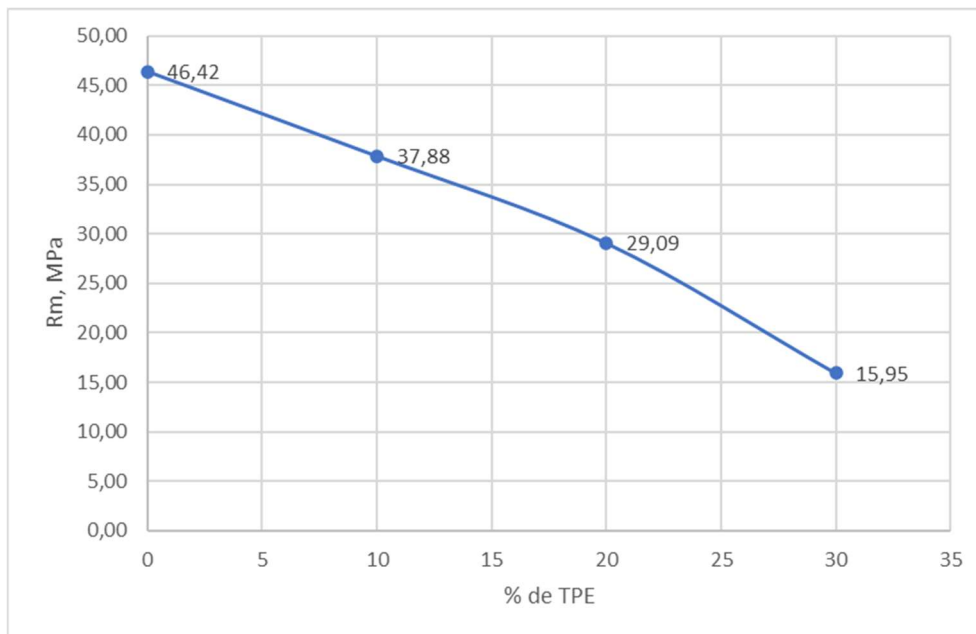


Figura 29. Evolución de la Resistencia Máxima en función del porcentaje de TPE presente en la mezcla.

La incorporación de TPE provoca un descenso de la resistencia del ABS, este descenso era de esperar ya que la resistencia frente a esfuerzos de tracción del TPE es relativamente baja, en torno a 7 MPa. En cambio, la influencia de la presencia de TPE en la matriz de ABS prácticamente pasa desapercibida en los valores referentes al alargamiento. En este caso, los valores que muestran las mezclas del 10, 20 y 30% de TPE no difieren en gran medida de los que inicialmente posee el ABS virgen (Figura 30).

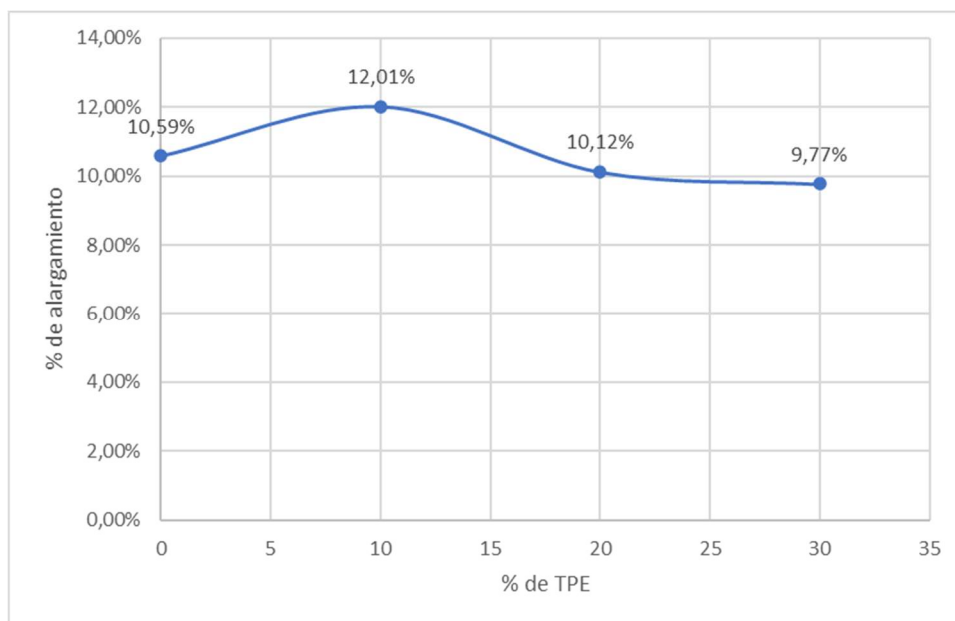


Figura 30. Evolución del Alargamiento a la rotura en función del porcentaje de TPE presente en la mezcla.

Finalmente, y tras el análisis de los valores obtenidos tras la realización del ensayo de impacto por el método Charpy, cabe destacar los valores que ofrecen las muestras con un 10% y 20%, ya que dichas muestras poseen valores superiores al ABS virgen (Figura 31).

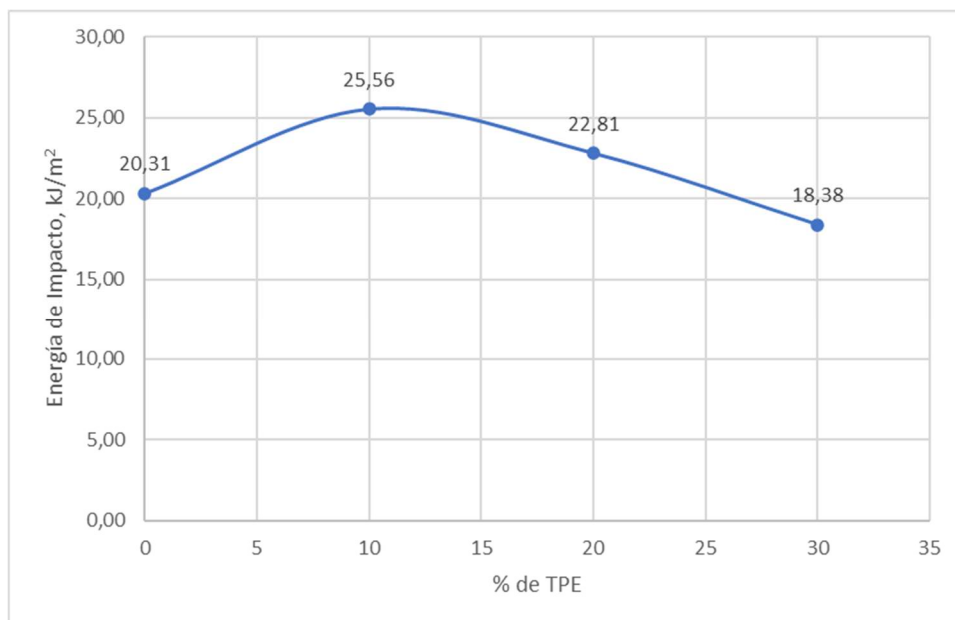


Figura 31. Influencia en los valores de energía de impacto por la presencia de TPE en la matriz de ABS.

Tras analizar la influencia del TPE en las propiedades mecánicas de la mezcla ABS – TPE, y dada su viabilidad se ha procedido al estudio de mezclas ternarias incorporando polipirrol y grafito. Dado que el objetivo en esta fase del proyecto es intentar aumentar la presencia tanto de

polipirrol como grafito en la superficie se ha procedido a la generaci3n de mezclas ternarias mediante el siguiente procedimiento: introducci3n del TPE en la extrusora de doble husillo, incorporaci3n de polipirrol o grafito segùn se trate y finalmente incorporar el ABS. Este procedimiento es justificado de la siguiente manera, dado que en la primera fase al ABS s3lo era capaz de admitir un 10% de polipirrol y un 15% de grafito c3mo m3ximo, se ha optado por generar en primer lugar una mezcla f3sica de TPE con polipirrol y TPE con grafito. De este modo, se ha conseguido aumentar considerablemente el porcentaje de part3culas conductoras hasta alcanzar un porcentaje del 30%, tanto de polipirrol como de grafito. Esto ha sido posible debido a la elevada fluidez que presenta el TPE cuando alcanza temperaturas de 220 °C. Posteriormente a la generaci3n de esta mezcla, se ha procedido a la incorporaci3n de ABS.

En cuanto a la caracterizaci3n mec3nica de las muestras, la tensi3n de rotura registrada evoluciona de manera diferente en funci3n de si se observan los valores del polipirrol o se observan los valores del grafito. En el caso del polipirrol el descenso es muy acusado para el porcentaje del 10%, en el que se produce una p3rdida de resistencia del 50%, posteriormente, la adici3n de un 20% y un 30% no implica mayores p3rdidas de resistencia. En cambio, el grafito no muestra signos de p3rdida de resistencia hasta que no se alcanza un porcentaje del 20%, en el que se muestra una p3rdida del 25% respecto la mezcla inicial del ABS/TPE con relaci3n 70/30. La muestra del 30% de grafito presenta valores muy semejantes a los obtenidos con un 20% (Figura 32).

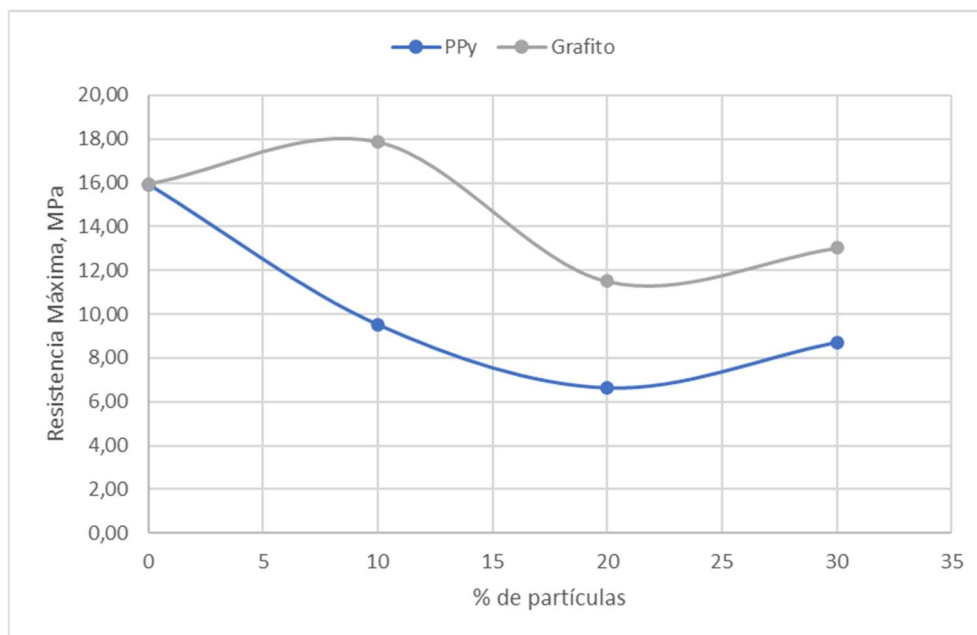


Figura 32. Variaci3n de la Resistencia m3xima de la mezcla ABS70/TPE30 en funci3n del contenido de polipirrol y grafito.

En lo referente al alargamiento a la rotura, de nuevo la evolución de los valores muestran una tendencia decreciente siendo más acusada para las muestras en presencia de polipirrol, si bien es cierto que este descenso se produce entre el 10 y el 20%, siendo los valores de las muestras del 30% muy similares a los obtenidos con porcentajes del 20% (Figura 33).

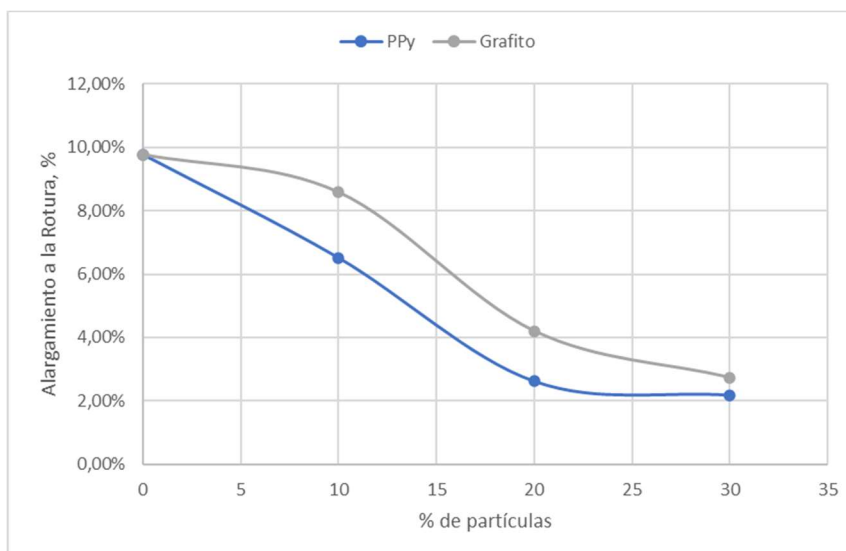


Figura 33. Influencia del porcentaje de polipirrol y el grafito en los valores de alargamiento a la rotura del blend de ABS/TPE en proporción 70/30.

Finalmente, y completando la caracterización mecánica se procede al análisis de la energía de impacto. En este caso, la adición de un 10% de partículas implica una pérdida del 50% del valor inicial de la mezcla de ABS/TPE, mostrando a posteriori un ligero descenso de la energía de impacto entre el 10 y el 30% (Figura 34).

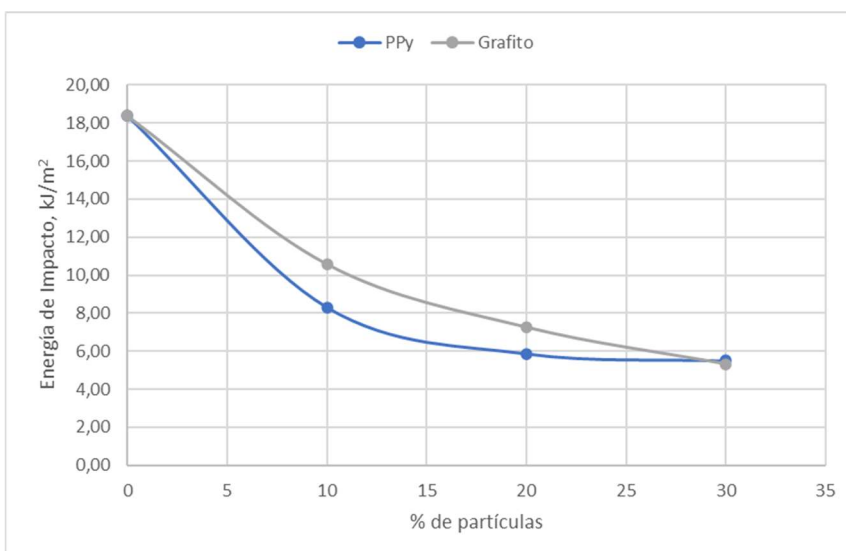


Figura 34. Influencia en los valores de energía de impacto por la presencia de polipirrol y grafito en la matriz de ABS/TPE.

Al igual que en apartados anteriores, la captura y análisis de las imágenes de la superficie mediante la microscopía electrónica de barrido ofrece información de las variaciones que se producen consecuencia de la formación de las mezclas ternarias.

Ya en apartados anteriores se observó la variación a nivel superficial que se producía en el ABS por la presencia de grafito, donde se apreciaban ciertas morfologías de tipología monticular (Figura 35).

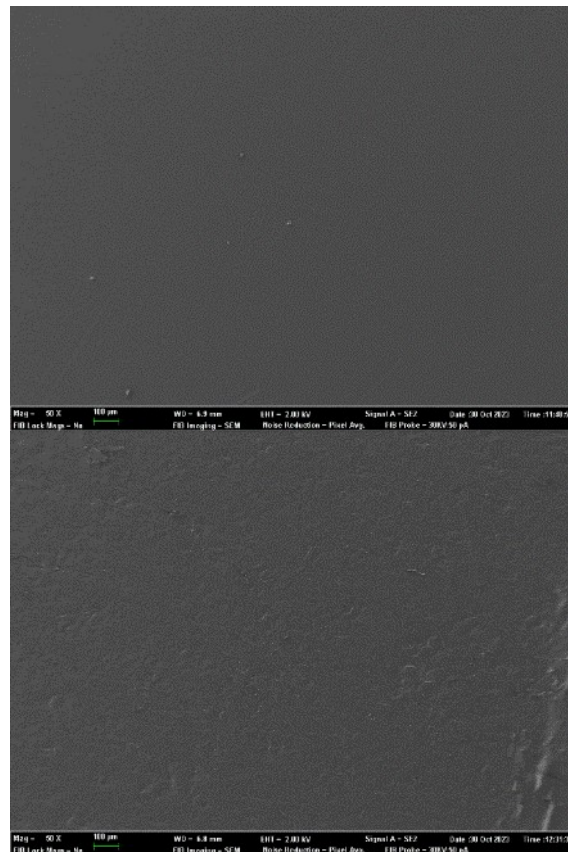


Figura 35. Diferencias superficiales de la presencia de grafito en la matriz de ABS, ABS (izquierda) y ABS con un 15% de grafito (derecha) a 50 aumentos.

La incorporación de TPE ha supuesto variaciones en cuanto a comportamiento mecánico y de rugosidad superficial, además la microscopía permite corroborar dichas modificaciones superficiales en las que se puede observar una superficie totalmente abrupta con numerosas cavidades en la superficie (Figura 36).

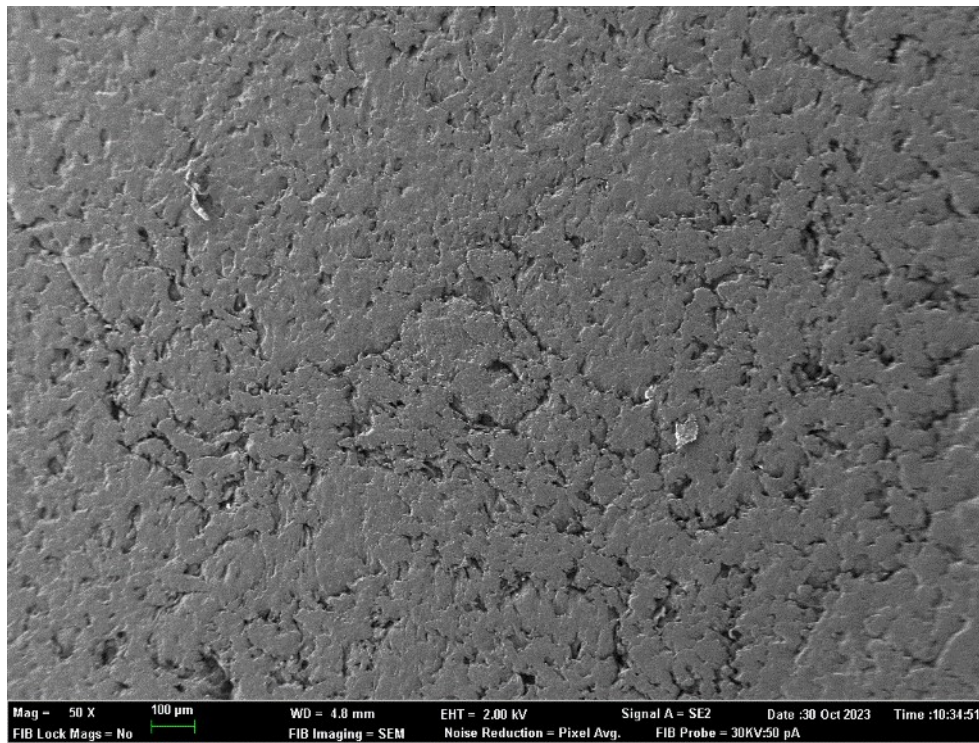


Figura 36. Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido de una mezcla de ABS/TPE/grafito a 50 aumentos.

El uso de mayores aumentos sobre la superficie permite observar con mayor detalle las cavidades generadas por la incorporación de SEBS y el incremento de grafito en la superficie de la matriz de ABS (Figura 37).

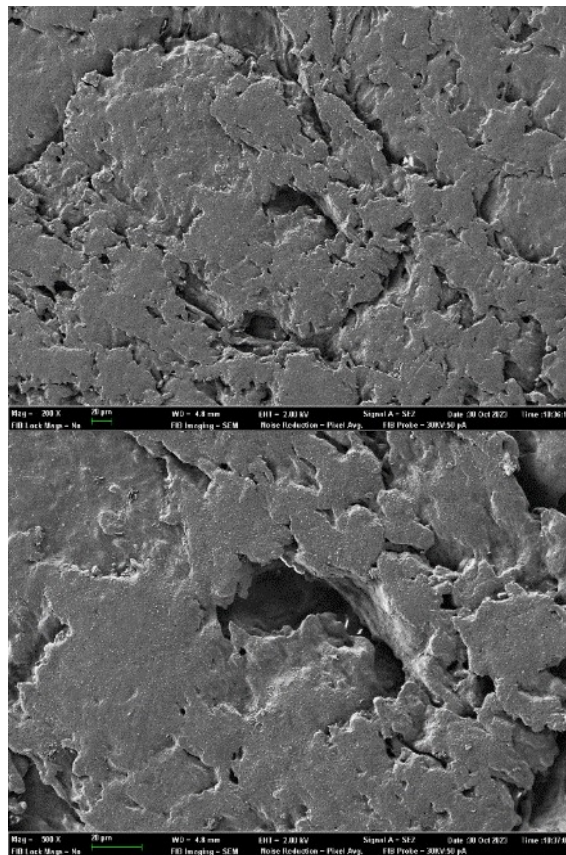


Figura 37. Superficie de una mezcla de ABS/TPE/grafito a 200 aumentos (izquierda) y 500 aumentos (derecha).

Siguiendo con el análisis de las imágenes que nos ofrece la microscopía electrónica de barrido, la observación más próxima de la superficie permite la observar la interacción del TPE con el resto de las fases. La imagen obtenida a 1000 aumentos (Figura 38 - izquierda) muestra la presencia de ciertas morfologías no muy bien definidas sobre la superficie de estudio. Estas quedan mejor definidas haciendo uso de una captura de imagen a 2000 aumentos (Figura 38 - derecha). Se trata de pequeñas morfologías esféricas distribuidas aleatoriamente por la superficie.

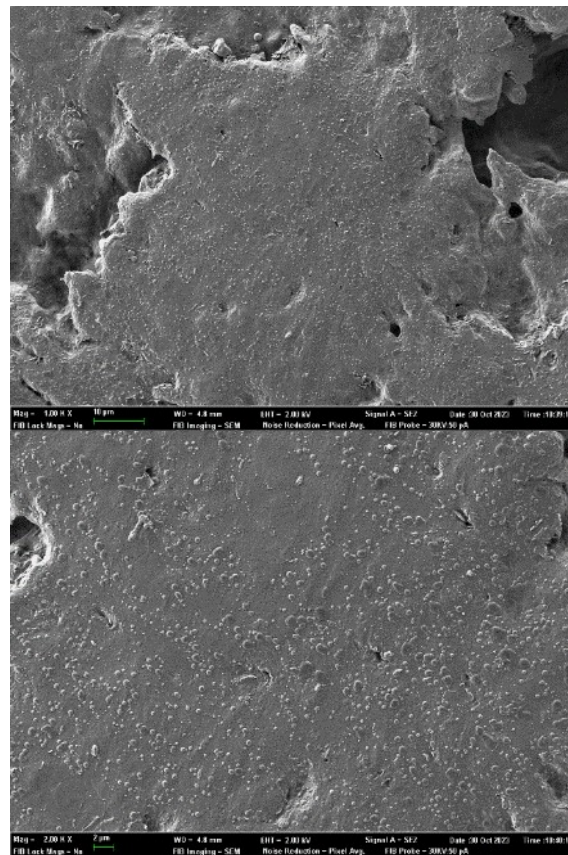


Figura 38. Superficie de una mezcla de ABS/TPE/grafito a 1000 aumentos (izquierda) y 2000 aumentos (derecha).

La imagen a 5000 aumentos permite observar las morfologías esféricas ocasionadas por la presencia de TPE en la mezcla ternaria. La imagen permite observar una elevada dispersión de partículas esféricas sobre la superficie con tamaños que no superan la micra en cuanto a diámetro (Figura 39). Cabe mencionar, que a pesar de haber incrementado el porcentaje de grafito hasta valores del 30%, no hay indicios de su presencia a nivel superficial.

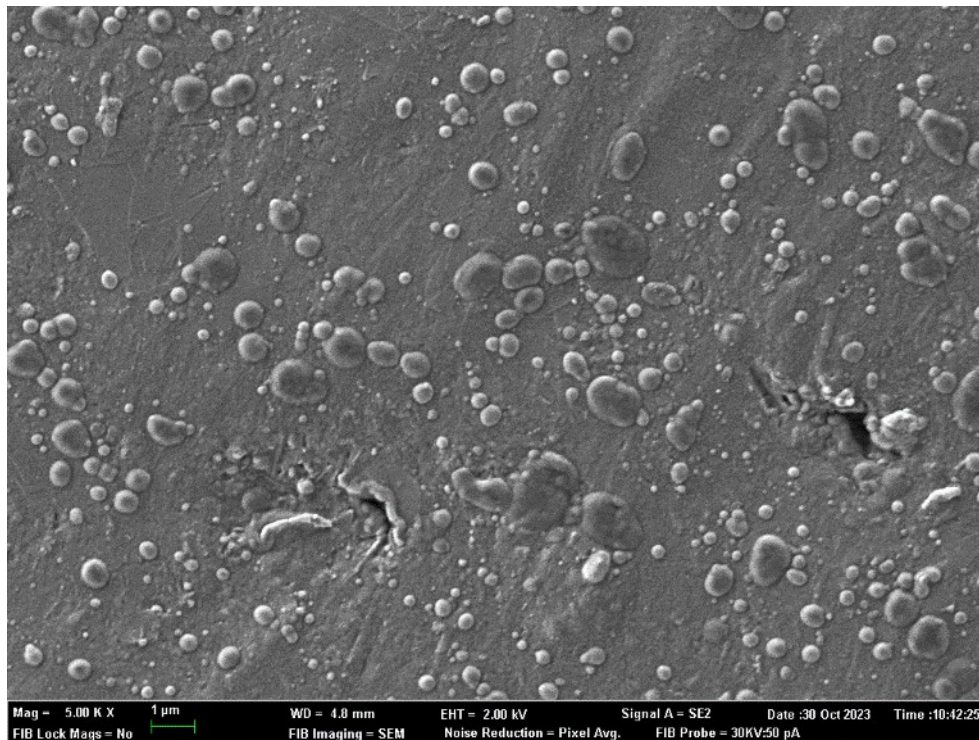


Figura 39. Superficie de una mezcla de ABS/TPE/grafito a 5000 aumentos.

Como se ha comentado a lo largo del documento el principal objetivo es conseguir una superficie conductora que permita metalizar la superficie. A pesar de conseguir incrementar considerablemente la presencia de polipirrol y grafito en las mezclas de ABS/TPE, hasta valores de un 30%, las mediciones realizadas de la conductividad superficial son nulas. Incluso variando el voltaje de medición de 10 a 90V.

Esta variación de la superficie queda además reflejada en la variación de los valores que hacen referencia al ángulo de contacto y la rugosidad que presenta la muestra.

En el caso del ángulo de contacto, los valores permanecen prácticamente inestables hasta alcanzar el 10% de grafito, siendo los cambios más notables entre el 10 y el 20 % de grafito. A partir del 20% los valores siguen incrementándose, pero esta vez de una forma más suavizada (Figura 40).

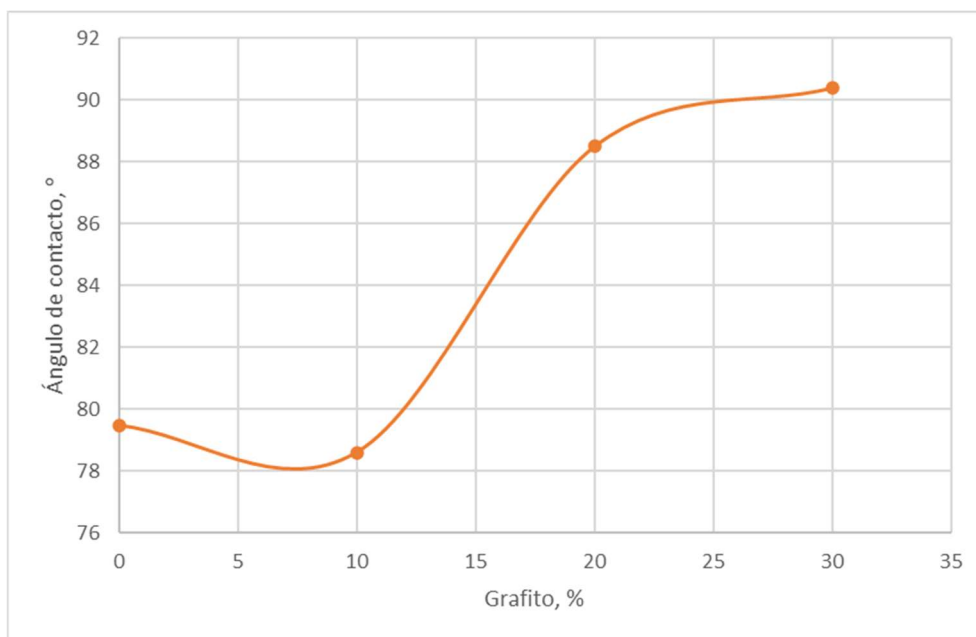


Figura 40. Evolució del àngulo de contacte de ABS70/TPE30 amb la incorporació de grafito.

Per un altre costat, l'anàlisi dels valors de rugositat mostra un creixement des dels primers percentatges de grafito incorporat, sent a partir del 20% quan els valors se disparan a valors de rugositat considerablement superiors respecte a la mostra sense grafito (Figura 41).

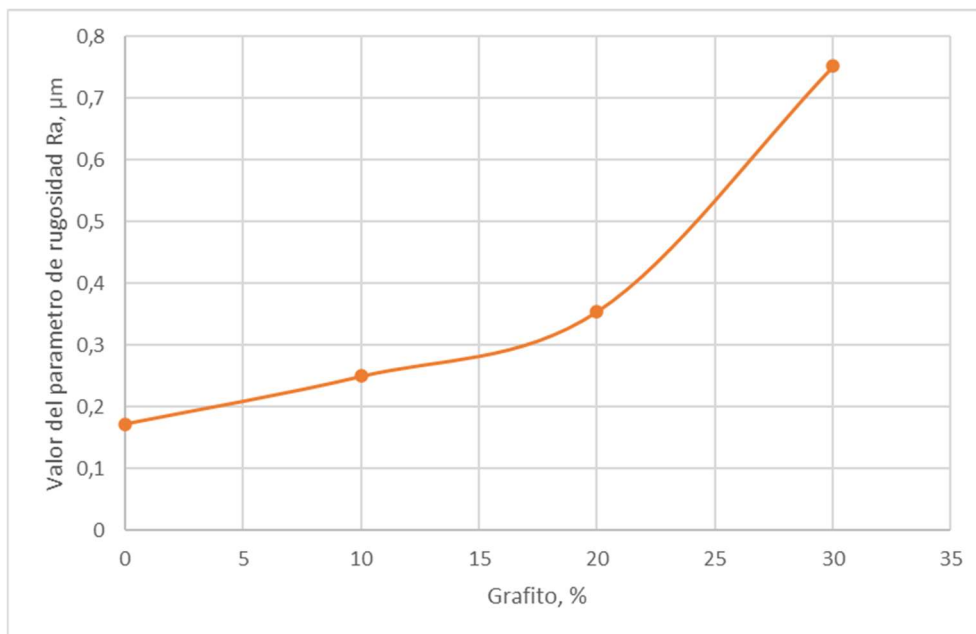


Figura 41. Evolució de la rugositat superficial del ABS/TPE amb la incorporació de grafito.

Aquests resultats indiquen variacions a nivell de superfície degut a la incorporació de grafito en la mescla de ABS/TPE.

3.2.4 Ataque superficial de mezclas binaria ABS/grafito y ternarias de ABS/SEBS/grafito.

Dados los resultados obtenidos, y viendo la enorme dificultad para obtener una superficie conductora mediante la incorporación de polipirrol e incluso mediante la adición de grafito en la matriz de ABS con elementos compatibilizadores (TPE), se ha optado por realizar una modificación de la superficie de las muestras que presentan grafito, dado que su comportamiento mecánico de forma genérica es ligeramente superior a los datos que ofrecen las mezclas en presencia de polipirrol.

Para llevar a cabo la modificación superficial de las muestras con grafito se ha procedido a su inmersión en peróxido de hidrógeno durante 12, 24 y 48 horas. En primer lugar, se ha tratado la superficie de las muestras que presentan ABS/grafito y posteriormente las que presentan ABS/TPE/grafito.

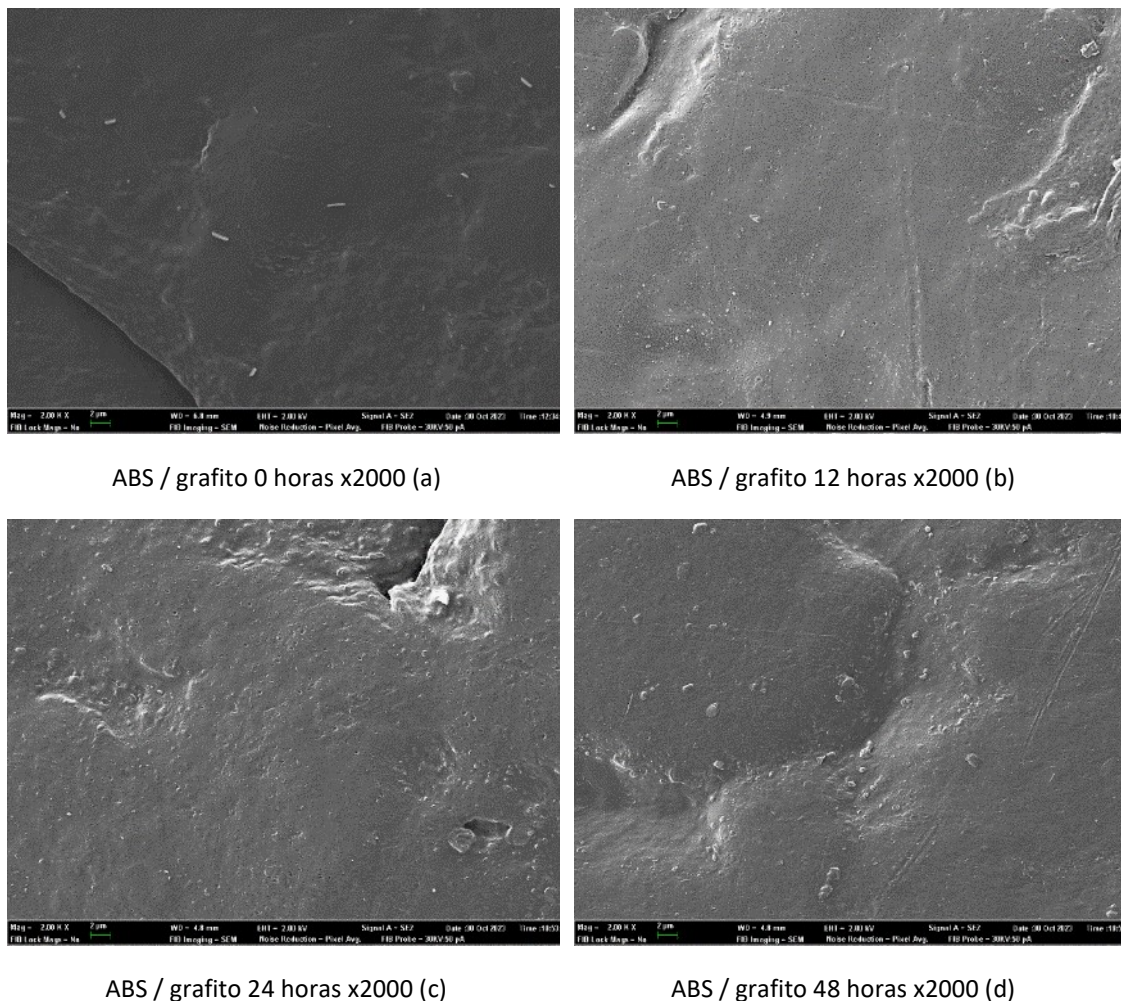


Figura 42. Superficie de una mezcla de ABS 15%Grafito a 2000 aumentos con tiempos de inmersión en peróxido de hidrogeno de 0(a), 12(b), 24(c) y 48(d) horas.

El análisis de las superficies de las diversas muestras de ABS con un 15 % de grafito sometidas a diferentes tiempos de inmersión en peróxido de hidrógeno no muestran diferencias significativas cuando la imagen corresponde a 2000 aumentos (Figura 42).

En cambio, cuando la imagen obtenida corresponde a 5000 aumentos es posible observar diferencias entre las muestras con diferentes tiempos de inmersión en peróxido de hidrógeno. Las muestras con tiempos de inmersión de 12 y 24 horas muestran pequeñas cavidades de morfología irregular distribuidas aleatoriamente por toda la superficie. En cambio, las muestras que han sido sometidas a una exposición larga al peróxido de hidrógeno no muestran dichas cavidades. Este resultado hace pensar que tiempos excesivos pueden ser no beneficiosos para la generación de microcavidades en la superficie por la posible oxidación del grafito presente en las mezclas (Figura 43).

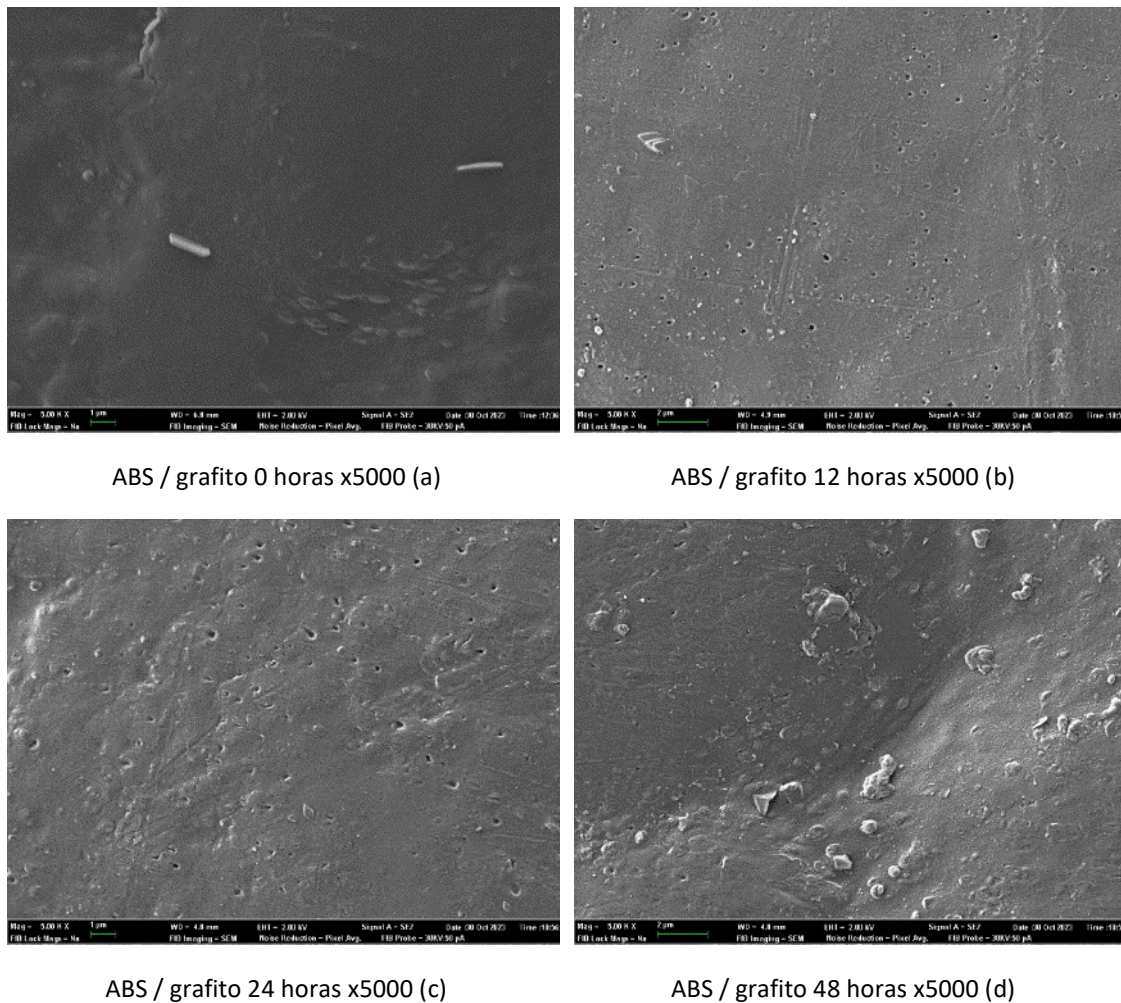


Figura 43. Superficie de una mezcla de ABS 15%Grafito a 5000 aumentos con tiempos de inmersión en peróxido de hidrogeno de 0(a), 12(b), 24(c) y 48(d) horas.

El análisis mediante la variación del ángulo de contacto y la rugosidad mediante la variación del valor de Ra, no muestran variaciones importantes. Sólo se aprecia un ligero descenso de los valores del ángulo de contacto, mientras la rugosidad permanece en valores prácticamente constantes (Figura 44).

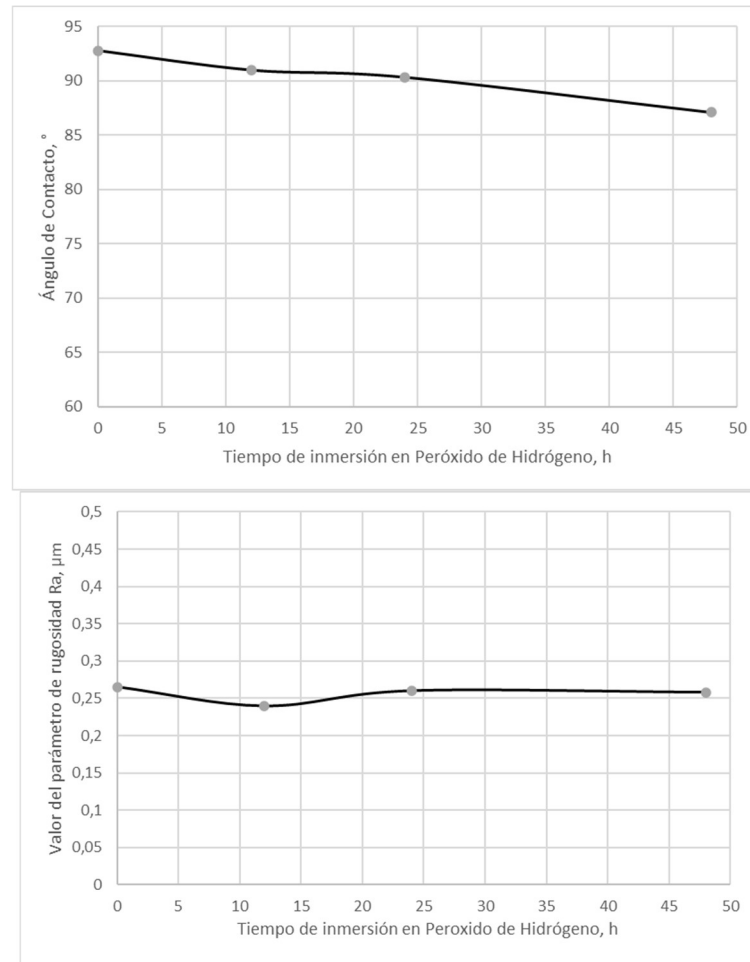
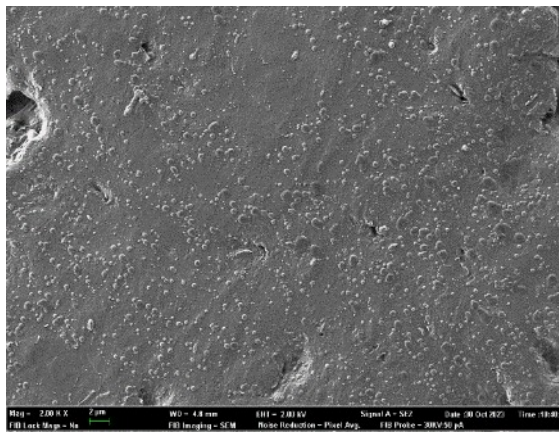
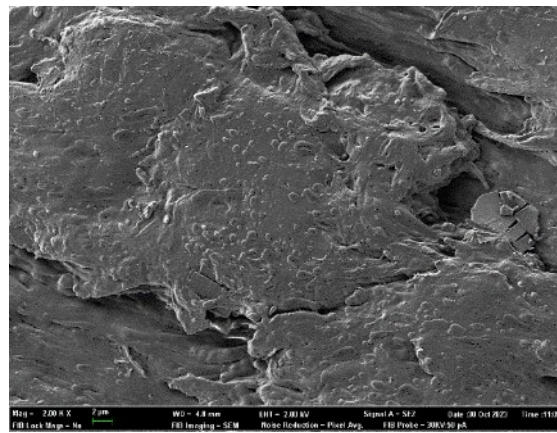


Figura 44. Evolución del ángulo de contacto (izq) y la rugosidad (der) de las muestras de ABS con 15% de grafito sometidas a distintos tiempos de inmersión en H₂O₂.

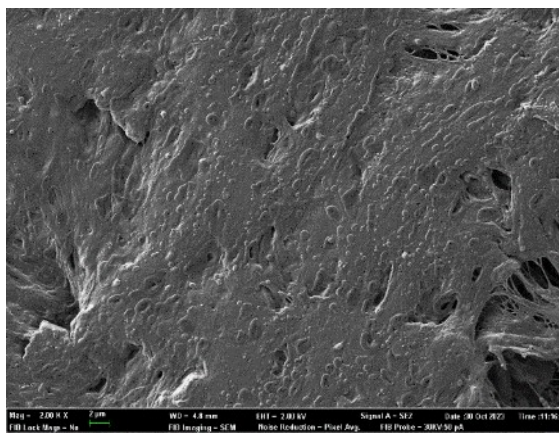
Por otro lado, la presencia de TPE en el otro conjunto de muestras revela diferencias significativas en función del tiempo de exposición a los efectos del peróxido de hidrógeno. Si la muestra no sometida al peróxido de hidrógeno muestra gran cantidad de microesferas sobre la superficie, estas morfologías van perdiendo su esfericidad a medida que el tiempo de exposición al peróxido de hidrógeno es mayor llegando incluso a no poder observar dichas microesferas cuando el tiempo de exposición es de 48 horas (Figura 45).



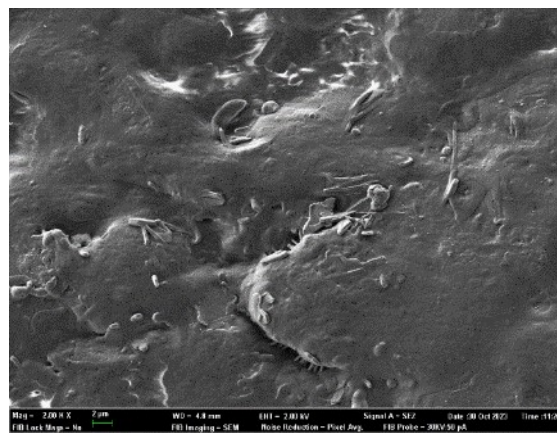
ABS/TPE/Grafito 0 horas x2000 (a)



ABS/ TPE /Grafito 12 horas x2000 (b)



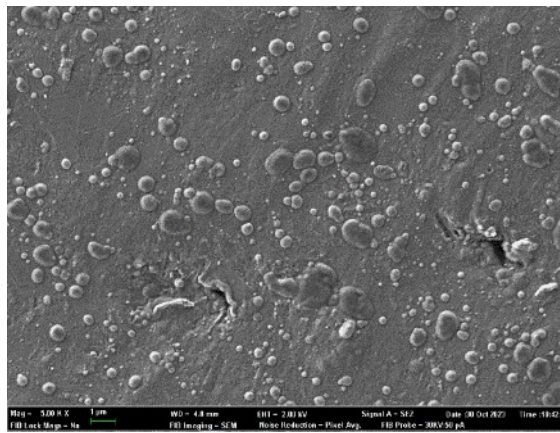
ABS/ TPE /Grafito 24 horas x2000 (c)



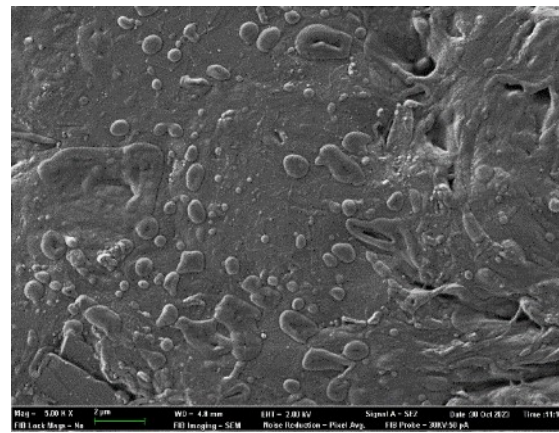
ABS/ TPE /Grafito 48 horas x2000 (d)

Figura 45. Superficie de una mezcla de ABS/TPE/Grafito a 2000 aumentos con tiempos de inmersión en peróxido de hidrogeno de 0(a), 12(b), 24(c) y 48(d) horas.

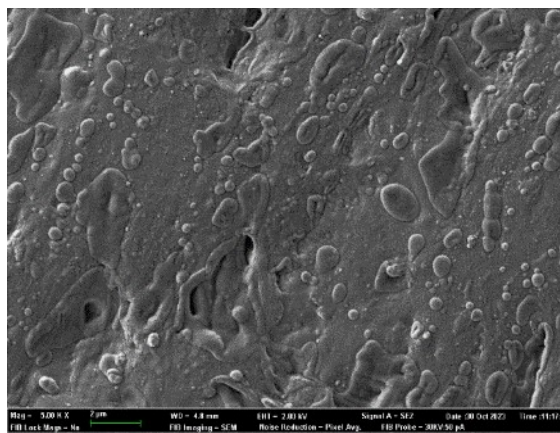
El estudio de la superficie a mayores aumentos (x5000) permite observar lo que en las imágenes anteriores se intuía, a medida que el tiempo de exposición al peróxido de hidrógeno aumenta existe cierta tendencia a que las microesferas de TPE pierdan su morfología inicial, apareciendo nuevas morfologías más ovaladas incluso conectadas entre sí. Llegando incluso a desaparecer cuando los tiempos alcanzan las 24 horas de inmersión. En este último caso, pueden incluso observarse láminas de grafito a nivel de superficie (Figura 46).



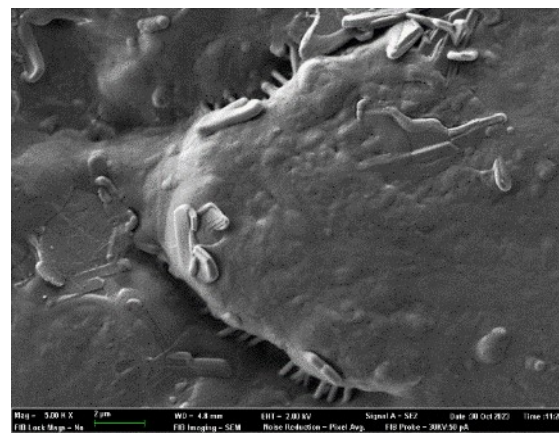
ABS/TPE/Grafito 0 horas x5000 (a)



ABS/ TPE /Grafito 12 horas x5000 (b)



ABS/ TPE /Grafito 24 horas x5000 (c)



ABS/ TPE /Grafito 48 horas x5000 (d)

Figura 46. Superficie de una mezcla de ABS/TPE/Grafito a 5000 aumentos con tiempos de inmersión en peróxido de hidrogeno de 0(a), 12(b), 24(c) y 48(d) horas.

En cuanto a los valores del ángulo de contacto y la rugosidad, el ángulo de contacto sufre un descenso del valor transcurridas las 12 horas de inmersión, para mantenerse constante en tiempos de inmersión más elevados. La afección de la superficie por peróxido es rápida y en tan sólo doce horas pueden observarse cambios de superficie haciendo unos de la goniometría. Por otro lado, la rugosidad no presenta variaciones hasta que la muestra no ha estado sometida a 24 horas al peróxido (Figura 47).

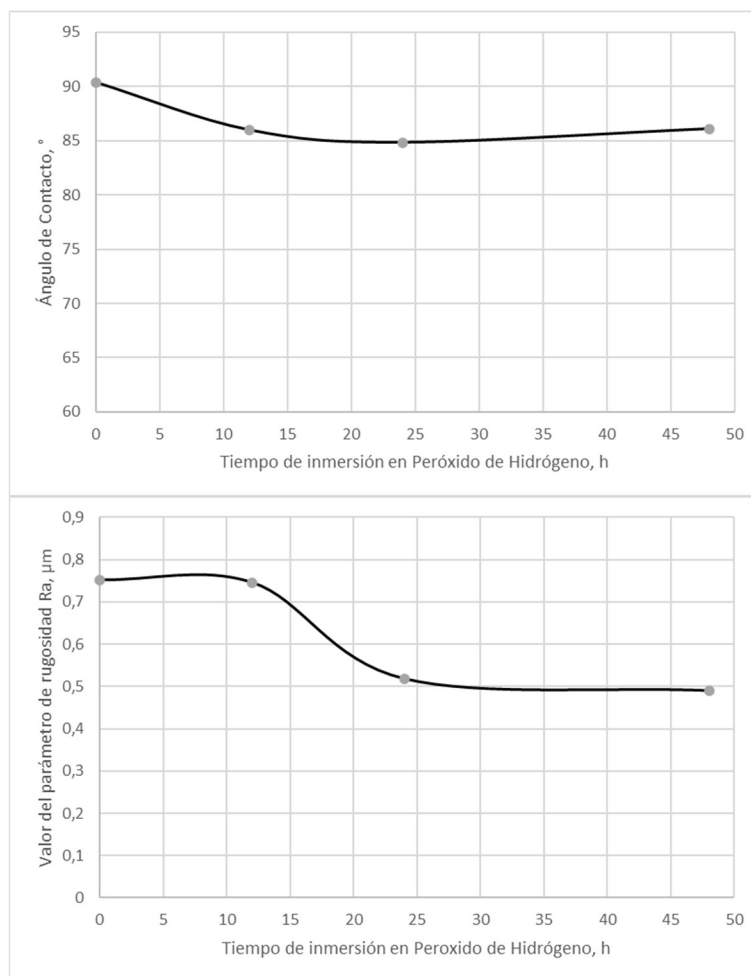


Figura 47. Evolución del ángulo de contacto (izq) y la rugosidad (der) muestras de ABS/ TPE con 30% de grafito sometidas a distintos tiempos de inmersión en H_2O_2 .

3.3 PT3. Ensayos experimentales de las nuevas soluciones tecnológicas en planta piloto

Alcanzado este punto y tras analizar los resultados obtenidos en las diversas fases del proyecto, es fundamental la realización de pruebas a nivel industrial de las muestras con mayor posibilidad de éxito. Para tal fin se ha procedido a la inyección de diversas mezclas para la formación de láminas con unas dimensiones de 100 mm de largo, 60 mm de ancho y 2 mm de espesor (Figura 48).



Figura 48. Imagen de la placa de ABS utilizada para el proceso de metalización.

Las muestras elegidas para la realización de pruebas de metalización son las mismas que se han utilizado en el presente estudio. En el caso del uso del polipirrol, la muestra permite la deposición de cromo, aunque con una baja calidad. En la Figura 49 se pueden observar zonas donde el proceso de deposición no se ha realizado por completo ya que se observa con facilidad el sustrato inicial de la mezcla de ABS y polipirrol. Además, y finalizado el proceso de metalización, se procede a la realización de la prueba de adhesión la cual demuestra la falta de adhesión total de la capa metálica.



Figura 49. Imagen de la placa ABS/Ppy metalizada.

Del mismo modo que en el caso anterior, se ha procedido a la metalización de la muestra de ABS mezclada con grafito. El análisis de la imagen permite observar la deposición metálica de la muestra, siendo en este caso de mayor calidad que en el caso del uso de polipirrol, ya que la capa generada cubre totalmente la pieza. Aunque tras la realización de la prueba de adherencia, la capa se desprende con facilidad del sustrato (Figura 50).



Figura 50. Imagen de la placa ABS - grafito metalizada.

Tras estas dos primeras pruebas de metalización y comparando los resultados obtenidos se puede concluir que la muestra de grafito presenta mejor calidad de capa depositada que las muestras en presencia de polipirrol. En cuanto a la adherencia de la capa metálica, en ambos casos la adherencia no es satisfactoria, siendo ligeramente mejor la muestra de ABS con grafito.

La incorporación de TPE a la matriz de ABS ha permitido incrementar el porcentaje de grafito y así de este modo se han realizado las pruebas de metalización en muestras con diferentes porcentajes de TPE (bajo, medio y alto).



Figura 51. Imagen de la placa metalizada de ABS aditivada con diferentes porcentajes de TPE.

La Figura 51 muestra el resultado de la metalización en función del contenido de TPE, todas muestran un resultado muy semejante, la capa metalizada carece de adherencia tras la prueba de adherencia mediante el corte en cruz. Si bien, la muestra con alto contenido de TPE parece mostrar signos de mejoría en la adhesión de la capa metálica.

Dados estos resultados, se ha decidido realizar un ataque de la superficie de las muestras anteriores con tres compuestos, acetato de etilo, peróxido de hidrógeno y ácido acético.

El resultado obtenido es variable, en el caso del acetato de etilo, parece ser demasiado agresivo sobre la superficie ya que en algunos casos (con altos contenidos de TPE) la muestra presenta cambios dimensionales importantes con pérdida parcial de material en los bordes. Hecho que provoca el descarte de este disolvente como medio para tratar la superficie (Figura 52).



Figura 52. Imagen de diferentes placas metalizadas de ABS/TPE atacadas con acetato de etilo.

A pesar de este fenómeno, la capa metálica se deposita y se aprecia una mejoría en la adhesión de la capa metálica al sustrato de ABS.



Figura 53. Imagen de diferentes placas metalizadas de ABS/TPE atacadas con peróxido de hidrógeno.

En segundo lugar, se ha realizado el mismo procedimiento de ataque superficial usando peróxido de hidrógeno. En este caso, la muestra con bajo contenido de TPE sí que permite su metalización, aunque la capa depositada se desprende sin necesidad de la realización de la prueba de adherencia. En cambio, para contenidos medios y altos de TPE la deposición de la capa metálica se produce sin problemas, si bien es cierto que la capa aparece con un aspecto más satinado. Por contra, y si se hace referencia a la adhesión de dicha capa metálica, ésta no mejora, no se ha requerido de la realización de la prueba de adherencia en estos dos casos debido fundamentalmente a que en ambas pruebas la capa metalizada aparece formando una piel metálica sobre la placa de ABS/TPE inicial (Figura 53).

Como prueba final de ataque de superficie, se ha utilizado el ácido acético sobre las mismas muestras anteriores. De nuevo se aprecia una metalización de las tres composiciones, aunque la capa metalizada continúa mostrando falta de adhesión al sustrato de ABS/TPE (Figura 54).



Figura 54. Imagen de diferentes placas metalizadas de ABS/TPE atacadas con ácido acético.

Como conclusión de esta última fase la aplicación de tratamientos superficiales mejora ligeramente la calidad de la capa depositada, aunque no lo suficiente como para utilizar este método a nivel industrial debido a la falta de adhesión de la capa metálica al sustrato de ABS. Si bien es cierto que las muestras atacadas con ácido acético parecen mostrar mejores resultados a nivel visual.

- 4 Grado de cumplimiento de los objetivos/tareas/hitos previstos en el plan de trabajo. Respecto de los Entregables comprometidos en la Memoria de solicitud, adjuntar los mismos como Anexos a esta Memoria o en caso de que se encuentren incluidos en la redacción de la misma, indicar las páginas en las que se encuentren recogidos. Medios empleados. Justificación de las desviaciones acaecidas en el proyecto respecto al aprobado, si procede.

El presente apartado, refleja el grado de alcance de las diferentes tareas planteadas en el desarrollo del proyecto desde su inicio hasta la finalización del proyecto. A lo largo de este periodo se ha trabajado en cuatro paquetes de trabajo:

Paquete de trabajo 1 (PT1). Estudio del estado del arte sobre las tecnologías del proceso de mordentado

En lo que respecta al paquete de trabajo 1, éste se ha cumplido en su totalidad y el resultado del cual ha permitido ejecutar la primera etapa de la tarea 2.1 del paquete de trabajo 2.

Paquete de trabajo 2 (PT2). Diseño industrial de las nuevas soluciones tecnológicas a investigar

El paquete de trabajo 2 contiene la tarea 2.1 que trata de la Investigación de nuevas formulaciones ABS y modificadores de la conductividad superficial la cual se ha ejecutado de



forma completa. A continuación, se describe con más detalle el alcance en las diversas etapas existentes en esta tarea.

- a. Estudio y selección de diversos monómeros y polímeros conductores modificadores de la conductividad superficial de la pieza. Etapa ejecutada en su totalidad, en la cual y tras el análisis del estado del arte sobre los diferentes polímeros y partículas conductores se han seleccionado un total de 8 materiales para la fase experimental. De manera detallada, se han seleccionado un total de 3 ABS vírgenes, 2 ABS procedentes del proceso de recuperación de diversa naturaleza y dos partículas conductoras: un polímero conductor (polipirrol) y una partícula con características de conductividad como es el grafito.
- b. Diseño de las nuevas formulaciones a partir de ABS (virgen y reciclado) y de los plásticos y cargas conductoras seleccionados, estudiando la utilización de diversas composiciones. A lo largo de esta etapa se han diseñado las diferentes formulaciones para su posterior estudio y análisis. Tras la caracterización de las materias primas elegidas y reflejadas en el punto anterior, se ha realizado una primera fase de elección entre los ABS, seleccionando finalmente una ABS virgen y un ABS recuperado, concretamente el ABS Novodur y el ABS recuperado de las alarmas. Dicha selección ha estado basada por el conjunto de propiedades mecánicas que presentan ambos ABS. Tras la selección de ambas matrices y según la consulta de la bibliografía se han realizado mezclas de ABS, tanto virgen como recuperado con contenidos de polipirrol de un 5% y un 10% en volumen. Etapa con un grado de alcance del 50%, queda pendiente la realización de mezclas de ABS con grafito.
- c. Desarrollo de las nuevas formulaciones de ABS y polímeros conductores a partir de la tecnología de extrusión, ajustando y configurando las condiciones del proceso. El éxito de una mezcla de polímeros o un polímero con carga radica básicamente en el correcto mezclado de ambos compuestos. Para la realización de esta fase se ha hecho uso de una extrusora de doble husillo en la que se han tenido que ajustar los parámetros de extrusión básicos como la temperatura de extrusión y la velocidad de giro de los husillos. Posteriormente, ha sido necesario la inyección del material obtenido con el fin de ejecutar etapas posteriores, tales como la caracterización mecánica. En cuanto a su grado de alcance se puede decir que esta etapa está al 100% ya que han quedado definidas las condiciones de mezclado del ABS con otros polímeros, aunque en función de la cantidad y del tipo pueden requerirse pequeños ajustes en las condiciones de proceso.



- d. Ensayos de caracterización mecánica de las formulaciones de ABS desarrolladas (resistencia e impacto) en diferentes condiciones de temperatura. Fase ejecutada por completo, la incorporación de ABS recuperado ha requerido de estudios previos para analizar la viabilidad de introducir total o parcialmente ABS en la generación de mezclas con polipirrol. En este sentido se han llevado a cabo estudios de variación de propiedades mecánicas en función de los ciclos de procesado, los resultados han permitido concluir que es viable el uso de ABS recuperado siempre y cuando no haya sufrido ciclos térmicos a alta temperatura.
- e. Ensayos de caracterización de parámetros de estabilización y estructurales de interés por medio de la aplicación de técnicas de análisis térmico. La técnica ha permitido conocer el proceso de degradación por efecto de la temperatura que puede llegar a producirse en el ABS consecuencia de la aplicación de temperaturas altas o bajas de proceso, además de la influencia de los ciclos de proceso en la estabilidad térmica de estos, se ha podido concluir la importancia de evitar temperaturas extremas de proceso para evitar acelerar el proceso de entrecruzamiento de la fase butadiénica.
- f. Desarrollo de nuevas formulaciones con aditivos compatibilizantes y estabilizantes, estudiando el efecto que producirán sobre las propiedades del material. La adición de TPE ha permitido incrementar el porcentaje de polipirrol y grafito que inicialmente era capaz de asumir el ABS por sí sólo, aunque la posterior caracterización mecánica revela unas propiedades que quedan muy alejadas de las que ofrece el ABS inicialmente.
- g. Desarrollo de estudios de caracterización estructural, térmico, eléctrico y mecánico de las nuevas formulaciones desarrolladas. En fase de desarrollo, se han obtenido resultados completos de la caracterización mecánica (tensión de rotura, alargamiento a la rotura, energía de impacto y dureza de las diversas muestras, tanto del ABS virgen con polipirrol como del ABS recuperado con polipirrol. En cuanto a nivel estructural, las muestras han sido analizadas mediante Infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) mediante el módulo que permite analizar la reflectancia total atenuada (ATR). En cuanto a la caracterización eléctrica de las diversas muestras, la aplicación del método de cuatro puntas no refleja ningún grado de conductividad superficial.
- h. Desarrollo de estudios de caracterización del estado superficial de las nuevas piezas. Se ha analizado los cambios en la superficie de las muestras mediante dos técnicas, en primer lugar, mediante la medición de la rugosidad y, en segundo lugar, mediante la determinación



de la humectabilidad mediante la medición del ángulo de contacto. Estos estudios se han realizado en un primer instante sobre las muestras de ABS virgen y recuperado con diversos porcentajes de polipirrol, posteriormente se ha aplicado la misma metodología sobre las mismas muestras tratadas superficialmente con plasma atmosférico. En la fase final, ambas técnicas han servido como método de análisis para conocer los cambios que se iban produciendo por efecto de la incorporación de TPE en las mezclas. La microscopía electrónica de barrido ha sido crucial para la observación de fenómenos que otras técnicas no permiten visualizar.

- i. Estudio del efecto de los aditivos en la resistividad superficial de las piezas, por medio de dos electrodos paralelos que entran en contacto con el material. La aplicación de la técnica de medición de conductividad mediante cuatro puntas ha revelado que la incorporación de polipirrol y grafito no incrementa la conductividad superficial del ABS, incluso cuando el porcentaje de polipirrol y grafito se ha incrementado por la incorporación de agentes compatibilizadores (TPE) los resultados de conductividad son nulos.

Paquete de trabajo 3 (PT3). Ensayos experimentales de las nuevas soluciones tecnológicas en planta piloto.

El paquete de trabajo 3 tiene como objetivo escalar y adecuar las nuevas tecnologías diseñadas en el paquete de trabajo 2 a nivel de planta piloto, con objeto de poder desarrollar las pruebas de funcionamiento que verifiquen su funcionamiento en condiciones industriales. En esta fase, se han preparado una selección de mezclas que presentaban las mejores características para ser metalizadas. Esta preparación ha consistido en la extrusión de materiales para su posterior inyección y así obtener las piezas en formato placa para su incorporación en el proceso mediante el uso de la planta piloto. Las diversas muestras seleccionadas han sido sometidas al proceso de metalización convencional eliminando la etapa crítica de mordentado para posteriormente verificar la adhesión de la capa metálica al sustrato de ABS modificado. En todas las muestras se ha conseguido capa metálica en la superficie con diversos niveles de calidad. En cuanto a la durabilidad y resistencia de la capa metálica depositada, es todos los casos no se consiguen resultados satisfactorios; si bien es cierto que la capa metálica no se desprende por igual en todas las muestras analizadas.



Paquete de trabajo 4 (PT4). Conclusiones generales

Por último, el paquete de trabajo 4 ha consistido en el estudio y la definición de las conclusiones finales mediante la redacción de los informes correspondientes a cada una de las tareas y subtareas realizadas a lo largo de todo el proyecto.

En lo que respecta a los entregables, estos aparecen incluidos en la memoria. El entregable E2.1 (Conclusiones del diseño del mordentado con modificadores de la conductividad) el cual corresponde con el paquete de trabajo 2 Diseño Industrial de Nuevas Soluciones Tecnológicas se inicia en la página 22 del presente documento y finaliza en la página 60. Por último, el segundo entregable programado en la ejecución del proyecto (E3.1. Conclusiones y resultados de los ensayos con el mordentado por superficies conductoras) y que corresponde con el paquete de trabajo número tres (Ensayos experimentales de las nuevas soluciones tecnológicas en planta piloto) se inicia en la página 60 y finaliza en la página 65.

4.1.1 Medios empleados

En lo referente a los medios empleados estos han sido varios a lo largo de todo el proyecto para la ejecución de los diversos paquetes de trabajo y alcanzar los objetivos planteados inicialmente. A continuación, se describen cada uno de estos medios:

- a. Máquina Universal de Ensayos: La caracterización mecánica mediante esfuerzos axiales es de elevada importancia en el estudio de los materiales con el fin de conocer las características mecánicas de resistencia frente a esfuerzos, así como las deformaciones que se producen en el material consecuencia de dichos esfuerzos. Estas características son de elevada importancia en el uso y aplicación de los materiales en piezas industriales. Para conseguir dichas propiedades se ha utilizado una máquina universal de Ensayos con una capacidad máxima de carga de 50kN y con dos células de carga (5kN y 50kN), dadas las propiedades del material utilizado en el presente proyecto, la célula utilizada ha sido la de 5kN.
- b. Péndulo de Impacto Charpy: Al igual que en el caso anterior, en ciertas ocasiones las piezas pueden estar sometidas a impacto bien sea fortuito o por que la pieza en sí está continuamente sometida a impactos. Para el presente estudio se ha utilizado un péndulo Charpy con dos escalas de trabajo (1J y 6J) hecho que permite abarcar prácticamente cualquier material polimérico.



- c. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC): la caracterización térmica mediante la calorimetría diferencial de barrido aporta información relevante de variaciones que se producen en el material polimérico consecuencia de ciclos térmicos, presencia de aditivos y/o otros polímeros. El uso de la técnica en este caso ha sido de especial relevancia para observar la escasa variación de propiedades térmicas que sufre el ABS consecuencia de los ciclos térmicos que pueda sufrir, hecho que ha permitido la posibilidad de uso de material reciclado o recuperado en el proceso objeto del proyecto.
- d. Espectrofotometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR): La espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una de las herramientas que facilita la identificación y análisis de la estructura molecular de diversas sustancias. Además, el uso del accesorio de reflexión total atenuada (ATR) permite el análisis de muestras en diversos estados, tales como sólido, líquido e incluso en estado de gel. Este hecho permite la realización de análisis de forma rápida y sencilla. En este caso, su uso ha permitido la localización de polipirrol en la superficie del ABS.
- e. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM): La microscopía electrónica de barrido permite obtener imágenes de la topografía de la superficie con una calidad excepcional, hecho que permite analizar de forma detallada estructuras complejas presentes en la zona de estudio. La aplicación de la técnica sobre las diferentes mezclas preparadas ha sido fundamental para la observación de ciertos fenómenos que han permitido obtener conclusiones relevantes del proyecto, tales como distribución de partículas en la superficie, presencia de cavidades en la superficie consecuencia de la incorporación de agentes compatibilizadores entre el ABS y el grafito y el polipirrol.
- f. Lupa de Observación Macroscópica: La obtención de imágenes macroscópicas mediante el uso de la lupa ha sido fundamental para la conocer la distribución de las partículas conductoras en la matriz de ABS.
- g. Rugosímetro: El rugosímetro permite obtener de forma sencilla y fácil la rugosidad presente en una superficie. En el presente proyecto el uso de la técnica ha sido fundamental para cuantificar las variaciones en el valor de la rugosidad aritmética (Ra) producida en la superficie consecuencia de la incorporación de polipirrol y grafito, así como en las mezclas preparadas en presencia de agentes compatibilizadores (TPE)



- h. Goniómetro para la Medición del Ángulo de Contacto: El ángulo de contacto es un valor indicativo de como interactúa un líquido con una superficie, cualquier alteración del valor del ángulo de contacto implica variaciones en la superficie. El uso de la técnica ha permitido evaluar la superficie generada consecuencia de la adición de polipirrol y grafito, así como de las mezclas en presencia de TPE. Son diversos los factores que pueden influir en el resultado final, la relación entre el líquido y el sustrato analizado, las propias características del líquido utilizado durante en análisis, y la propia naturaleza y morfología que presente la muestra. Así pues, en función del valor final obtenido la superficie puede ser clasificada en superhidrófilas, hidrófilas, hidrófobas y superhidrófobas. Para el presente proyecto el uso de la técnica ha permitido apreciar cambios en los valores en función del tipo y cantidad de partícula incorporada.
- i. Equipo de Tratamiento con Plasma Atmosférico: Se trata de una técnica que permite modificar la superficie mediante la ionización de gases a presión atmosférica la cual crea a nivel de superficie una mezcla de electrones, iones y radicales libres capaces de interactuar con la superficie y posibilitando la modificación de esta.
- j. Extrusora de Doble Husillo Co-Rotante: Las propiedades finales de una mezcla de material polimérico radican en una correcta mezcla de los componentes que la forman, en este sentido es fundamental el uso de una extrusora de doble husillo la cual asegura el correcto mezclado del ABS con las partículas conductoras.
- k. Inyectora de Husillo de 10 Tn: La caracterización mecánica requiere de morfologías específicas que requieren del uso del proceso de transformación por inyección. Por otro lado, las pruebas finales en planta piloto han requerido de la inyección de muestras en formato placa para comprobar la efectividad de la deposición metálica en las diferentes mezclas generadas y estudiadas a lo largo del proyecto.
- l. Balanza de Precisión: la correcta realización de mezclas requiere de la realización de pesaje de porciones de elevada precisión sobre todo cuando se hacen uso de pequeñas cantidades de muestra.
- m. Equipo de Medición de Conductividad Eléctrica mediante el Método de Cuatro Puntas: El uso de esta técnica permite obtener la conductividad/resistividad de un material de forma precisa, es especialmente de interés en materiales que presentan baja resistencia al eliminar el efecto que produce las resistencias de contacto y las propias de los cables de



medición. Conocida como método Kelvin, las puntas exteriores aplican una corriente mientras las puntas interiores registran un diferencial de potencial y de este modo registrar los valores de conductividad/resistividad del material analizado.

- 5 Descripción detallada de cada uno de los conceptos cargados en la aplicación de justificación, con referencia a su naturaleza y objeto, motivo y necesidad de imputación y vinculación con el proyecto, así como sus posibles desviaciones económicas respecto a lo presupuestado inicialmente. En el caso de incluir equipos inventariables o adquisición de pequeño equipamiento científico, se deberán adjuntar fotos de los mismos.

La ejecución y puesta en marcha del proyecto ha supuesto la realización de una serie de gastos económicos los cuales quedan reflejados en la Tabla 10, en la cual queda reflejado el presupuesto inicial. El gasto ejecutado y la desviación producida en cada una de las partidas presupuestadas para la totalidad del proyecto aparecen reflejados en la tabla 11 y 12 respectivamente.



Tabla 10. Relación de gastos presupuestados para la ejecución del proyecto.

Concepto	Ejercicios			TOTAL
	2022	2023	2024	
Personal propio	9.739,60 €	34.485,91 €	41.471,58 €	85.697,09 €
Contratos de I+D+i con centros tecnológicos o de investigación				
Servicios externos de consultoría y asistencia técnica				
Adquisición de conocimientos técnicos y patentes obtenidos por licencia				
Registro de derechos de propiedad industrial e intelectual				
Material inventariable en la medida y durante el período en que se utilice para el proyecto (amortización)				
Material fungible y suministros similares	3.000,00 €	3.750,00 €	5.250,00 €	12.000,00 €
Informe de auditoría	1.200,00 €	1.200,00 €	1.200,00 €	3.600,00 €
Costes indirectos (sólo para organismos investigación)	1.460,94 €	5.172,89 €	6.220,74 €	12.854,57 €
				114.151,6
TOTA GASTOS PRESUPUESTADOS, €	15.400,54	44.608,80	54.142,32	6



Tabla 11. Relación de gastos ejecutados durante la realización del proyecto.

Concepto	Ejercicios			TOTAL, €
	2022	2023	2024	
Personal propio	8.924,14 €	41.291,25 €	48.593,58 €	100.231,26
Contratos de I+D+i con centros tecnológicos o de investigación				
Servicios externos de consultoría y asistencia técnica				
Adquisición de conocimientos técnicos y patentes obtenidos por licencia				
Registro de derechos de propiedad industrial e intelectual				
Material inventariable en la medida y durante el período en que se utilice para el proyecto (amortización)				
Material fungible y suministros similares	2.931,84 €	3.712,21 €	3.139,22 €	9.783,27
Informe de auditoría	293,74 €		250,00 €	596,24
Costes indirectos (sólo para organismos investigación)	1.460,94 €	5.172,89 €	6.220,74 €	12.854,57
TOTAL GASTOS EJECUTADOS, €	13.610,66	50.176,35	58.203,54	121.990,55



Tabla 12. Desviación producida en la ejecución del proyecto en las diversas partidas presupuestarias.

Concepto	Desviación por ejercicio		
	2022	2023	2024
Personal propio	-815,46 €	+6.805,34 €	+7.122,39 €
Contratos de I+D+i con centros tecnológicos o de investigación			
Servicios externos de consultoría y asistencia técnica			
Adquisición de conocimientos técnicos y patentes obtenidos por licencia			
Registro de derechos de propiedad industrial e intelectual			
Material inventariable en la medida y durante el período en que se utilice para el proyecto (amortización)			
Material fungible y suministros similares	-68,16 €	-37,79 €	-2.110,78 €
Informe de auditoría	-906,26 €	-1.200 €	-950,00 €
Costes indirectos (sólo para organismos investigación)			
TOTAL DESVIACIONES, €	-1.789,88	+5.567,55	+4.061,22

Para entender mejor las desviaciones producidas, estas serán justificadas por cada concepto plasmado en el proyecto.

En cuanto al gasto por personal propio, se ha producido un exceso de 173,5 horas. La baja de uno de los miembros del grupo de investigación ha requerido de una reasignación de tareas. Esta nueva distribución ha afectado al tiempo de ejecución y de ahí que se haya producido esta ligera desviación respecto las horas iniciales presupuestadas. (Tabla 13 y Tabla 14).



Tabla 13. Relación de horas presupuestadas a cada miembro del equipo de investigación durante el proyecto.

Nombre	Titulación	Horas Presupuestadas		
		2022	2023	2024
Francisco Parres García	Dr Ingeniero	60	176	200
María Dolores Samper Madrigal	Dr Ingeniero	50	165	186
Juan López Martínez	Dr CC. Químicas	30	176	200
José Enrique Crespo Amorós	Dr Ingeniero	30	176	200
Emilio Rayón Encinas	Dr Ingeniero	30	165	200
Miguel Ferri Azor	Dr Ingeniero	55	40	90
		255	898	1.076

Tabla 14. Relación de horas imputadas a cada miembro del equipo de investigación durante el proyecto.

Nombre	Titulación	Horas Imputadas		
		2022	2023	2024
Francisco Parres García	Dr Ingeniero	68	228,5	312,5
María Dolores Samper Madrigal	Dr Ingeniero	50	170	231,5
Juan López Martínez	Dr CC. Químicas	39,5	191,5	198
José Enrique Crespo Amorós	Dr Ingeniero	40	187	266,5
Emilio Rayón Encinas	Dr Ingeniero	30	175	215
Miguel Ferri Azor	Dr Ingeniero	-	-	-
		227,5	952,0	1.223,5

A continuación, se desglosa cada uno de los conceptos asignados en la partida de material fungible. La Tabla 15 refleja los gastos realizados en material fungible para la realización de las diversas tareas planificadas.



Tabla 15. Desglose de materiales asignados a material fungible durante el año 2023.

	Concepto de la factura	Gasto, €
2022	Crisoles Alox 70 l 20 pcs	900,00
	Boquilla Plasma Atmosférico Modificación ABS	1200,00
	Máscara completa 6800 mediana-filtro combinado ABEK1 6059	310,88
	Polipirrol, conductividad 10-50 s/cm (PE)	451,00
	Grafito	69,96
	Total 2022	2.931,84 €
2023	Polipirrol, conductividad 10-50 s/cm (PE)	908,00 €
	Ácido Benzoico	168,60 €
	Polipirrol, conductividad 10-50 s/cm (PE)	908,00 €
	Válvula palanca, boquilla, silicona	227,61 €
	Husillo para MC15HT	1500,00 €
	Total 2023	3.712,21 €
2024	Sonda uso general tipo K, tornillos varios	482,53 €
	Polipirrol	948,00 €
	Pasta de pulir	185,56 €
	Pasta de pulir	55,29 €
	Tubo flexible para sustancias químicas	148,87 €
	Regulador temperatura, relé estático, sonda	391,72 €
	Estaño de soldar	15,15 €
	Material ferretería	107,35 €
	Vidrio laboratorio	302,94 €
	Elemento calefactor cerámico	83,81 €
	Ácido fluoroacético	418,00 €
	Total 2024	3.139,22 €
GASTOS TOTALES		9.783,27 €

A continuación, se describen cada uno de los gastos imputados y su necesidad de imputación:

En el año 2022 los gastos se han centrado en la adquisición de materiales básicos para iniciar la fase experimental del proyecto. El objetivo del proyecto se plantea como posible sustitución al proceso de Mordentado del ABS el uso de polímeros conductores. Tras la realización del estado del arte y ante la posibilidad de utilizar diferentes polímeros conductores se eligió por sus



características el polipirrol, se trata de un polímero conductor con mayor estabilidad térmica que el resto de los polímeros conductores y dadas estas características, el polipirrol ha sido elegido material para modificar la conductividad del ABS.

En cuanto al grafito, se trata de una forma alotrópica del carbono con propiedades conductoras y utilizado ampliamente en la fabricación de electrodos. Por sus características, éste será utilizado como aditivo en el ABS como partícula conductora.

La manipulación de partículas de escala micrométrica requiere de la protección tanto a nivel ocular como de las vías respiratorias. La adquisición de una máscara facial con filtros de partículas intercambiables ha sido fundamental para la preparación previa de las mezclas de ABS con polipirrol antes de realizar el proceso de extrusión.

Un factor fundamental en la adhesión de capas en la superficie de un material es el estado y calidad superficial del material base (ABS). Existen diversas técnicas que permiten modificar la superficie de los materiales, para el presente proyecto y según estudios previos se ha optado por la aplicación de la tecnología de plasma atmosférico para la modificación de la superficie de ABS. El uso de dicha técnica requiere de la sustitución en función del uso de la boquilla del generador de plasma.

Finalmente, la caracterización térmica mediante calorimetría diferencial de barrido y la termogravimetría requieren de crisoles para el estudio de las variaciones en la temperatura de transición vítrea, cambios de cristalinidad, localización de temperaturas de inicio y final de degradación. Datos de especial relevancia cuando se están analizando y estudiando materiales poliméricos.

Durante el año 2023, el gasto se ha centrado en la adquisición de polipirrol para la obtención de las diversas mezclas de ABS y polipirrol. Por otro lado, el procesado del material polimérico, tanto en la extrusora como en la inyectora, requiere de una serie de dispositivos para el correcto funcionamiento de los elementos móviles. Se ha requerido la sustitución de una válvula y una boquilla para el correcto funcionamiento. Además, la expulsión de las piezas se produce de una manera más fácil con el uso de productos antiadherentes (silicona). Por último, el correcto mezclado de las diferentes composiciones programadas requiere del uso de husillos específicos, para conseguir mayor nivel de mezclado entre los compuestos utilizados.



En cuanto al ácido benzoico, se trata de un ácido con un anillo bencénico que permite la disolución de ciertos polímeros entre los que se encuentran diferentes termoplásticos elásticos (TPE's). En este caso se ha utilizado para modificar la superficie de las mezclas de ABS en presencia de TPE.

Finalmente, y a lo largo del año 2024, los gastos asignados al proyecto han sido diversos. En primer lugar, ha sido necesario la sustitución de diferentes componentes para la correcta medición de temperaturas, así como la regulación de esta. Por otro lado, la manipulación de piezas metálicas ha requerido de una de pequeño material de ferretería incluyendo guantes de protección. Dada la importancia de la superficie inicial de las placas de ABS, ha sido imprescindible adquirir pasta de pulir con el fin de preparar la superficie de la cavidad del molde. Finalmente, y a fin de tratar la superficie del ABS para su posterior metalización se ha adquirido productos químicos que han requerido de material de vidrio para la aplicación del tratamiento superficial, así como envases y tubos para el almacenaje de estos.

El último gasto realizado corresponde con la auditoría contable para el proyecto, en este caso el cambio de proveedor ha permitido reducir considerablemente el coste de dicha partida (Tabla 16) debido a que el servicio de auditoría está considerado como contrato centralizado en la gestión económica de la UPV.

Tabla 16. Desglose de gastos asignados a gastos de auditoría del proyecto.

Concepto	Presupuesto	Gasto	Desviación
Auditoría contable 2022	1.200,00 €	293,74 €	906,26 €
Auditoría contable 2023	1.200,00 €	---	1.200,00 €
Auditoría contable 2024	1.200,00 €	250,00 €	950,00 €

6 Cambios producidos en las diferentes partidas del presupuesto financiable no sometidos a autorización expresa. Justificación expresa del motivo del cambio

No se han producido cambios en partidas presupuestarias.



- 7 Ficha técnica resumen de Resultados publicables del Proyecto, según ficha adjunta.
En caso de proyectos en colaboración, esta ficha será conjunta para todo el consorcio.

Ficha técnica resumen de Resultados publicables del Proyecto

Nº Expediente	INNEST/2022/144	Ayuda total concedida	114.151,66 €
Entidad Beneficiaria	UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA		
Resumen de los objetivos iniciales del proyecto (máx. 150 palabras)			
<p>El objetivo principal del proyecto se centra en el estudio de nuevas soluciones tecnológicas para el recubrimiento de superficies plásticas con un material metálico evitando la utilización de sustancias químicas peligrosas en la etapa inicial y la obtención de piezas con las mismas propiedades que en el proceso convencional. Para ello, se han investigado tres métodos alternativos con menor impacto ambiental: nuevas formulaciones plásticas con modificadores de la conductividad superficial, mezclas de un polímero base con otros no miscibles y cargas de sacrificio y aplicación de tratamientos alternativos como las diferentes soluciones acuosas oxidantes.</p>			
Resultados obtenidos (máx. 200 palabras)			
<p>En líneas generales los resultados obtenidos en los tres métodos o líneas de investigación desarrolladas han sido similares. Se han conseguido buenos resultados en cuanto a lo que la metalización de las probetas se refiere, ya que la mayoría de las pruebas y condiciones llevadas a cabo han conseguido recubrir por completo las probetas. Sin embargo, no se ha conseguido obtener probetas que presenten buena adherencia tras realizar los ensayos y por tanto, no se ha podido al menos igualar las propiedades obtenidas mediante el proceso convencional.</p>			
Valor diferencial frente a otras alternativas en el mercado (máx. 200 palabras)			
<p>El principal valor diferencial de estas tres líneas de investigación con respecto a otras alternativas en el mercado es la no utilización de compuestos químicos peligrosos, carcinógenos y explosivos que se utilizan en la actualidad. Además, de la no generación de residuos consecuentes de la utilización de estos productos.</p>			



De esto modo, estamos utilizando una alternativa mucho más limpia que cualquier tipo de tecnología que se conoce actualmente.

Interés comercial y proximidad al mercado (máx. 150 palabras)

Las nuevas tecnologías estudiadas abren las puertas a nuevos procesos que son más sostenibles con el medio ambiente y pueden atraer a nuevos clientes de otros sectores que descartan el metalizado de las piezas de plástico por el uso del ácido crómico. Además, esto se alinea con las nuevas demandas de los clientes del sector de automoción que buscan incorporar en sus vehículos piezas producidas de la manera más respetuosa con el medio ambiente posible y cada vez exigen más la no utilización del ácido crómico en ninguna de las etapas del proceso.

Contribución de los socios y/o de las entidades contratadas (máx. 150 palabras)

Universitat Politècnica de València: su experiencia, conocimiento y gran capacidad de investigación, ha permitido el desarrollo de la línea de investigación basada en la utilización de polímeros conductores que modifiquen la conductividad de la superficie de la pieza.

AIJU: ha apartado sus conocimientos en el desarrollo de la línea de investigación centrada en la formulación de materiales de ABS con cargas inorgánicas, las cuales tras ser atacadas selectivamente conformen microcavidades superficiales en la pieza.

Aquasolvent: empresa líder del sector, que ha colaborado activamente en el diseño y fabricación del reactor, aportando todos sus conocimientos y equipamiento exclusivo en la línea de investigación centrada en el desarrollo de soluciones acuosas oxidantes.

AIDIMME: instituto tecnológico puntero en el sector del I+D+i y que cuenta con una larga trayectoria, ha liderado la línea de investigación centrada en el desarrollo de soluciones acuosas oxidantes.



ANEXO: ENTREGABLES

En lo que respecta a los entregables, estos aparecen incluidos en la memoria. El entregable E2.1 (Conclusiones del diseño del mordentado con modificadores de la conductividad) el cual corresponde con el paquete de trabajo 2 Diseño Industrial de Nuevas Soluciones Tecnológicas se inicia en la página 22 del presente documento y finaliza en la página 60. Por último, el segundo entregable programado en la ejecución del proyecto (E3.1. Conclusiones y resultados de los ensayos con el mordentado por superficies conductoras) y que corresponde con el paquete de trabajo número tres (Ensayos experimentales de las nuevas soluciones tecnológicas en planta piloto) se inicia en la página 60 y finaliza en la página 65.

A continuación se sintetizan las conclusiones obtenidas en cada uno de los entregables.

ENTREGABLE 2 Informe de nuevas soluciones diseñadas a escala laboratorio

E2.1. Conclusiones del diseño del mordentado con modificadores de la conductividad.

A continuación, se enuncian las conclusiones que se han obtenido de la ejecución de las diferentes tareas planteadas en el proyecto.

De los polímeros conductores existentes sólo ha sido viable la utilización de uno de ellos ya que las temperaturas necesarias para la transformación del ABS deben mantener intactas las propiedades de los aditivos y/o polímeros que se incorporan. En este sentido el polipirrol era el único que cumplía las condiciones de estabilidad térmica. Por sus características, las mezclas preparadas no superan el 10% de polipirrol debido a un incremento acusado de la viscosidad que dificultaba su procesamiento bajo condiciones normales de extrusión e inyección del ABS. Posteriormente, las diferentes mezclas han sido caracterizadas mecánicamente, hecho que permite concluir que el uso de polipirrol no afecta a los valores de resistencia, pero sí se producen pérdidas importantes en cuanto a los valores de alargamiento y resistencia al impacto. A nivel de superficie, el análisis de la rugosidad y la variación del ángulo de contacto permite observar cambios en la superficie que indican la presencia de dicho polímero (polipirrol). A pesar de provocar cambios en la superficie, la mediación de la conductividad mediante el método de cuatro puntas no refleja valores que sean indicativos que la superficie es conductora. La conductividad requiere de continuidad de partículas conductoras y en este caso y tal cual se aprecia en las imágenes de microscopía electrónica de barrido, el polipirrol posee una tendencia a la formación de aglomerados en la matriz de ABS hecho que dificulta la continuidad en la superficie del ABS.

Este mismo procedimiento se ha utilizado con la incorporación de otro tipo de partícula (grafito). Una de las primeras diferencias que se han podido observar ha sido la posibilidad de incrementar las partículas conductoras en la matriz de ABS, en este caso, se han podido alcanzar valores de hasta un 15% de grafito en la matriz de ABS. Los estudios y técnicas de caracterización utilizadas en este caso han sido las mismas que las utilizadas en el caso anterior. Dada la importancia que poseen las propiedades mecánicas para el uso y aplicación de productos es fundamental que la incorporación de partículas no modifique en gran



medida las propiedades iniciales que presenta el ABS. La adición de grafito al igual que en el caso del polipirrol provoca un efecto semejante, la resistencia mecánica permanece prácticamente en valores constantes, pero el alargamiento a la rotura y la energía de impacto decrece considerablemente. La presencia de las partículas de grafito en la superficie ha podido ser visualizada y corroborada con unos de la microscopía electrónica de barrido y la utilización de técnicas como el análisis del ángulo de contacto y las variaciones de la rugosidad superficial de las diversas muestras. A pesar de observar cambios en la superficie por la presencia de grafito, no son lo suficientemente grandes como para que la muestra posea conductividad en la superficie tal cual reflejan los datos proporcionados por el equipo de medición de conductividad con el método de cuatro puntas.

El uso de compatibilizadores ABS – polipirrol y ABS – grafito de naturaleza termoplástica elástica ha permitido incrementar la presencia de ambas partículas conductoras hasta alcanzar valores del 30% tanto para el caso del polipirrol como para el caso del grafito. Del mismo modo que en las fases anteriores, el procedimiento de estudio ha sido el mismo. En el caso de las propiedades mecánicas, la presencia del agente compatibilizador (TPE) provoca pérdida generalizada de propiedades siendo el grafito la partícula que posee mejores resultados comparados con los ofrecidos por las mezclas con polipirrol. Siguiendo con el mismo procedimiento de análisis, la microscopía electrónica de barrido permite observar modificaciones en la superficie consecuencia de la presencia del agente compatibilizador (TPE) el cual puede observarse con claridad al utilizar grandes aumentos. Estas variaciones superficiales visualizadas llevan asociadas la variación de los datos aportados por el análisis del ángulo de contacto y la rugosidad. A pesar de hacer uso de un agente compatibilizador e incrementar la presencia de polipirrol y grafito los valores de conductividad revelan que la superficie continúa siendo no conductora.

ENTREGABLE E3 Informe de pruebas de funcionamiento de las nuevas tecnologías.

E3.1. Conclusiones y resultados de los ensayos con el mordentado por superficies conductoras.

Tras los resultados obtenido en la fase anterior se ha procedido a la selección de una serie de muestras las cuales han sido sometidas al proceso de metalización en planta piloto las cuales se detallan a continuación. En la siguiente se pueden observar zonas donde el proceso de deposición no se ha realizado por completo ya que se observa con facilidad el sustrato inicial de la mezcla de ABS y polipirrol. Además, y finalizado el proceso de metalización, se procede a la realización de la prueba de adhesión la cual demuestra la falta de adhesión total de la capa metálica.



Figura 55. Imagen de la placa ABS/Ppy metalizada

Del mismo modo que en el caso anterior, se ha procedido a la metalización de la muestra de ABS mezclada con grafito. El análisis de la imagen permite observar la deposición metálica de la muestra, siendo en este caso de mayor calidad que en el caso del uso de polipirrol, ya que la capa generada cubre totalmente la pieza. Aunque tras la realización de la prueba de adherencia, la capa se desprende con facilidad del sustrato.



Figura 56. Imagen de la placa ABS - grafito metalizada

Tras estas dos primeras pruebas de metalización y comparando los resultados obtenidos se puede concluir que la muestra de grafito presenta mejor calidad de capa depositada que las muestras en presencia de polipirrol. En cuanto a la adherencia de la capa metálica, en ambos casos la adherencia no es satisfactoria, siendo ligeramente mejor la muestra de ABS con grafito.

La incorporació de TPE a la matriu de ABS ha permès incrementar el percentatge de grafito i así de este modo se han realitzat les proves de metalització en mostres amb diferents percentatges de TPE (bajo, medio y alto).



Figura 57. Imagen de la placa metalizada de ABS aditivada con diferentes porcentajes de TPE

Se muestra el resultado de la metalización en función del contenido de TPE, todas muestran un resultado muy semejante, la capa metalizada carece de adherencia tras la prueba de adherencia mediante el corte en cruz. Si bien, la muestra con alto contenido de TPE parece mostrar signos de mejoría en la adhesión de la capa metálica.

Dados estos resultados, se ha decidido realizar un ataque de la superficie de las muestras anteriores con tres compuestos, acetato de etilo, peróxido de hidrógeno y ácido acético.

El resultado obtenido es variable, en el caso del acetato de etilo, parece ser demasiado agresivo sobre la superficie ya que en algunos casos (con altos contenidos de TPE) la muestra presenta cambios dimensionales importantes con pérdida parcial de material en los bordes. Hecho que provoca el descarte de este disolvente como medio para tratar la superficie.



Figura 58. Imagen de diferentes placas metalizadas de ABS/TPE atacadas con acetato de etilo

A pesar de este fenómeno, la capa metálica se deposita y se aprecia una mejoría en la adhesión de la capa metálica al sustrato de ABS.



Figura 59. Imagen de diferentes placas metalizadas de ABS/TPE atacadas con peróxido de hidrogeno

En segundo lugar, se ha realizado el mismo procedimiento de ataque superficial usando peróxido de hidrógeno. En este caso, la muestra con bajo contenido de TPE sí que permite su metalización, aunque la capa depositada se desprende sin necesidad de la realización de la prueba de adherencia. En cambio, para contenidos medios y altos de TPE la deposición de la capa metálica se produce sin problemas, si bien es cierto que la capa aparece con un aspecto más satinado. Por contra, y si se hace referencia a la adhesión de dicha capa metálica, ésta no mejora, no se ha requerido de la realización de la prueba de adherencia en estos dos casos debido fundamentalmente a que en ambas pruebas la capa metalizada aparece formando una piel metálica sobre la placa de ABS/TPE inicial.

Como prueba final de ataque de superficie, se ha utilizado el ácido acético sobre las mismas muestras anteriores. De nuevo se aprecia una metalización de las tres composiciones, aunque la capa metalizada continúa mostrando falta de adhesión al sustrato de ABS/TPE.



Figura 60. Imagen de diferentes placas metalizadas de ABS/TPE atacadas con ácido acético.

Como conclusión de esta última fase la aplicación de tratamientos superficiales mejora ligeramente la calidad de la capa depositada, aunque no lo suficiente como para utilizar este método a nivel industrial debido a la falta de adhesión de la capa metálica al sustrato de ABS. Si bien es cierto que las muestras atacadas con ácido acético parecen mostrar mejores resultados a nivel visual.

24 de septiembre de 2024, Francisco J. Parres García (Responsable del Proyecto)

Fecha, nombre y firma del auditor/a

Audiest Auditores