

Desenvolupament de noves silicones dielèctriques i la seva aplicació en sensors

Joaquim Maria Rius Bartra

<http://hdl.handle.net/10803/690652>

Data de defensa: 09-04-2024

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. The access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.

TESI DOCTORAL

Títol	Desenvolupament de noves silicones dielèctriques i la seva aplicació en sensors
Realitzada per	Joaquim Maria Rius Bartra
en el Centre	IQS School of Engineering
i en el Departament	Enginyeria Química i Ciència de Materials
Dirigida per	Dr. Salvador Borrós Gómez Dra. Núria Agulló Chaler

Aquesta pàgina s'ha deixat en blanc intencionadament

Aquesta pàgina s'ha deixat en blanc intencionadament

Aquesta pàgina s'ha deixat en blanc intencionadament

Aquesta pàgina s'ha deixat en blanc intencionadament

Aquesta pàgina s'ha deixat en blanc intencionadament

Agraïments

En primera instància, m'agradaria agrair tot el suport i dedicació incondicional que el Dr. Salvador Borrós i la Dra. Núria Agulló m'han prestat durant aquests anys. Han estat sempre disposats a ajudar-me i donar consell en tot allò que necessités. Desitjaria agrair també al Sr. Miguel Fernández per haver dipositat la seva confiança per fer realitat aquest projecte i donar-me l'oportunitat de créixer professionalment amb la realització d'aquest doctorat.

També voldria agrair a tots els professors del IQS que m'han prestat el seu temps i atenció pel desenvolupament de la tesi. Voldria agrair al Dr. Jordi Abellà i al Dr. Sergi Colominas per donar-me accés al laboratori d'electromètrics i deixar-me utilitzar l'equip per realitzar les mesures d'impedància. Al Sr. César Alquézar per aconsellar-me i ajudar-me a dissenyar les diferents peces i realitzar la mecanització i portar a la realitat tots els dissenys al llarg de la tesi.

Voldria agrair especialment al Sr. Sauro José Yagüe per aconseguir ensenyar electrònica a un químic en temps rècord, aconseguint tots aquells coneixements necessaris que m'han permès finalitzar la tesi amb un prototip funcional. He descobert un món apassionant que com a químic mai m'hauria plantejat.

Per part de Venair, agrair als meus companys de departament. Especialment a la Norma Ferrer per donar-me suport i a la Maria Miranda i Gonzalo Fernández per ajudar-me al llarg de la tesi.

Finalment, vull agrair a la meva família i parella per haver-me donat tot el suport i ànims que he necessitat durant aquests anys d'alts i baixos. Ara s'obre una porta nova que espero que em permeti retornar amb interessos tot aquest suport.

Agraïments

Amb el suport de la Secretaria d'Universitats i Recerca del Departament d'Empresa i Coneixement de la Generalitat de Catalunya (2018 DI 062).



Generalitat de Catalunya
Departament d'Economia i Coneixement
Secretaria d'Universitats i Recerca



Agència
de Gestió
d'Ajuts
Universitaris
i de Recerca



**DOCTORATS
INDUSTRIALS**
Aliança de talent!

Resum

El monitoratge de la pressió dels fluids durant els processos de fabricació en les indústries farmacèutiques i alimentàries és un paràmetre crític per assegurar el control i la seguretat d'aquests. Actualment, els sensors de pressió utilitzats requereixen contacte directe i adaptadors addicionals, que disminueixen la flexibilitat i augmenta les possibilitats de contaminació, així com dificulten el manteniment i el muntatge. Els sensors flexibles són una alternativa que poden contribuir a superar aquestes limitacions, però són tecnologies molt recents i es troben en procés de transferència industrial.

Venair, empresa especialitzada en tubs flexibles de silicona, busca innovar amb el desenvolupament d'un sensor capacitiu de pressió, flexible, sense contacte directe amb els fluids i un baix consum per ser utilitzat en tecnologies sense fil. Per assegurar una bona adherència i resistència a la temperatura, la silicona dielèctrica és un material idoni per realitzar el desenvolupament. El rendiment del sensor depèn de la constant dielèctrica, que incrementa la capacítancia, i del mòdul de Young, que determina la facilitat en què el sensor es pot deformar. El principal problema del desenvolupament és optimitzar ambdues propietats alhora, a més, de la pèrdua d'integritat mecànica i processabilitat.

El desenvolupament dels compòsits de silicona dielèctrica s'ha enfocat en els additius dielèctrics i la matriu de silicona. En aquest estudi, s'ha proposat l'ús de partícules multicapa $\text{TiO}_2@\text{SnO}_2\text{-Sb}$ (ATO) i d'una matriu de silicona d'alta consistència (HCR) amb vinils terminals (ViT), i s'han comparat amb els compòsits que es proposen a la bibliografia. S'ha observat que les partícules ATO incrementen de forma més eficient la constant dielèctrica que les càrregues usuals sense empitjorar les propietats elèctriques. Per altra banda, la matriu ViT ha mostrat una elevada flexibilitat, presentant mòduls de Young baixos fins i tot en compòsits altament carregats, a més, d'una elevada integritat mecànica.

Amb el compòsit òptim s'han fabricat els sensors de pressió i s'han intrigat exitosament en el procés de fabricació dels tubs de Venair. Per obtenir les dades de lectura del sensor, s'ha dissenyat un circuit electrònic juntament amb Arduino®. Els prototips s'han caracteritzat i s'ha observat una resposta del sensor lineal amb la pressió interna del tub, així com el test en temperatura, ha mostrat una sensibilitat baixa a la temperatura i una elevada robustesa.

Aquesta pàgina s'ha deixat en blanc intencionadament

Resumen

La monitorización de la presión de los fluidos durante los procesos de fabricación en las industrias farmacéuticas y alimentarias es un parámetro crítico para garantizar el control y la seguridad de éstos. Actualmente, los sensores de presión requieren de contacto directo y adaptadores adicionales, lo que disminuye la flexibilidad y aumenta las posibilidades de contaminación, además de dificultar el mantenimiento y el montaje. Los sensores flexibles son una alternativa que pueden ayudar a superar estas limitaciones, sin embargo, son tecnologías muy recientes y se encuentran en proceso de transferencia industrial.

Venair, empresa especializada en tubos flexibles de silicona, busca innovar con el desarrollo de un sensor capacitivo de presión, flexible, sin contacto directo con los fluidos y de bajo consumo para utilizarse en tecnologías inalámbricas. Para garantizar una buena adherencia y resistencia a la temperatura, la silicona dieléctrica es un material adecuado para este desarrollo. El rendimiento del sensor depende de la constante dieléctrica, que aumenta la capacitancia, y del módulo de Young, que determina la facilidad en que el sensor puede deformarse. El principal problema en el desarrollo es optimizar ambas propiedades al mismo tiempo, además de la pérdida de integridad mecánica y procesabilidad.

El desarrollo de los compuestos de silicona dieléctrica se ha enfocado en los aditivos dieléctricos y la matriz de silicona. En este estudio, se ha propuesto el uso de partículas multicapa $\text{TiO}_2@\text{SnO}_2\text{-Sb}$ (ATO) y de una matriz de silicona de alta consistencia (HCR) con vinilos terminales (ViT), y se han comparado con los compuestos que se proponen en la bibliografía. Se ha observado que las partículas ATO aumentan de forma más eficiente la constante dieléctrica sin empeorar las propiedades eléctricas. Por otro lado, la matriz ViT ha mostrado una elevada flexibilidad, presentando módulos de Young bajos incluso en compuestos altamente cargados, así como una elevada integridad mecánica.

Con el compuesto óptimo se han fabricado los sensores de presión y se han integrado exitosamente en el proceso de fabricación de los tubos de Venair. Para obtener los datos de lectura del sensor, se ha diseñado un circuito electrónico junto con Arduino®. Los prototipos se han caracterizado y se ha observado una respuesta del sensor lineal con la presión interna del tubo, así como la prueba en temperatura, ha mostrado una baja sensibilidad a la temperatura y una elevada robustez.

Aquesta pàgina s'ha deixat en blanc intencionadament

Summary

Monitoring fluid pressure during manufacturing processes in pharmaceutical and food industries is critical for ensuring control and safety. Currently, pressure sensors used require direct contact and additional adapters, which decreases flexibility, increases the possibility of contamination, and makes maintenance and assembly more difficult. Flexible sensors are an alternative that can help to overcome these limitations. However, they are very recent technologies still in industrial transference.

Venair, a company specialised in silicone hoses, is looking to innovate with the development of a flexible capacitive pressure sensor that has no direct contact with fluids and has low power consumption for wireless technologies. To ensure good adhesion and temperature resistance, dielectric silicone is a suitable material for this development. The sensor performance depends on the dielectric constant, which increases the capacitance, and Young's modulus, where a low value increases sensitivity to deformation. The main challenge is to optimize both properties simultaneously without compromising mechanical integrity and processability.

The development of dielectric silicone composites has focused on dielectric additives and the silicone matrix. In this study, the use of $\text{TiO}_2@ \text{SnO}_2\text{-Sb}$ (ATO) multilayer particles and a high-consistency silicone matrix (HCR) with vinyl terminals (ViT) were proposed and compared with composites proposed in the literature. It was seen that ATO particles more efficiently increase the dielectric constant than usual charges without reducing electrical properties. On the other hand, the ViT matrix showed high flexibility, with low Young's moduli even in highly charged composites, and the composites have high mechanical integrity.

The optimal composite was used to fabricate pressure sensors and successfully integrated into Venair's hose manufacturing process. An electronic circuit was designed along with Arduino[®] to obtain sensor reading data. The prototypes were characterized and a linear response of the sensor with the internal pressure of the tube was seen. The temperature test showed low sensitivity to temperature and high robustness.

Aquesta pàgina s'ha deixat en blanc intencionadament

Continguts

<i>Agraïments</i>	<i>vii</i>
<i>Resum</i>	<i>ix</i>
<i>Resumen</i>	<i>xi</i>
<i>Summary</i>	<i>xiii</i>
<i>Continguts</i>	<i>xv</i>
<i>Glossari de termes, abreviatures i acrònims</i>	<i>xvii</i>
<i>Índex de figures.</i>	<i>xix</i>
<i>Índex de taules.</i>	<i>xxi</i>
Capítol 1. Motivació i objectius	1
1.1 La revolució industrial 4.0. Noves fronteres i reptes.	1
1.2 Cautxú de silicona a la indústria dels tubs flexibles.	4
1.3 Desenvolupament del projecte.	7
1.3.1 Hipòtesis.	7
1.3.2 Objectius.	7
1.3.3 Pla de treball.	8
1.4 Referències	9
Capítol 2. Adaptació de la tècnica d'impedància	13
2.1 Introducció	13
2.1.1 La silicona dielèctrica com a EAP.	13
2.1.2 Obtenció de la constant dielèctrica a partir de la impedància.	14
2.1.3 La cel·la de mesura, factor crític en l'anàlisi d'impedància.	15
2.2 Secció experimental	18
2.2.1 Materials.	18
2.2.2 Instruments i programari.	18
2.2.3 Procediments.	18
2.3 Resultats i discussió	19
2.3.1 Avaluació inicial de la tècnica EIS.	19
2.3.2 Avaluació de les variables en la tècnica EIS.	22
2.3.3 Disseny de l'elèctrode de protecció.	24
2.3.4 Disseny i construcció de la cel·la de mesura.	25
2.3.5 Validació de les mesures d'impedància.	27

2.4	Conclusions	30
2.5	Referències	31
	<i>Capítol 3. Formulació de silicones dielèctriques</i>	<i>33</i>
3.1	Introducció	33
3.1.1	Matrius de cautxú de silicona.	33
3.1.2	Estratègies de formulació de silicones dielèctriques	36
3.1.2	Objectius.	37
3.1.3	Pla de treball.	38
3.2	Secció experimental	39
3.2.1	Materials.	39
3.2.2	Preparació dels compòsits de silicona.	39
3.2.3	Caracterització.	40
3.3	Resultats i discussió	40
3.3.1	Caracterització reològica.	40
3.3.2	Caracterització dielèctrica.	43
3.3.3	Caracterització mecànica.	50
3.4	Conclusions	54
3.5	Referències	55
	<i>Capítol 4. Prototipatge i integració dels sensors</i>	<i>65</i>
4.1	Introducció	65
4.1.1	Tècniques de mesura de la capacítància.	65
4.1.2	Objectius.	68
4.1.3	Pla de treball.	68
4.1.4	Funcionament dels circuits integrats proposats.	69
4.2	Secció experimental	73
4.2.1	Materials.	73
4.2.2	Procés de fabricació dels prototips.	74
4.2.3	Caracterització	74
4.3	Resultats i discussió	74
4.3.1	La interfície ADC mitjançant Arduino®.	74
4.3.2	Proposta 1. Mesura de la freqüència a través de voltatge.	75
4.3.3	Proposta 2. Mesura de la freqüència directa a través de codi font.	80
4.3.4	Fabricació de tubs comercials prototips.	82
4.4	Conclusions	85
4.5	Referències	86
	<i>Capítol 5. Conclusions</i>	<i>93</i>
	<i>Apèndix</i>	<i>99</i>

Glossari de termes, abreviatures i acrònims

ADC	Convertidor Analògic a digital	ISO	International Organization for Standardization
A _{eff}	Àrea efectiva		
ASTM	"American Society for Testing and Materials"	KK	Relació de Kroning-Kramers
		LED	Díode emissor de llum
ATEX	"ATMosphere EXplosible" directiva europea 94/9/CE	LoRA	Protocol de comunicació "LONG RANGE"
ATO	Partícules TiO ₂ @SnO ₂ -Sb	LSR	Cautxú de silicona líquida
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung	M'	Part real del mòdul elèctric
C	Capacitància	M''	Part imaginària del mòdul elèctric
CA	Corrent altern	M*	Mòdul elèctric
CC	Corrent continu	MEMS	Sistemes microelectromecànics
CFR	Code of Federal Regulations	M _w	Pes molecular (g·mol ⁻¹)
CIMTO	3-cloropropil trimetoxisilà	MWS	Efecte Maxwell-Wagner-Sillars
CMOS	"Complementary Metal Oxide Semiconductors"	Ø	Diàmetre (mm)
		OCP	Potencial en circuit obert
CT	Cicle de treball	Op-Amp	Amplificador operacional
C _T	Coeficient de temperatura	p	Pressió de Maxwell (Pa)
C _v	Capacitància entre elèctrodes	PCB	Placa de circuits impresos
D	Diàmetre (m)	phr	Parts per 100 de cautxú
E	Mòdul de Young (MPa)	PLL	"Phase-Lock Loop"
EAP	Polímer electroactiu	Pt-cat	Catalitzador de Karstedt
EIS	Espectroscòpia d'impedància electroquímica	PTFE	Politetrafluoroetilè
		PWM	"Phase With Modulation"
ε'	Part real de la constant dielèctrica	R	Resistència (Ω)
ε''	Part imaginària de la constant dielèctrica	RC	Circuit Resistència-Condensador
		RLC	Circuits Resistència, inductor i condensador en sèrie
ε*	Constant dielèctrica complexa		
ε _r	Constant dielèctrica relativa	RSS	"Residual sum of squares"
ε _{rotura}	Elongació en ruptura (%)	RTV	Curat a temperatura ambient
FDA	Food and Drug Administration	ShA	Escala de duresa Shore A
FOM	Figura de mèrit	S _z	Deformació
G	Conductància	t	temps (s)
g	Distància entre elèctrodes (m)	tan(δ)	Pèrdua dielèctrica
GPIO	"General Purpose Input/Output"	U	Voltatge (V)
HCR	Silicona d'alta consistència	USB	Port de comunicació universal
I	Corrent (A)	USP	The United States Pharmacopeial Convention
IoT	Internet de les Coses		
IPN's	Interpenetració de xarxes polimèriques	UV	Llum ultraviolada
		V	Voltatge
IRHD	Grau internacional de duresa del cautxú	V _{CA}	Voltatge en corrent altern
		V _{CC}	Voltatge en corrent continu

Glossari de termes, abreviatures i acrònims

VCO	Oscil·lador controlat per voltatge
ViT	Silicona amb grups vinils terminals
V_{RMS}	Voltatge eficaç
VTMO	Vinil tetrametoxisilà
z	Gruix (m)
Z'	Part real de la impedància
Z''	Part imaginària de la impedància
Z^*	Impedància complexa
δ	Angle de desfasament dielèctric
$\sigma_{(tear)}$	Resistència a l'estrip (kN/m)
σ_{CA}	Conductivitat en corrent altern ($S \cdot cm^{-1}$)
σ_{rotura}	Tracció en ruptura (MPa)
φ	Angle de desfasament elèctric
χ	Ajust per mínims quadrats
ω	Freqüència angular (rad/s)

Índex de figures.

Figura 1.1. Esquema de la distribució en la indústria 4.0.	1
Figura 1.2. Evolució del nombre de publicacions per terme en l'àrea de l'enginyeria.	2
Figura 1.3. Exemple de sensors de pressió comercials, a) sensor universal piezoresistiu amb connexió Hirschmann i b) sensor piezoresistiu amb tecnologia MEMS.	4
Figura 1.4. a) Línia d'envasat, b) connexions en un reactor i c) línia de producció farmacèutica.	5
Figura 1.5. Tub de silicona d'ús farmacèutic i alimentari.	5
Figura 1.6. a) Sensor de pressió MEMS integrat en un tub de silicona. Està situat darrere la primera capa de silicona per evitar el contacte amb la superfície interna. b) Esquema tècnic del sensor.	6
Figura 2.1. Esquema d'actuació d'un dispositiu EAP, a) en repòs i b) sotmès a un alt voltatge.	13
Figura 2.2. Esquema del disseny original de la cel·la de mesura. a) Assemblatge, b) suports de la cel·la en PTFE i c) elèctrodes de AISI 316.	16
Figura 2.3. Esquema de capacitàncies parasitàries en elèctrodes paral·lels (extracte de la normativa ASTM D150).	17
Figura 2.4. Gràfics Nyquist i Bode de a) Dummy Cell, b) Sylgard 184 a 300 i 70 μm i c) Sylgard 184 a 130 μm dins una caixa de Faraday amb contactes d'or o d'Atex.	20
Figura 2.5. Gràfics de Lissajous a) Dummy Cell, b) Sylgard 184 a 300 i 70 μm i c) Sylgard 184 a 130 μm dins una caixa de Faraday amb contactes d'or o de Atex.	21
Figura 2.6. Intensitat del camp elèctric a 1 V. a) visió global del sistema, b) visió augmentada i c) detall en els extrems de les mostres.	22
Figura 2.7. Visió detallada de la simulació dels elèctrodes de protecció, a) $g = 0.2 \text{ mm}$, b) $g = 4 \text{ mm}$ i elèctrodes de 0.2 mm de gruix i c) $g = 1 \text{ mm}$. La superfície correspon a la intensitat de E (kV/m) i els contorns al desplaçament elèctric de E (C/m^2).	24
Figura 2.8. Esquemes tècnics de fabricació de, a) elèctrode de protecció, b) contra-elèctrode, c) suport dels elèctrodes i d) visió isomètrica del suport.	26
Figura 2.9. Esquema tècnic de fabricació de la pinça de pressió uniforme.	26
Figura 2.10. Esquema complet de la cel·la de mesura construïda	27
Figura 2.11. Gràfic Bode i Lissajous (100 Hz) obtinguts per les diferents cel·les de mesura	28
Figura 2.12. Valors mesurats de ϵ' i $\tan(\delta)$ i nivells de referència.	30
Figura 3.1. Polímers de silicona de a) HCR i b) LSR	33
Figura 3.2. Evolució del mercat de la silicona HCR i LSR i previsió de creixement.	34
Figura 3.3. Nomenclatura i estructura dels tres tipus principals de polímers de silicona.	35
Figura 3.4. Esquema dels principals factors en la formulació de silicones dielèctriques.	36
Figura 3.5. Escombrats d'amplitud dels compòsits de LSR amb 30 phr i 100 phr de partícules dielèctriques per avaluar l'efecte Payne. G' (línia sòlida) i G'' (línia discontinua)	42
Figura 3.6. Escombrats d'amplitud dels compòsits de HCR amb 30 phr i 100 phr de partícules dielèctriques per avaluar l'efecte Payne. G' (línia sòlida) i G'' (línia discontinua).	43
Figura 3.7. Conductivitat en el domini de la freqüència dels diferents compòsits estudiats.	44
Figura 3.8. Resultats de la pèrdua dielèctrica ($\tan \delta$) dels compòsits preparats	45
Figura 3.9. Gràfics del mòdul en el domini de la freqüència de a) part real i b) part imaginària.	46
Figura 3.10. Representació Cole-Cole dels compòsits estudiats.	47
Figura 3.11. Constant dielèctrica en el domini de la freqüència pels compòsits preparats.	48
Figura 3.12. Gràfic de constant dielèctrica dels compòsits amb a) 50 phr i b) 100 phr	49

Índex de figures

Figura 3.13. Corbes tensió-elongació amb les matrius de a) LSR, b) HCR de referència, c) HCR formulada amb vinils terminals i d) exemple de regressió lineal de la regió del càlcul del mòdul de Young.	50
Figura 3.14. Comparació de les figures de mèrit entre els diferents compòsits preparats i línia de referència de l'objectiu del projecte.	52
Figura 3.15. Resistència a l'estrip dels compòsits 55P, USP i ViT	53
Figura 4.1. Esquema dels blocs necessaris per a funcionament d'un sensor capacitiu.	65
Figura 4.2. Exemple de circuit de mesura de sensor capacitiu amb un amplificador de senyal i un filtre de pas baix Sallen-Key.	66
Figura 4.3. Sistema de mesura remot a partir de l'ús d'antenes.	67
Figura 4.4. Exemples de microxips CMOS. a) ZSSC3123, b) ICM7555 i d) CD4046B.	68
Figura 4.5. Esquema de blocs de les dues propostes per a la mesura del sensor de pressió.	69
Figura 4.6. Esquema intern del microxip ICM7555.	69
Figura 4.7. Esquema del microxip NE555 en mode inestable.	70
Figura 4.8. Senyal de sortida del NE555 en mode inestable i voltatge del condensador.	70
Figura 4.9. Funcionament general dels circuits integrats PLL.	72
Figura 4.10. Esquema de funcionament del microxip CD4046B.	72
Figura 4.11. Forma dels senyals en les diferents parts del PLL.	73
Figura 4.12. Comparació de la freqüència de sortida dels microxips NE555 i ICM7555.	76
Figura 4.13. Resposta del PLL en funció de diferents configuracions de funcionament proposades.	77
Figura 4.14. Imatge de la placa PCB dissenyada pel prototip.	78
Figura 4.15. Resposta del divisor de tensió acoblat a un amplificador operacional LM741.	79
Figura 4.16. Gràfics de calibració dels temporitzadors en els intervals s a) 0.03-1.0 nF, b) 1-15 nF i c) 3.5-100 nF i imatge del circuit integrat amb la placa Arduino® Uno R3.	81
Figura 4.17. Integració del sensor en un tub comercial de silicó.	82
Figura 4.18. Prototip tipus Vena® Sil650V de Ø25 amb el sensor integrat, elèctrode de protecció i connexió coaxial.	82
Figura 4.19. Regressió lineal de les capacitàncies mesurades en funció de la pressió del tub i gràfics de residuals i probabilitat normal.	83
Figura 4.20. Efecte de la temperatura a la capacitància normalitzada.	84

Índex de taules.

Taula 2.1. Resultats de la simulació amb el model de cel·la de mesura de Ø15mm, Ø50mm i Ø100mm.	23
Taula 2.2. Resultats de la simulació entre diferents configuracions d'elèctrodes de protecció.	25
Taula 2.3. Paràmetres d'ajust del circuit equivalent (RC).	29
Taula 3.1. Propietats establertes que ha de presentar el cautxú de silicona dielèctrica.	38
Taula 3.2. Paràmetre de l'efecte Payne dels compòsits dielèctrics.	41
Taula 3.3. Mòduls de Young (MPa) calculats a partir del pendent entre 10 i 25% d'elongació.	51
Taula 3.4. Comparació de propietats obtingudes amb el compòsit dielèctric òptim i propietats objectiu.	55
Taula 4.1. Resultats de la calibració del microxip temporitzador en funció de la capacítància.	76

Aquesta pàgina s'ha deixat en blanc intencionadament

Aquesta pàgina s'ha deixat en blanc intencionadament

Aquesta pàgina s'ha deixat en blanc intencionadament

Capítol 1. Motivació i objectius

1.1 La revolució industrial 4.0. Noves fronteres i reptes.

L'any 2013, Alemanya va posar en marxa un pla estratègic per millorar la productivitat i competitivitat de la seva indústria mitjançant l'ús de tecnologies digitals altament interconnectades amb els recursos físics de producció, anomenant-se la quarta revolució industrial o indústria 4.0. Aquest concepte engloba la unificació de diferents tecnologies dins la producció, tal com es pot observar en la Figura 1.1.

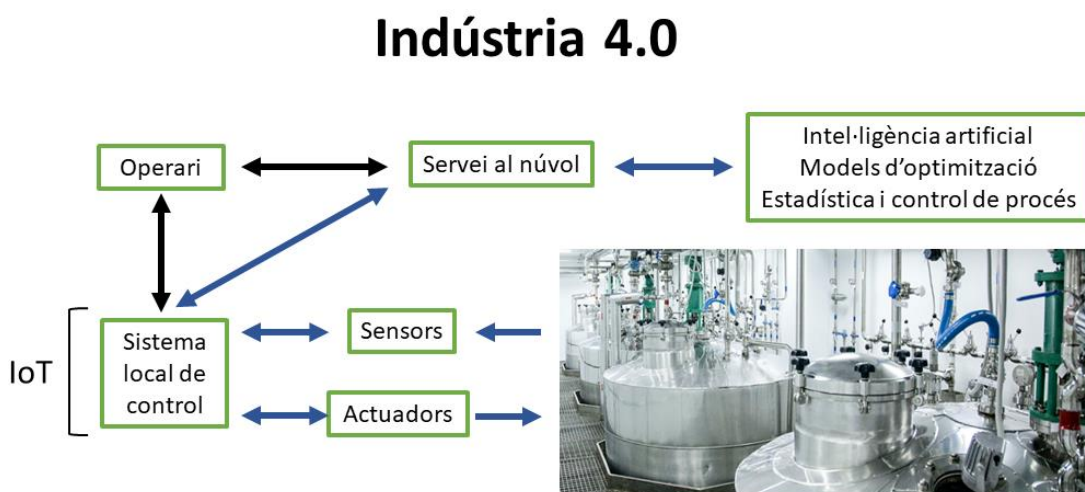


Figura 1.1. Esquema de la distribució en la indústria 4.0.

El concepte que més destaca en la Indústria 4.0 és la internet de les coses (IoT), que se centra en la interfase entre el món físic i el cibernètic. Aquesta integra la transducció de senyals, ja sigui a través de sensors de monitoratge o actuator i robots que participen activament en la fabricació, i la comunicació i gestió de totes les dades recopilades pels sistemes intel·ligents.

Per altra banda, l'objectiu de la Indústria 4.0 és l'increment d'eficiència, flexibilitat i optimització dels processos industrials. En aquest sentit, les tecnologies en el núvol permeten la deslocalització dels sistemes de controls, avaluació i emmagatzematge de dades massives obtingudes de les IoT, així com una participació òptima dels diferents departaments en el procés productiu. Les tecnologies al núvol també donen accés a recursos computacionals que permeten la integració de processos avançats d'optimització, com eines estadístiques i d'intel·ligència artificial que s'alimenten de les dades massives recopilades en tots els àmbits de la producció.¹⁻⁷

A pesar del gran impacte que pot tenir l'adopció de models d'Indústria 4.0, les tecnologies que engloba tenen un nivell d'adopció i desenvolupament molt diferents. En la Figura 1.2 es presenten el

nombre de publicacions en el camp de l'enginyeria en funció de les tres principals tecnologies que engloba la indústria 4.0, a partir de la base de dades Scopus.⁸

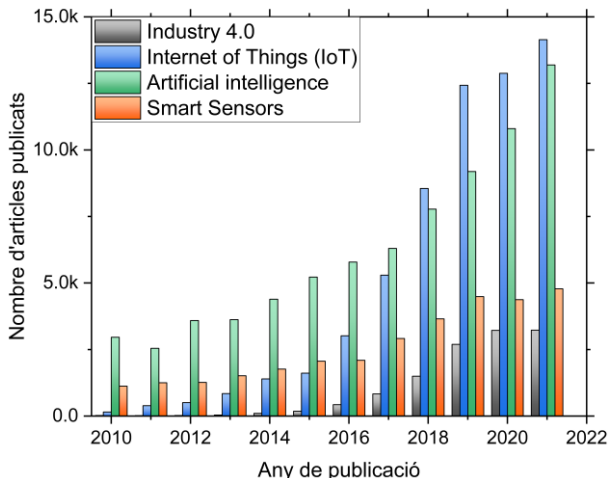


Figura 1.2. Evolució del nombre de publicacions per terme en l'àrea de l'enginyeria.

Es pot observar com el concepte d'Indústria 4.0 està rebent una atenció creixent a mesura que les tecnologies que engloba se'n van desenvolupant per poder ser més adaptables. Aquest fet es pot veure en el gran impacte de les tecnologies IoT així com la presència de gran nombre d'empreses especialitzades en la seva implementació. Seguint en rellevància, la investigació en tecnologies d'intel·ligència artificial s'està reforçant a causa de la ràpida millora de les capacitats computacionals, que permeten desenvolupar sistemes més complexos i eficients que aporten solucions competitives a les empreses.

A pesar de la inèrcia en la investigació de noves tecnologies, el desenvolupament de nous sensors i sensors intel·ligents s'ha vist significativament limitada en comparació a les altres tecnologies i als sectors industrials on s'apliquen. La consolidada integració dels àmbits de la robòtica i automatismes en la indústria pesant, mecànica i automotriu, ha concentrat la investigació en transductors, tant sensors com actuadors, per aplicació en sistemes mecànics.⁹⁻¹²

En altres sectors clau, com la indústria farmacèutica, alimentària i química, l'adaptació a la indústria 4.0 s'ha centrat en tecnologies de gestió i comunicació IoT, però el desenvolupament de transductors específics per reactors i línies de fluids ha estat més limitada, on la transferència tecnològica ha sigut reduïda i les tecnologies comercials no han sofert un canvi significatiu. Aquest fet presenta un repte important per a les indústries en procés d'adaptació i evolució cap a processos intel·ligents de fabricació, ja que requereix la integració d'una gran quantitat de sensors al llarg de les línies de producció. Per tal de poder realitzar aquesta adaptació, és important disposar de sensors flexibles, identificables, de fàcil instal·lació i amb un cost assequible. L'ús de sensors intel·ligents amb connexió

sense fil i autoidentificació representa una solució molt efectiva, però requereix sensors i circuits integrats de molt baix consum, així com tecnologies de comunicació més eficients com el Bluetooth o LoRA.¹³⁻¹⁷

Dins les diferents tipologies de sensors, els sensors de pressió i temperatura són els més comuns i nombrosos, però requereixen connexions dedicades i invasives en les línies de producció, emprant seccions rígides d'acer en forma de T. La introducció d'aquest tipus de connexió, no només incrementa el cost d'instal·lació i manteniment de la línia, sinó que també introdueix zones de retenció, que poden contribuir a incrementar el risc de contaminació creuada i a la formació de biofilms.¹⁸⁻²⁶

Dins la tipologia de sensors de pressió, existeixen tres tecnologies principals:²⁷⁻³¹

- 1) Piezoresistius. El principi de funcionament consisteix en una resistència variable que és comparada amb resistències de referència. El model més conegut és el pont de Wheatstone.^{32,33} Aquest tipus de sensors són simples, robustos i estables, sent molt competitiu pel que fa al cost. Tanmateix, aquests sensors presenten molta sensibilitat als canvis de temperatura i en requerir alimentació elèctrica moderada, dificulta o impossibilita la seva integració en sistemes en remot.
- 2) Piezoelèctrics. Els sensors piezoelèctrics tenen la propietat de generar un voltatge proporcional a la deformació, presentant una gran sensibilitat als canvis de pressió. No obstant això, a causa de la resistència interna dels dielèctrics, aquest tipus de sensor no és capaç de mesurar pressió estàtica perquè el voltatge generat es va reduint amb el temps.
- 3) Capacitius. Els sensors capacitius estan basats en dos elèctrodes separats per un material aïllant. Quan el sensor es deforma, la separació es modifica i la capacitància es canvia proporcionalment. La capacitància està relacionada amb la constant dielèctrica del material aïllant i la seva geometria, segons es presenta a l'Equació – 1.1.

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad \text{Equació - 1.1}$$

On C és la capacitància (F), ε_r és la constant dielèctrica relativa del material, ε_0 és la constant dielèctrica al buit ($8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$), A és l'àrea dels elèctrodes i d és la distància entre elèctrodes. Aquest tipus de sensor presenten grans avantatges comparats amb els sensors piezoresistius, ja que no es basen en el pas de corrents continus i poden ser alimentats per corrent altern de baixa potència a través del circuit electrònic de mesura. Aquest tipus de circuits acostumen a ser d'alta impedància amb un corrent de treball de l'ordre dels μA . La geometria simple dels sensors en facilita la construcció i miniaturització. Tanmateix, els sensors capacitius són sensibles als camps elèctrics externs i a capacitàncies paràsites, requerint elèctrode de protecció i circuits electrònics més complexos.

Motivació i objectius

Els tres tipus de sensors també es poden construir amb tecnologia de Sistemes Microelectromecànics (MEMS), que permeten una gran reducció de dimensions del sensor. Tot i això, continuen tenint els mateixos avantatges i inconvenients. En la Figura 1.3 es presenta dos exemples de sensors usualment trobats en la indústria.

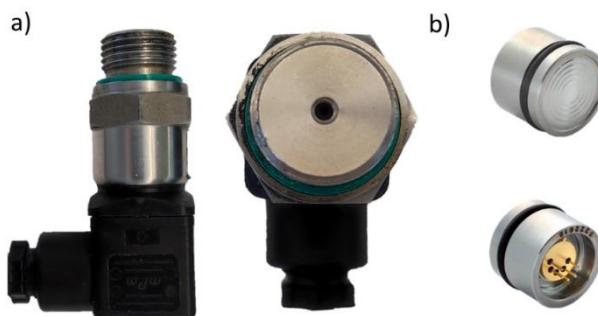


Figura 1.3. Exemple de sensors de pressió comercials, a) sensor universal piezoresistiu amb connexió Hirschmann i b) sensor piezoresistiu amb tecnologia MEMS.

El sensor a) és un sensor de pressió roscat basat en el pont de Wheatston amb un voltatge de treball entre 10 i 30 V amb un corrent màxim de 20 mA amb un cost de 100 a 500 €. El sensor b) és un sensor piezoresistiu construït amb tecnologia MEMS amb un consum de fins a 3 mA amb un cost entre 100 i 200 €. A pesar de la gran reducció en consum que la tecnologia MEMS permet, els valors són molt alts per una aplicació en l'àmbit IoT.

La falta de sensors comercials que facilitin una integració completa de la indústria 4.0, contrasta amb el creixement exponencial en la demanda de canonades flexibles d'alt valor afegit, on es demanen dissenys especialitzats i complexos, on els clients cada cop més requereixen una col·laboració tècnica activa en el procés comercial. Per tant, la indústria dels tubs requereix solucions més tècniques i especialitzades, disruptives amb les antigues tecnologies, que aportin valor, adaptabilitat i seguretat als processos productius.

1.2 Cautxú de silicona a la indústria dels tubs flexibles.

Dins el sector dels tubs flexibles, el cautxú de silicona és l'elastòmer que destaca per la seva alta flexibilitat, resistència a la temperatura i a oxidants, puresa i biocompatibilitat. Els sectors farmacèutic, alimentari i cosmètics solen emprar-los en línies de producció, equips industrials, reactors i dosificadors, tal com es pot veure en la Figura 1.4.

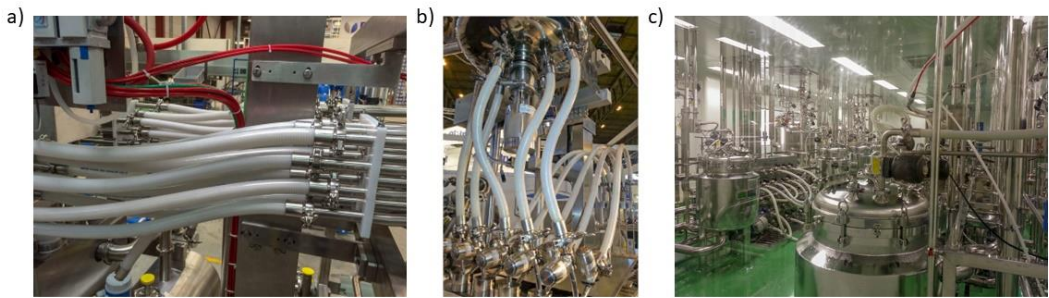


Figura 1.4. a) Línia d'envasat, b) connexions en un reactor i c) línia de producció farmacèutica.

Els tubs de cautxú de silicona presenten una gran resistència a les vibracions, són molt flexibles i fàcils d'adaptar a geometries complexes, suporten les pressions normalment utilitzades, tenen una vida útil superior a altres cautxús i suporten processos freqüents de neteja i esterilització.^{34,35}

La fabricació dels tubs de silicona és un procés artesanal que permet realitzar qualsevol forma i modificació de manera més senzilla en comparació als tubs tradicionals d'acer o cautxú. Els tubs es fabriquen capa a capa amb làmines del cautxú intercalades amb teixits reforçants. En el cas que el tub s'hagi de deformar o aguantar altes pressions, és indispensable col·locar-li un fil d'acer interior per tal de garantir que el tub no col·lapsi, tal com es pot veure en la Figura 1.5. Tot seguit, el tub es vulcanitza a 180 °C i finalment es du a terme el procés de postcurat a 200 °C durant 4 hores per assegurar que el producte no té cap mena d'impuresa.



Figura 1.5. Tub de silicona d'ús farmacèutic i alimentari.

Venair Ibérica, fundada l'any 1986, és una empresa especialitzada en la manufactura de tubs d'alt valor afegit pels sectors industrials i de mobilitat, com vehicles propulsats per piles d'hidrogen, farmacèutic i biotecnològic i alimentari. La seva principal estratègia de mercat s'ha centrat a poder oferir solucions innovadores, fent una forta aposta pel disseny tècnic i investigació en nous materials en I+D.

Venair Ibérica va detectar una demanda creixent de solucions tècniques especialitzades, al mateix temps que s'ha observat un dèficit tecnològic important en el mercat de sensors de pressió i temperatura. Aquesta situació representava una oportunitat de poder desenvolupar una tecnologia

Motivació i objectius

pròpia en el mercat de les canonades flexibles d'alt valor afegit. Arran d'aquest estudi de mercat, Venair va realitzar un projecte per integrar dispositius i sensors comercials en els tubs per mesurar temperatura, pressió i incorporar xips d'informació pel rastreig de traçabilitat del tub.

Inicialment, es va estudiar la integració d'un sensor de pressió universal perforant el tub i ajustant el sensor al tub amb diferents solucions comercials. Aquestes proves van presentar problemes estructurals. Amb subjeccions mecàniques la silicona es deforma i cedeix a la pressió, mentre que els adhesius no són capaços d'adherir-se correctament. A més, aquest sensor només podria ser integrat en construccions sense filferro de reforç, limitant significativament els tipus de productes.

Per intentar solucionar el problema anterior, es van dur a terme proves amb sensors MEMS. Aquests, en ser més petits es va poder integrar entre les capes de silicona del tub, tal com es pot observar en la Figura 1.6. El sensor va poder suportar les temperatures de curat sense danys aparents, però a causa de la baixa adherència entre la silicona del tub i la membrana del sensor, la transducció mostrava un error important en les mesures. A més, la presència del sensor va reduir la resistència mecànica del tub, fet que es va observar amb una disminució significativa de la resistència a l'explosió en comparació amb un tub de referència. Per altra banda, aquest tub tampoc es va poder sotmetre al procés de postcurat, a causa de la limitació tèrmica del sensor, no podent-se complir un requisit indispensable per a la indústria farmacèutica i biotecnològica.

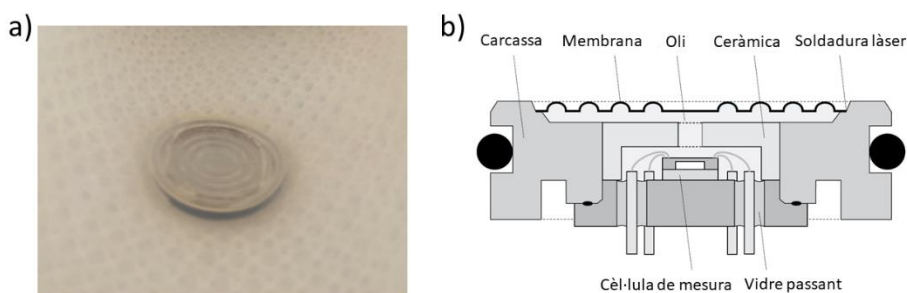


Figura 1.6. a) Sensor de pressió MEMS integrat en un tub de silicona. Està situat darrere la primera capa de silicona per evitar el contacte amb la superfície interna. b) Esquema tècnic del sensor.

Com a alternativa, els sensors flexibles representen la millor opció. Aquest tipus de sensors estan tenint una gran expansió a nivell d'aplicació biomèdica com a sensors de força i deformació, focalitzant-se principalment en tecnologies piezoresistives. Les solucions comercials actuals fan servir principalment termoplàstics com a sistemes aïllants i substrats per a la fabricació dels sensors, limitant notablement la resistència a la temperatura. Un altre problema addicional és la falta d'adherència del cautxú de silicona amb qualsevol altre termoplàstic o catxú. La integració d'un sensor flexible sense adherència provocaria una transducció errònia de la pressió i inestabilitat estructural.²⁹

L'objectiu del present doctorat industrial és desenvolupar una solució integral que incorpori un sensor de pressió als productes de Venair Ibérica, mitjançant el disseny d'un transductor flexible propi, fabricat amb silicona que permeti superar els reptes de les tecnologies actuals.³⁶ Per Venair Ibérica, el desenvolupament d'aquest sensor de silicona representaria una millora significativa en la competitivitat i el consolidaria com a líder en investigació i innovació dins el sector de canonades flexibles, obrint la possibilitat de desenvolupar nous productes i solucions especialitzades innovadores. En l'actualitat, el mercat de sensors flexibles està valorat en 3.600 milions de dòlars amb previsió de créixer fins a 7.600 milions de dòlars pel 2027.²⁹

1.3 Desenvolupament del projecte.

1.3.1 Hipòtesis.

El projecte a desenvolupar parteix de la hipòtesi que mitjançant la fabricació d'un sensor completament de silicona, tant el compost dielèctric com els elèctrodes, permetria la integració en un tub de silicona comercial sense presentar limitacions d'adherència i temperatura (> 200 °C) observats amb altres tecnologies actuals.

Mitjançant un ampli estudi de les formulacions, s'espera poder desenvolupar un compost de silicona dielèctrica amb propietats mecàniques i elèctriques equilibrades i industrialment escalable.

A partir d'un material amb propietats òptimes, la hipòtesi és que el sensor fabricat serà capaç de detectar un interval de deformació del tub inferior al 10%. Per realitzar aquesta transducció, s'espera que el sensor canviï la seva capacítancia linealment amb la deformació.

1.3.2 Objectius.

El sensor de pressió integrat en un tub ha de superar importants reptes tècnics, que definiran l'estratègia d'investigació al llarg del doctorat. Per tant, els objectius es definiran d'acord amb els requisits del procés industrial de Venair Ibérica. Aquests se centren en el procés productiu, característiques del sensor, procés d'integració en sistemes IoT i compliment de totes les normatives i estàndards de qualitat de Venair Ibérica.

Aquests criteris definiran l'assoliment de transferència industrial del desenvolupament i serviran com a criteri d'avaluació de prototips.

Procés productiu.

- 1) Procés de fabricació adaptable al mètode actual de fabricació o requerir la mínima inversió possible.
- 2) Flexibilitat de producció i capacitat de ser integrat en diferents productes.

- 3) La silicona dielèctrica ha de presentar una constant dielèctrica elevada, però s'ha de conservar la integritat mecànica suficient per complir amb els estàndards interns de Venair Ibérica.

Característiques tècniques del sensor.

- 1) El sensor ha de presentar una resposta lineal i proporcional a la pressió interna del tub i respondre en l'interval d'ús dels tubs.
- 2) S'ha de poder utilitzar el sensor fins a 200 °C sense sofrir canvis significatius.
- 3) El sensor idealment ha de presentar característiques tècniques similars als sensors de pressió actuals.
- 4) El sensor ha de tenir un consum mínim per poder ser integrat en sistemes remots, de difícil accés i interconnectats amb tecnologies sense fil.
- 5) El sistema ha de ser compatible amb les tecnologies actuals IoT.

Requisits del sector industrial farmacèutic, alimentari i químic.

- 1) La construcció del tub ha de complir amb les normatives exigides (FDA 21 CFR 177.2600,³⁷ estàndard BfR part XV,³⁸ USP Class VI *in-vivo* test a 121°C,³⁹ ISO 10993-4,⁴⁰ 5,⁴¹ 6⁴² i 10,⁴³ farmacopea 3.1.9⁴⁴ i l'estàndard sanitari 3A 18-03 Class I).⁴⁵
- 2) El tub ha de presentar les mateixes propietats que els productes de referència (compatibilitat química, resistència a la temperatura, pressió de treball i explosió i radi de curvatura màxim).
- 3) La rugositat de l'interior del tub no pot ser modificada, tant en la secció del tub com en els connectors.

1.3.3 Pla de treball.

Per poder demostrar les hipòtesis plantejades en aquest projecte i assolir tots els objectius establerts, s'ha dividit el procés d'investigació en un pla de treball de tres fases, corresponents als tres capítols principals de la tesi.

Fase 1. La tècnica de caracterització central del projecte és l'anàlisi d'impedància. Aquesta tècnica permet la caracterització completa de les propietats elèctriques dels materials. Tanmateix, aquesta tècnica requereix ser adaptada a les mostres de silicona, ja que no hi ha una solució comercial disponible per dur a terme aquesta anàlisi. En el **Capítol 2** es detalla el desenvolupament i validació de la tècnica d'impedància que s'utilitza al llarg d'aquest projecte per determinar les propietats dielèctriques dels materials desenvolupats.

Fase 2. Amb la tècnica d'impedància preparada, la següent es realitzarà el desenvolupament i caracterització dels compòsits. En el **Capítol 3** s'ha comparat experimentalment els additius dielèctrics i matrius de silicona emprats usualment en l'àmbit acadèmic i industrial amb l'ús innovador de dos

additius i la formulació pròpia d'una silicona amb les propietats necessàries per desenvolupar el sensor de pressió.

Fase 3. Finalment, el **Capítol 4** desenvolupa el prototipatge i caracterització dels sensors. La primera part detalla el procés de disseny del circuit electrònic i processament de senyal, mentre que en la segona part es desenvolupa i caracteritza els prototips funcionals de tubs comercials de Venair amb els sensors integrats.

1.4 Referències

- (1) Lasi, H.; Fettke, P.; Kemper, H.-G.; Feld, T.; Hoffmann, M. Industry 4.0. *Bus Inf Syst Eng* 2014, 6 (4), 239–242. <https://doi.org/10.1007/s12599-014-0334-4>.
- (2) Madakam, S.; Ramaswamy, R.; Tripathi, S. Internet of Things (IoT): A Literature Review. *JCC* 2015, 03 (05), 164–173. <https://doi.org/10.4236/jcc.2015.35021>.
- (3) Zhong, R. Y.; Xu, X.; Klotz, E.; Newman, S. T. Intelligent Manufacturing in the Context of Industry 4.0: A Review. *Engineering* 2017, 3 (5), 616–630. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.05.015>.
- (4) Kanoun, O.; Keutel, T.; Viehweger, C.; Zhao, X.; Bradai, S.; Naifar, S.; Trigona, C.; Kallel, B.; Chaour, I.; Bouattour, G.; Khriji, S.; Houssaini, D. E.; Gotz, M. Next Generation Wireless Energy Aware Sensors for Internet of Things: A Review. In 2018 15th International Multi-Conference on Systems, Signals & Devices (SSD); IEEE: Hammamet, 2018; pp 1–6. <https://doi.org/10.1109/SSD.2018.8570695>.
- (5) Zheng, P.; wang, H.; Sang, Z.; Zhong, R. Y.; Liu, Y.; Liu, C.; Mubarak, K.; Yu, S.; Xu, X. Smart Manufacturing Systems for Industry 4.0: Conceptual Framework, Scenarios, and Future Perspectives. *Front. Mech. Eng.* 2018, 13 (2), 137–150. <https://doi.org/10.1007/s11465-018-0499-5>.
- (6) Morgan, J.; Halton, M.; Qiao, Y.; Breslin, J. G. Industry 4.0 Smart Reconfigurable Manufacturing Machines. *Journal of Manufacturing Systems* 2021, 59, 481–506. <https://doi.org/10.1016/j.jmsy.2021.03.001>.
- (7) Siqueira, F.; Davis, J. G. Service Computing for Industry 4.0: State of the Art, Challenges, and Research Opportunities. *ACM Comput. Surv.* 2022, 54 (9), 1–38. <https://doi.org/10.1145/3478680>.
- (8) Visser, M.; van Eck, N. J.; Waltman, L. Large-Scale Comparison of Bibliographic Data Sources: Scopus, Web of Science, Dimensions, Crossref, and Microsoft Academic. *Quantitative Science Studies* 2021, 2 (1), 20–41. https://doi.org/10.1162/qss_a_00112.
- (9) Sjöman, H.; Autiosalo, J.; Juhanko, J.; Kuosmanen, P.; Steinert, M. Using Low-Cost Sensors to Develop a High Precision Lifting Controller Device for an Overhead Crane—Insights and Hypotheses from Prototyping a Heavy Industrial Internet Project. *Sensors* 2018, 18 (10), 3328. <https://doi.org/10.3390/s18103328>.
- (10) Bhatt, G.; Manoharan, K.; Chauhan, P. S.; Bhattacharya, S. MEMS Sensors for Automotive Applications: A Review. In *Sensors for Automotive and Aerospace Applications*; Bhattacharya, S., Agarwal, A. K., Prakash, O., Singh, S., Eds.; Energy, Environment, and Sustainability; Springer Singapore: Singapore, 2019; pp 223–239. https://doi.org/10.1007/978-981-13-3290-6_12.
- (11) Shan, S.; Wen, X.; Wei, Y.; Wang, Z.; Chen, Y. Intelligent Manufacturing in Industry 4.0: A Case Study of Sany Heavy Industry. *Syst Res Behav Sci* 2020, 37 (4), 679–690. <https://doi.org/10.1002/sres.2709>.
- (12) Kuntoğlu, M.; Salur, E.; Gupta, M. K.; Sarıkaya, M.; Pimenov, D. Yu. A State-of-the-Art Review on Sensors and Signal Processing Systems in Mechanical Machining Processes. *Int J Adv Manuf Technol* 2021, 116 (9–10), 2711–2735. <https://doi.org/10.1007/s00170-021-07425-4>.
- (13) Wixted, A. J.; Kinnaird, P.; Larijani, H.; Tait, A.; Ahmadinia, A.; Strachan, N. Evaluation of LoRa and LoRaWAN for Wireless Sensor Networks. In 2016 IEEE SENSORS; IEEE: Orlando, FL, USA, 2016; pp 1–3. <https://doi.org/10.1109/ICSENS.2016.7808712>.

- (14) Rizzi, M.; Ferrari, P.; Flammini, A.; Sisinni, E.; Gidlund, M. Using LoRa for Industrial Wireless Networks. In 2017 IEEE 13th International Workshop on Factory Communication Systems (WFCS); IEEE: Trondheim, Norway, 2017; pp 1–4. <https://doi.org/10.1109/WFCS.2017.7991972>.
- (15) Lee, H.-C.; Ke, K.-H. Monitoring of Large-Area IoT Sensors Using a LoRa Wireless Mesh Network System: Design and Evaluation. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 2018, 67 (9), 2177–2187. <https://doi.org/10.1109/TIM.2018.2814082>.
- (16) Beniwal, V.; Mishra, T.; Jain, A. K.; Mathur, G. Bluetooth-Based Smart Sensor Networks. In Proceedings of Second International Conference on Smart Energy and Communication; Goyal, D., Chaturvedi, P., Nagar, A. K., Purohit, S. D., Eds.; Algorithms for Intelligent Systems; Springer Singapore: Singapore, 2021; pp 349–355. https://doi.org/10.1007/978-981-15-6707-0_33.
- (17) Javaid, M.; Haleem, A.; Singh, R. P.; Rab, S.; Suman, R. Significance of Sensors for Industry 4.0: Roles, Capabilities, and Applications. *Sensors International* 2021, 2, 100110. <https://doi.org/10.1016/j.sintl.2021.100110>.
- (18) Holah, J. T.; Kearney, L. R. Introduction to Biofilms in the Food Industry. In *Biofilms — Science and Technology*; Melo, L. F., Bott, T. R., Fletcher, M., Capdeville, B., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 1992; pp 35–41. https://doi.org/10.1007/978-94-011-1824-8_4.
- (19) Kumar, C. G.; Anand, S. K. Significance of Microbial Biofilms in Food Industry: A Review. *International Journal of Food Microbiology* 1998, 42 (1–2), 9–27. [https://doi.org/10.1016/S0168-1605\(98\)00060-9](https://doi.org/10.1016/S0168-1605(98)00060-9).
- (20) Storgards, E.; Simola, H.; Sjöberg, A.-M.; Wirtanen, G. Hygiene of Gasket Materials Used in Food Processing Equipment Part 1. Food and Bioproducts Processing 1999, 77 (2), 137–145. <https://doi.org/10.1205/096030899532286>.
- (21) Storgards, E.; Simola, H.; Sjöberg, A.-M.; Wirtanen, G. Hygiene of Gasket Materials Used in Food Processing Equipment Part 2. Food and Bioproducts Processing 1999, 77 (2), 146–155. <https://doi.org/10.1205/096030899532295>.
- (22) Prabu, S. L.; Suriyaprakash, T. N. K. Cleaning Validation and Its Importance in Pharmaceutical Industry. 2010, 42 (07), 6.
- (23) Detry, J. G.; Sindic, M.; Deroanne, C. Hygiene and Cleanability: A Focus on Surfaces. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 2010, 50 (7), 583–604. <https://doi.org/10.1080/10408390802565913>.
- (24) Møretro, T.; Langsrud, S. Residential Bacteria on Surfaces in the Food Industry and Their Implications for Food Safety and Quality. 2017, 20.
- (25) Faille, C.; Cunault, C.; Dubois, T.; Bénézech, T. Hygienic Design of Food Processing Lines to Mitigate the Risk of Bacterial Food Contamination with Respect to Environmental Concerns. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 2018, 46, 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.10.002>.
- (26) Fysun, O.; Kern, H.; Wilke, B.; Langowski, H.-C. Evaluation of Factors Influencing Dairy Biofilm Formation in Filling Hoses of Food-Processing Equipment. *Food and Bioproducts Processing* 2019, 113, 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.10.009>.
- (27) Balavalad, K. B.; Sheeparamatti, B. G. A Critical Review of MEMS Capacitive Pressure Sensors. 2015, 187 (4), 10.
- (28) Xu, F.; Li, X.; Shi, Y.; Li, L.; Wang, W.; He, L.; Liu, R. Recent Developments for Flexible Pressure Sensors: A Review. *Micromachines* 2018, 9 (11), 580. <https://doi.org/10.3390/mi9110580>.
- (29) Costa, J. C.; Spina, F.; Lugoda, P.; Garcia-Garcia, L.; Roggen, D.; Münzenrieder, N. Flexible Sensors—From Materials to Applications. *Technologies* 2019, 7 (2), 35. <https://doi.org/10.3390/technologies7020035>.
- (30) Song, P.; Ma, Z.; Ma, J.; Yang, L.; Wei, J.; Zhao, Y.; Zhang, M.; Yang, F.; Wang, X. Recent Progress of Miniature MEMS Pressure Sensors. *Micromachines* 2020, 11 (1), 56. <https://doi.org/10.3390/mi11010056>.
- (31) Jena, S.; Gupta, A. Review on Pressure Sensors: A Perspective from Mechanical to Micro-Electro-Mechanical Systems. *SR* 2021, 41 (3), 320–329. <https://doi.org/10.1108/SR-03-2021-0106>.

- (32) Giordano, J. L. On the Sensitivity, Precision and Resolution in DC Wheatstone Bridges. *Eur. J. Phys.* 1997, 18 (1), 22–27. <https://doi.org/10.1088/0143-0807/18/1/006>.
- (33) Overney, F.; Jeanneret, B. Impedance Bridges: From Wheatstone to Josephson. *Metrologia* 2018, 55 (5), S119–S134. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aacf6c>.
- (34) College of Veterinary and animal Sciences, Mannuthy Kerala Veterinary and Animal Sciences University, India; Thomas, A.; Sathian, C. T. Cleaning-In-Place (CIP) System in Dairy Plant- Review. *IOSRJESTFT* 2014, 8 (6), 41–44. <https://doi.org/10.9790/2402-08634144>.
- (35) Zaffora, A.; Di Franco, F.; Santamaria, M. Corrosion of Stainless Steel in Food and Pharmaceutical Industry. *Current Opinion in Electrochemistry* 2021, 29, 100760. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100760>.
- (36) Rius-Bartra, J. M.; Ferrer-Serrano, N.; Agulló, N.; Borrós, S. High-consistency Silicone Rubber with Reduced Young's Modulus. An Industrial Option to Dielectric Silicone Rubber. *J of Applied Polymer Sci* 2023, 140 (37), e54405. <https://doi.org/10.1002/app.54405>.
- (37) Office of the Federal Register. 21 CFR 177.2600 - Rubber Articles Intended for Repeated Use.; 2011. <https://www.govinfo.gov/app/details/CFR-2011-title21-vol3/CFR-2011-title21-vol3-sec177-2600>.
- (38) *Kunststoffe Im Lebensmittelverkehr. (BfR)-Empfehlungen XV: Silicone*; 2019.
- (39) *The United States Pharmacopoeia: The National Formulary; United States Pharmacopoeial Convention: Rockville, MD, 2019.*
- (40) *Standard ISO 10993-4, Biological Evaluation of Medical Devices — Part 4: Selection of Tests for Interactions with Blood. International Organization for Standardization, Geneva 2017.*
- (41) *Standard ISO 10993-5, Biological Evaluation of Medical Devices — Part 5: Tests for in Vitro Cytotoxicity. International Organization for Standardization, Geneva 2009.*
- (42) *Standard ISO 10993-6, Biological Evaluation of Medical Devices — Part 6: Tests for Local Effects after Implantation. International Organization for Standardization, Geneva 2016.*
- (43) *Standard ISO 10993-10, Biological Evaluation of Medical Devices — Part 10: Tests for Skin Sensitization. International Organization for Standardization, Geneva 2021.*
- (44) España. Ministerio de Sanidad y Consumo. *Real farmacopea española, 3. ed.; Ministerio de Sanidad y Consumo, Agencia Española de Medicamentos y Productos Sanitarios: Ministerio de la Presidencia, Boletín Oficial del Estado: Madrid, 2005.*
- (45) *Standard 3A 18-03, Multiple-Use Rubber and Rubber-Like Materials Used as Product Contact Surfaces in Dairy Equipment. 3-A Sanitary Standards 1999.*

Aquesta pàgina s'ha deixat en blanc intencionadament

Capítol 2. Adaptació de la tècnica d'impedància

2.1 Introducció

La determinació de les propietats elèctriques dels compòsits un punt clau en el desenvolupament d'un material per ser utilitzat en el sensor. Propietats clau com la constant dielèctrica, fenòmens de conductivitat o mòdul elèctric són essencials per estudiar i caracteritzar el material, indicant la capacitat i idoneïtat de cada formulació preparada durant el procés de recerca i optimització. Tanmateix, els compòsits hauran de tenir propietats aïllants, fet que representa un repte tècnic. Els equips de mesura han de treballar propers als límits de detecció, incrementant-se la contribució del soroll i interferències en la mesura. En aquest capítol es tractarà el desenvolupament d'una cel·la de mesura i la validació del mètode per realitzar la caracterització dielèctrica a través de la mesura d'impedància.

2.1.1 La silicona dielèctrica com a EAP.

La resposta electromecànica dels polímers es pot relacionar a través del tensor de Maxwell, sota la suposició d'un material amb resposta elàstica lineal, sense condicions límit i una deformació inferior al 10%, i es defineix com

$$S_z = -\frac{p}{E} = -\frac{\epsilon_r \epsilon_0}{E} \cdot \left(\frac{V}{z}\right)^2 \quad \text{Equació - 2.1}$$

on S_z és l'elongació soferta per l'EAP, p és la pressió de Maxwell, ϵ_r és la constant dielèctrica relativa del material, ϵ_0 és la permitivitat dielèctrica al buit ($8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$), E és el mòdul de Young, V és el voltatge aplicat i z és el gruix del material EAP. En la Figura 2.1 es representa l'esquema d'actuació d'un EAP.

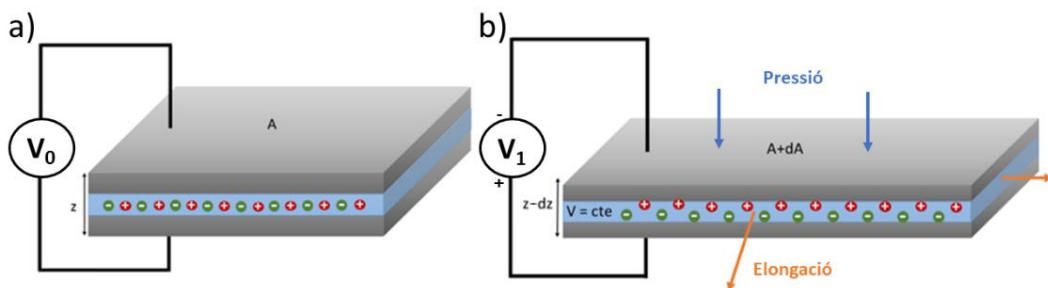


Figura 2.1. Esquema d'actuació d'un dispositiu EAP, a) en repòs i b) sotmès a un alt voltatge.

La silicona dielèctrica és un material que presenta tres modes de funcionament. En el mode actuació, s'aplica un alt voltatge i el polímer experimenta una pressió, reduint el gruix i allargant-se en el pla ortogonal. En el mode de generador, l'EAP actua com a piezoelèctric, generant un camp elèctric quan s'aplica una deformació en el material i posteriorment s'emmagatzema aquesta energia a través

d'un circuit electrònic. En el mode de sensor, l'EAP està contínuament subjecte a un voltatge CC o CA. Quan el sensor es deforma per una força externa, el senyal inicial es veu modificat proporcionalment a la deformació. D'aquesta forma, es poden diferenciar dos tipus de sensors segons les característiques elèctriques: Si el material presenta una resposta piezoelèctrica, aquest genera un voltatge en deformat-se. Aquest tipus presenta una resposta molt ràpida, però el voltatge decau amb el temps a causa de les pèrdues intrínseques del material o resistències internes, no sent útils sota estímuls mecànics continus o dependents del temps; els sensors capacitius presenten valors de resistència interna extremadament baixos i són capaços de mantenir les càrregues en llargs períodes de temps. Quan en aquests condensadors s'aplica una deformació, la seva capacitància es veu modificada pel canvi geomètric i, per tant, modifica la reactància (CA) o la constant de temps (CC). D'aquesta forma es pot detectar un canvi proporcional en el senyal del sensor.

Els diferents modes de funcionament estan relacionats amb l'Equació - 2.1, on els paràmetres independents en el funcionament dels dispositius EAP és la constant dielèctrica i mòdul de Young, els quals són característics de cada formulació de silicona i requereixen ser optimitzats.¹⁻⁵ La constant dielèctrica determina la magnitud de la resposta del material a un camp elèctric i el mòdul de Young defineix la resistència mecànica del material a ser deformat. Per tant, la caracterització dielèctrica és un punt clau en el desenvolupament dels EAP. En aquest estudi s'utilitzarà un equip d'impedància per dur a terme l'anàlisi de les propietats elèctriques, d'on s'extrauran les propietats dielèctriques.

2.1.2 Obtenció de la constant dielèctrica a partir de la impedància.

La determinació de les propietats elèctriques mitjançant anàlisis d'impedància es realitza situant el polímer entre dos elèctrodes paral·lels, fabricant així un condensador, que presentarà una capacitància (C) i una conductància (G) dependent de la freqüència angular del corrent altern (CA) i la geometria

$$C(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon'(\omega) \cdot \frac{A}{z} \quad \text{Equació - 2.2}$$

$$G(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega) \cdot \frac{A}{z} \quad \text{Equació - 2.3}$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad \text{Equació - 2.4}$$

on A és l'àrea, ω és la freqüència angular, ε' i ε'' són la part real i imaginària de la constant dielèctrica, respectivament i ε^* és la constant dielèctrica complexa. La part real defineix la capacitat del material dielèctric per emmagatzemar l'energia del camp elèctric aplicat. La component imaginària defineix la pèrdua d'energia a causa fenòmens de relaxació dielèctrica i conductivitat, la qual s'acostuma a expressar com

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad \text{Equació - 2.5}$$

i els fenòmens de conductivitat a causa del corrent altern (CA) és

$$\sigma_{CA}(\omega) = \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon''(\omega) \quad \text{Equació - 2.6}$$

Aquestes són les principals propietats utilitzades per a la caracterització dielèctrica dels polímers. Tot i que aquestes dades s'han de derivar a partir dels resultats d'impedància de l'equip amb les següents equacions

$$Z = \frac{V(\omega,t)}{I(\omega,t)} = \frac{V_0}{I_0} \cdot (\cos(\varphi) + i \cdot \sin(\varphi)) \quad \text{Equació - 2.7}$$

$$\tan(\delta) = \tan\left(\frac{\pi(90-\varphi)}{180}\right) \quad \text{Equació - 2.8}$$

$$\varepsilon' = \frac{z}{\omega \cdot A \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \quad \text{Equació - 2.9}$$

$$\varepsilon'' = \frac{z}{\omega \cdot A \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \quad ; \quad \varepsilon'' = \varepsilon' \cdot \tan(\delta) \quad \text{Equació - 2.10}$$

on V_0 i I_0 són les amplituds de voltatge i corrent, t és el domini en el temps, φ és la diferència relativa entre les fases i Z , Z' i Z'' són el mòdul de la impedància i la corresponent part real i imaginària de la impedància.⁶⁻⁹

2.1.3 La cel·la de mesura, factor crític en l'anàlisi d'impedància.

La correcta determinació de la impedància de materials sòlids presenta inicialment un repte important centrat en la interfície entre els elèctrodes i el substrat. El principal problema és el contacte deficient entre sòlids, a causa de les imperfeccions superficials i a la possibilitat d'aire atrapat. En tractar-se de mesures d'alta precisió i sensibilitat, és necessari aconseguir un contacte d'alta qualitat per poder dur a terme una anàlisi quantitativa de la mostra, ja que els resultats dependran especialment de la superfície en contacte.

Müller *et al.*¹⁰ van realitzar un estudi amb membranes per piles de combustible, caracteritzant les diferents formulacions amb espectroscòpia d'impedància utilitzant el mateix equip disponible en aquest estudi. Per tal de fer les mesures sobre la membrana van dissenyar i fabricar un suport per mostres per mantenir en contacte els elèctrodes i la membrana. En la Figura 2.2 es presenten els esquemes tècnics basats en el disseny original de la cel·la de mesura.

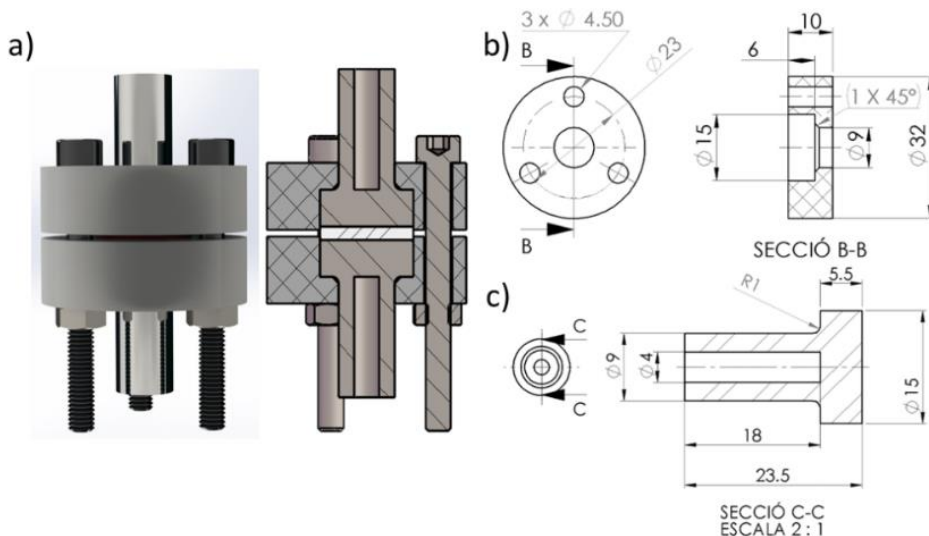


Figura 2.2. Esquema del disseny original de la cel·la de mesura. a) Assemblatge, b) suports de la cel·la en PTFE i c) elèctrodes d'AISI 316.

Aquesta cel·la utilitza una mostra de film de 15 mm de diàmetre i la pressió de la cel·la es controla mitjançant els tres cargols. Per tal d'assegurar un bon contacte elèctric entre els elèctrodes i les membranes, els autors van recobrir les mostres amb pintura conductiva de plata. En aquest estudi no s'ha valorat aquesta opció perquè no hi ha adherència amb la silicona i es produïen curtcircuits en realitzar el contacte. A més, les pintures conductives contenen dissolvents que són absorbits per la silicona, modificant així les seves propietats dielèctriques.

A pesar de la gran importància del contacte elèctric, el nivell tan baix de detecció implica que el soroll pot presentar una contribució molt rellevant en la mesura, dificultant aconseguir suficient precisió i exactitud. En aquest sentit, les interferències electromagnètiques i efectes parasitaris inductius i capacitius són factor clau a tenir en compte durant el disseny del sistema experimental.¹¹⁻¹⁴ L'estàndard ASTM D150¹⁵ defineix els diferents requisits i correccions empíriques per tal de realitzar la determinació de propietats dielèctriques de forma correcta, intentant minimitzar les interferències. En la Figura 2.3 es mostra l'esquema de les diferents capacitàncies presents durant l'ús d'elèctrodes paral·lels.

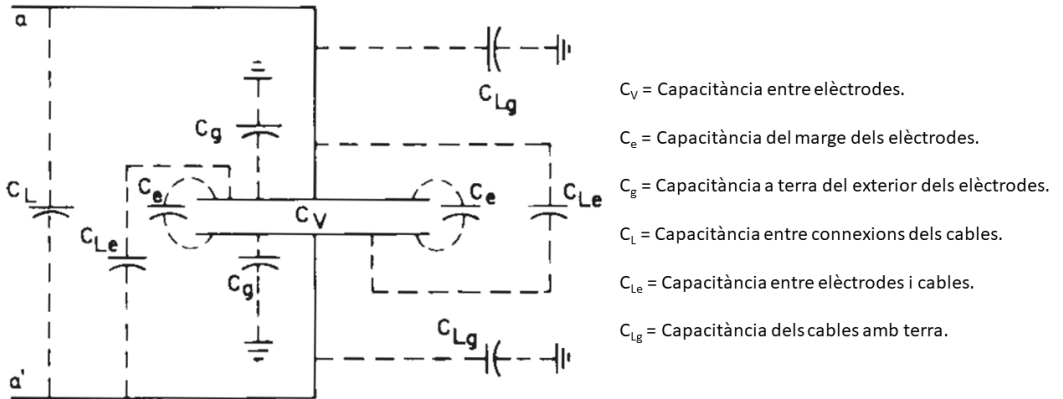


Figura 2.3. Esquema de capacitàncies parasitàries en elèctrodes paral·lels (extracte de la normativa ASTM D150).

L'ASTM D150 recomana utilitzar un tercer elèctrode al voltant del contra-elèctrode, de forma que es redueix notablement el soroll de les mesures a causa de les capacitàncies parasitàries generades entre els elèctrodes. Per tal de calcular l'àrea efectiva d'aquest tipus de cel·les, la norma suggereix l'ús de la funció empírica

$$A_{eff} = \frac{\pi}{4} (D_1 + B^A g)^2 \quad \text{Equació - 2.11}$$

on A_{eff} és l'àrea efectiva, D_1 és el diàmetre de l'elèctrode, g és la distància entre l'elèctrode de mesura i l'elèctrode de protecció. B es defineix com

$$B = 1 - \frac{2}{\pi} \tan^{-1} \left(\frac{g}{2t} \right) - \frac{2t}{\pi \cdot g} \ln \left[1 + \left(\frac{g}{2t} \right)^2 \right] \quad \text{Equació - 2.12}$$

i el factor A té dependència del gruix dels elèctrodes segons

$$\lim_{\frac{g}{t} \geq 1} A \rightarrow \frac{8}{\pi^2} ; \lim_{\frac{g}{t} \leq 1} A \rightarrow 0 \quad \text{Equació - 2.13}$$

A pesar dels detalls indicats en la normativa, aquesta no estandarditza el disseny de les cel·les, requerint-se un procés de disseny i implementació de la cel·la de mesura d'acord amb les recomanacions de la normativa.

Al llarg d'aquest capítol s'estudiarà en detall la influència de la cel·la en la mesura d'impedància. Per fer-ho es combinarà l'estudi experimental i computacional d'una silicona de referència. Els estudis permetran visualitzar els camps elèctrics que es generen en els elèctrodes i com pal·liar els seus efectes mitjançant l'ús d'elèctrodes de protecció. Amb aquests models teòrics es pretén augmentar l'eficiència en el disseny de cel·la de mesura en reduir la quantitat de prototips necessaris de fabricar.

Finalment, es realitzarà una validació de la cel·la desenvolupada per aconseguir un nivell de precisió i exactitud suficients per poder mesurar i diferenciar els compòsits de silicona dielèctrica formulats. La silicona de referència seleccionada ha estat àmpliament estudiada i presenta el cas més extrem en la determinació de la constant dielèctrica, per tant, una correcta determinació d'aquest material asseguraria que el mètode desenvolupat serà suficient per a la caracterització dels compòsits dielèctrics.

2.2 Secció experimental

2.2.1 Materials.

Els elèctrodes s'han fabricat amb acer inoxidable AISI 316. Per les peces metàl·liques auxiliars dels suports de mostres s'ha utilitzat acer inoxidable AISI 304 i PTFE. Els motlles per 100, 200 i 300 μm pel curat de silicona s'han fabricat amb acer inoxidable AISI 304. La silicona de referència és la Sylgard™ 184 (1.03 g/cm³, $\epsilon' = 2.72$ i $\tan(\delta) = 2.57 \cdot 10^{-3}$ a 100 Hz).

2.2.2 Instruments i programari.

El disseny de les diferents peces s'ha realitzat amb el programa SolidWorks® Student Version.

El mecanitzat de les peces s'ha fet amb una fresadora CNC Odisea de 2500W de Alecop, S.COOP.

La simulació de propietats elèctriques s'ha dut a terme amb el programa ComSol Multiphysics 5.6.

L'equip d'impedància utilitzat és l'Autolab PGSTAT302N equipat amb el mòdul FRA32M. Els suports per les mostres i la caixa de Faraday s'han dissenyat i fabricat internament.

El control de l'equip d'impedància s'ha fet a través del programa Nova 2.1.5 de Metrohm Autolab B.V.

S'ha emprat un moment de torsió de $2 \pm 0.2\%$ N·m en les cel·les de mesura per aplicar pressió a les mostres, utilitzant un dinamòmetre digital de Fervi SpA.

El recobriment d'or s'ha dut a terme amb un equip SC7620 Sputter Coater de Polaron Quorum Teck Ltd. S'ha aplicat un corrent de 20 mA a un voltatge d'1 kV durant 60 segons, produint una deposició de 0.2 nm.

2.2.3 Procediments.

Les silicones de referència s'han mesclat en el Speedmixer DAC 400 FVZ d'Hauschild Engineering, seguint les recomanacions del fabricant.

Els films de silicona per fer les anàlisis d'impedància s'han preparat amb una premsa de laboratori de Gibitre Instruments SRL (ISO 23529)¹⁶ a 150 °C durant 10 minuts a una pressió de 240 bars i postcurat a 180 °C durant 2 hores en un forn UT 6420 de Thermo Scientific GmbH amb recirculació d'aire. Els films es poden preparar en un interval entre 80 i 500 µm.

La mostra de silicona s'encunya en forma de disc i es mesura el gruix en 10 punts amb un micròmetre de Limit SE. La mostra es neteja amb isopropanol, s'asseca i es col·loca entre els elèctrodes en la cel·la de mesura. Es deixa temperar la mostra durant 5 minuts i es comença a mesurar el potencial en circuit obert (OCP) fins a estabilitzar-se amb un límit dE/dt de $1 \cdot 10^{-6}$ V/s. Els paràmetres per a la mesura d'impedància s'han establert en un voltatge de 50 mV_{RMS} amb un temps d'integració de 20 segons o 10 cicles per freqüències baixes. Segons la mostra, s'ha aplicat una combinació lineal de 5 funcions sinusoidals per sota del 100 Hz.

2.3 Resultats i discussió

2.3.1 Avaluació inicial de la tècnica EIS.

Els cautxús de silicona són materials amb una capacitat aïllant molt elevada, motiu pel qual s'acostumen a modelar com a circuits resistència – condensador (RC). Per tal de disposar d'una primera aproximació de la resposta d'aquest tipus de circuits, s'ha mesurat el circuit RC d'una cel·la de referència, anomenada “Dummy Cell” i la silicona de referència, utilitzant la cel·la de mesura dissenyada per Müller *et al.* També s'ha avaluat l'efecte de la contaminació electromagnètica ambiental amb una caixa de Faraday i la contribució del contacte elèctric a la mesura. Els resultats s'han inclòs en la Figura 2.4.

En la Figura 2.4.a) es presenten els resultats de circuit de referència RC, on el gràfic Nyquist presenta la recta vertical usual per aquest tipus de circuits. El gràfic Bode mostra la contribució al mòdul de cada component passiu. A baixes impedàncies i altes freqüències, la diferència de fase és de 0°, implicant que el corrent AC està fluint a través de la resistència, obtenint la impedància d'aquesta. A mesura que la freqüència es redueix, l'angle augmenta, implicant que el condensador comença a polaritzar-se i a oferir resistència al corrent fins a freqüències baixes on el condensador presentà la màxima reactància amb un desfasament d'aproximadament 95°.

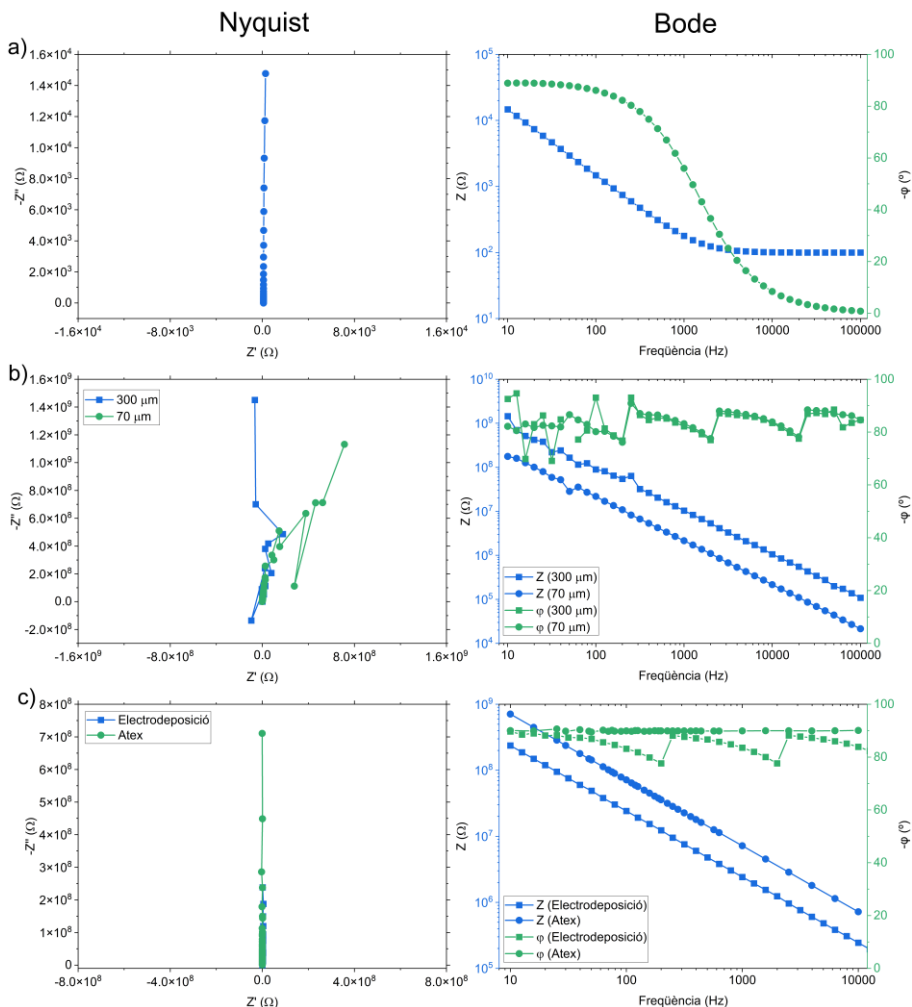


Figura 2.4. Gràfics Nyquist i Bode de a) Dummy Cell, b) Sylgard 184 a 300 i 70 μm i c) Sylgard 184 a 130 μm dins una caixa de Faraday amb contactes d'or o d'Atex.

En la Figura 2.4.b) s'ha avaluat dos films de Sylgard 184 fabricats en dos gruixos diferents, 70 i 300 μm . Es pot observar com el gràfic Nyquist presenta una baixa coherència i valors negatius. El mòdul en el gràfic Bode no presenta desviació, però el desplaçament de fase presenta artificis. A diferència de la Dummy Cell, és d'esperar que la silicona tingui una resposta dielèctrica constant a freqüències elevades, produint una línia horitzontal propera a 100° i a freqüències baixes, s'esperaria una reducció de l'angle de desfasament a causa de fenòmens conductius. Tanmateix, els resultats mostren una tendència horitzontal que s'estén al llarg de tot l'interval de freqüències i presenta multitud d'artificis. Aquests últims es poden atribuir a la presència d'interferències electromagnètiques, capacitàncies parasitàries i un contacte elèctric deficient.

En l'estudi de Müller *et al.* s'utilitza tinta de conductiva de plata per assegurar el contacte elèctric entre les membranes i els elèctrodes. Tanmateix, aquest mètode presenta problemes d'adherència amb

la silicona. Per aquest motiu s'ha valorat l'opció d'electrodeposició d'or de 200 nm i l'ús de silicona conductiva. Aquests mètodes per millorar el contacte elèctric estan recollits en la normativa ASTM D150.

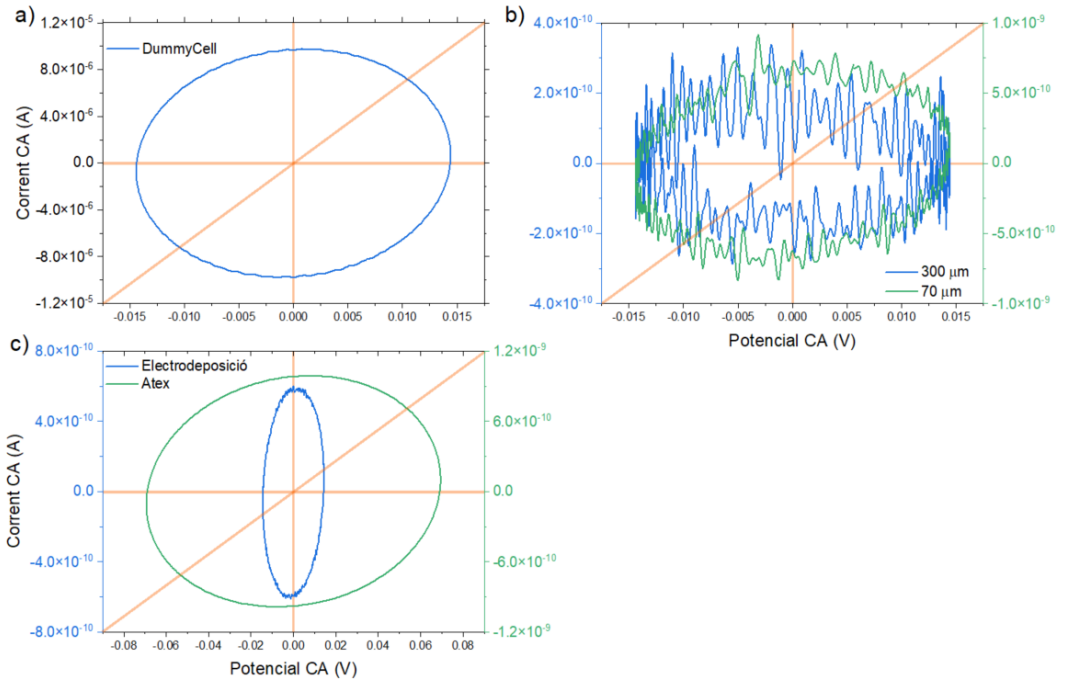


Figura 2.5. Gràfics de Lissajous a) Dummy Cell, b) Sylgard 184 a 300 i 70 μm i c) Sylgard 184 a 130 μm dins una caixa de Faraday amb contactes d'or o d'Atex.

En la Figura 2.4.c) s'ha mesurat la silicona amb electrodeposició i col·locant un film de silicona conductiva Atex. La cel·la de mesura s'ha col·locat dins una caixa de Faraday per evitar la contaminació electromagnètica ambiental. En els resultats es pot observar una millora significativa del gràfic Nyquist amb una recta vertical, tot i que s'observen diferències entre l'electrodeposició i la silicona Atex. En el gràfic Bode es pot veure una millora significativa en el desplaçament d'angle, però l'electrodeposició encara presenten artificis, mentre que els elèctrodes amb silicona Atex presenten els resultats amb tendències similars amb els resultats obtinguts per Wang *et al.*,¹⁷ tot i que no s'observa una reducció de l'angle a freqüències baixes. Aquesta tendència horitzontal estesa de l'angle de desfasament es pot atribuir a la presència de capacitàncies parasitàries amb una contribució molt elevada al senyal.

Per poder avaluar la qualitat de la mesura s'acostuma a utilitzar el gràfic de Lissajous, on es representa el corrent (I) vs voltatge (V) CA. Aquest gràfic permet avaluar la linealitat de la mesura a través de la simetria de l'el·lipse generada, tal com es pot observar en la Figura 2.5, on els resultats obtinguts són coherents amb les observacions fetes en els gràfics Nyquist i Bode.

Adaptació de la tècnica d'impedància

Els resultats de la Figura 2.5.b) presenten un elevat nivell de soroll i una baixa simetria. Per altra banda, a la Figura 2.5.c) s'observa que en utilitzar la caixa de Faraday es redueix significativament el soroll. Tanmateix, l'electrodeposició presenta una baixa simetria si es compara amb la silicona Atex. Tot i que es veu una millora de la mesura en fer servir silicona Atex, els corrents AC mesurats entre 1 Hz i 1 kHz estan per sota de l'ordre d'1 nA, quedant fora dels límits de confiança, 10 nA. Aquest fet explica per què les capacitàncies parasitàries tenen una contribució tan elevada en el senyal obtingut. Per aquest motiu, tot i que la silicona Atex permet un contacte elèctric correcte, és recomanable incrementar el senyal per assegurar que el mètode es fa servir dins els intervals de confiança de l'equip. Per incrementar el corrent mesurat, és imperatiu incrementar l'àrea de contacte amb els elèctrodes i, per tant, redissenyar la cel·la de mesura. Tot i això, per poder realitzar aquest desenvolupament, és necessari estudiar l'origen i l'impacte de les capacitàncies parasitàries en la cel·la per determinar els paràmetres de cel·la més adequats per a realitzar les mesures i fabricar la cel·la.

2.3.2 Avaluació de les variables en la tècnica EIS.

Per tal d'avaluar els efectes en diferents condicions, s'han realitzat simulacions de les condicions de les cel·les de mesura i s'han fet prediccions dels camps elèctrics generats, capacitàncies del sistema i la constant dielèctrica de la mostra. Els sistemes de les simulacions s'han fet seguint les dimensions reals de la cel·la fabricada, incloent-hi la contribució del PTFE i l'aire. En la Figura 2.6 es poden observar el camp elèctric generat en la cel·la de 15 mm, on es visualitza la formació de la capacitància parasitària detectada en els experiments inicials.

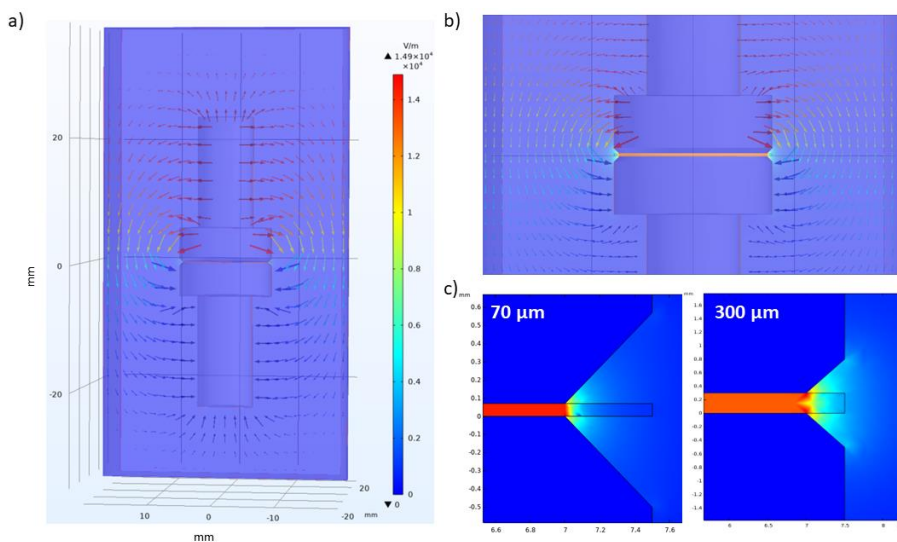


Figura 2.6. Intensitat del camp elèctric a 1 V a) visió global del sistema, b) visió augmentada i c) detall en els extrems de les mostres.

El flux del camp elèctric s'origina en l'elèctrode de treball fins al contra-elèctrode, fet que incrementa artificialment el senyal detectat. En la Figura 2.6.c) es pot observar en detall els límits dels elèctrodes i la mostra, on s'aprecia una transferència directa entre elèctrodes.

En la Taula 2.1 s'ha presentat la comparació dels resultats experimentals i resultats de les simulacions. La silicona de referència utilitzada és la Sylgard™ 184, que té un valor de constant dielèctrica de 2.72 a 100 Hz. Per tant, en els paràmetres de la simulació s'ha fet servir aquest valor i, s'ha calculat la constant dielèctrica mesurada a partir de la divisió de la càrrega acumulada entre el voltatge aplicat (1 V). Els resultats mostren que els valors de constant dielèctrica simulada és molt similars als valors experimentals, validant la consistència de model teòric utilitzat.

Taula 2.1. Resultats de la simulació amb el model de cel·la de mesura de Ø15mm, Ø50mm i Ø100mm.

Diàmetre cel·la (mm)	15	50	100	
Gruix (μm)	70	300	211	211
$\epsilon_{\text{teòric}}$	3.59	3.98	2.78	2.75
$\epsilon_{\text{experimental}}$ (100 Hz)	3.68	3.90		
$\epsilon_{\text{teòric}} - \epsilon_{\text{referència}}$ (2.72).	0.87	1.26	0.06	0.03

Com era d'esperar en base la baixa qualitat de la mesura d'impedància, la constant dielèctrica experimental obtinguda amb la cel·la de mesura presenta una elevada desviació del valor de referència. Aquesta desviació es pot confirmar que és a causa de la presència de la capacítància parasitària entre els elèctrodes, tal com s'observa en la simulació, ja que incrementa la capacítància aparent mesurada. Quan s'incrementa el gruix de la mostra, l'efecte de la capacítància parasitària s'imposa més sobre el camp elèctric a través de la mostra, ja que un augment del gruix redueix la capacítància de la mostra.

Tal com s'ha observat anteriorment, incrementar l'àrea de l'elèctrode incrementaria el senyal mesurat, millorant significativament la relació senyal/soroll. Com es pot veure en la Taula 2.1, incrementar el diàmetre a 50 mm milloraria significativament el senyal en comparació als elèctrodes de 15 mm. Tanmateix, la millora de 50 a 100 mm és més limitada, tot i que la simulació indicaria que la contribució de la capacítància parasitària encara podria ser rellevant.

En aquest punt, caldria valorar la incorporació d'un elèctrode de referència i determinar si amb aquesta integració és possible utilitzar un elèctrode de Ø50mm, ja que la mecanització d'un elèctrode de Ø100mm presenta limitacions, dificultat tècniques de fabricació i una quantitat molt elevada de materials i rebuig.

Per altra banda, la producció de films de qualitat amb gruixos inferiors a 300 μm i diàmetres elevats està limitat per l'equipament de què es disposa, ja que es requereix pressions massa elevades i dificulta l'execució experimental correcta.

2.3.3 Disseny de l'elèctrode de protecció.

Seguint la normativa ASTM D150, els dos paràmetres principals a determinar són la separació entre l'elèctrode protegit i el de protecció i el gruix dels elèctrodes. En la Figura 2.7 es pot observar la simulació del camp elèctric produït en la interfície de l'elèctrode de protecció i el desplaçament elèctric del camp en tres configuracions representatives.

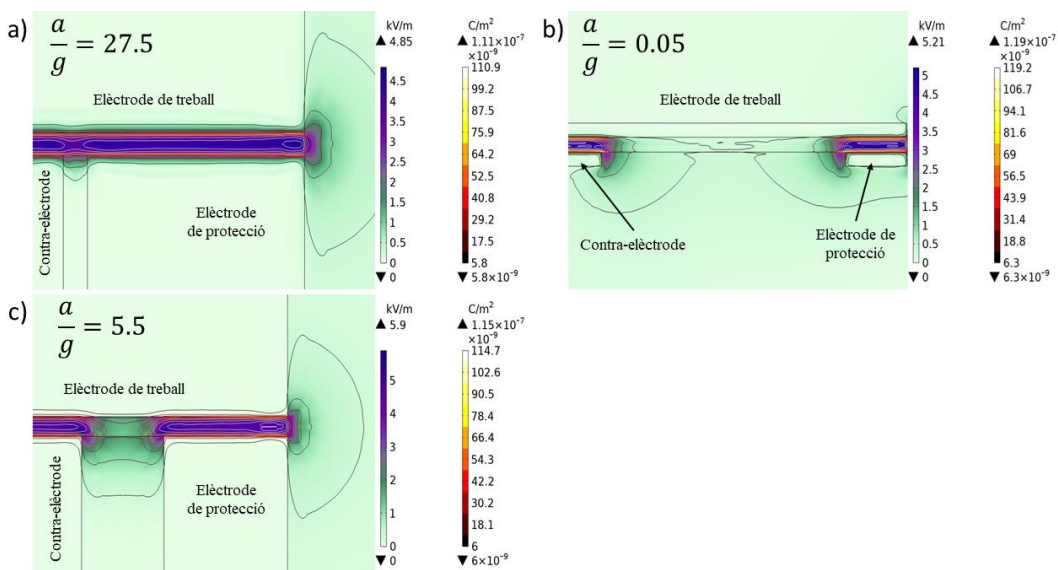


Figura 2.7. Visió detallada de la simulació dels elèctrodes de protecció, a) $g = 0.2$ mm, b) $g = 4$ mm i elèctrodes de 0.2 mm de gruix i c) $g = 1$ mm. La superfície correspon a la intensitat de E (kV/m) i els contorns al desplaçament elèctric de E (C/m²).

En la configuració a) es pot observar que no hi ha transferència electrònica entre l'elèctrode de treball i el contra-elèctrode, destacant la gran efectivitat de poder disposar d'un elèctrode de protecció el més pròxim possible. La configuració b) presenta els desplaçaments més notables i irregulars, mentre que la c) presenta transferències més reduïdes. Els resultats de les simulacions s'han recopilat en la Taula 2.2, on l'àrea efectiva s'ha calculat segons l'Equació - 2.11.

Els resultats de les simulacions presenten valors consistents amb les observacions dels camps elèctrics i desplaçaments elèctrics. La configuració amb l'elèctrode de protecció amb una distància mínima presenta el valor més proper al de la referència perquè el volum del camp elèctric és més similar a la geometria del material dielèctric. En canvi, les altres dues configuracions presenten desviacions en el volum del camp elèctric, incrementant artificialment la constant dielèctrica en presentar una superfície aparent major.

Taula 2.2. Resultats de la simulació entre diferents configuracions d'elèctrodes de protecció.

Disseny	a)	b)	c)
Gruix elèctrodes (μm)	5.5	0.2	5.5
Distància de protecció (mm)	0.2	4	1
Factor B	0.25	4.54	2.01
Àrea efectiva (mm^2)	$1.97 \cdot 10^{-3}$	$3.43 \cdot 10^{-3}$	$2.12 \cdot 10^{-3}$
Capacitància (F)	$2.25 \cdot 10^{-11}$	$2.29 \cdot 10^{-10}$	$2.27 \cdot 10^{-10}$
$\epsilon_{\text{teòric}}$	2.73	2.79	2.76
$\epsilon_{\text{teòric}} - \epsilon_{\text{referència (2.72)}}$	0.01	0.07	0.04

A pesar de l'elevada exactitud que s'esperaria amb una separació de 0.2 mm, aquesta precisió del mecanitzat no és accessible amb els equips de què es disposa. A causa d'aquesta limitació, s'ha escollit com a òptima la configuració c) amb un elèctrode de protecció separat 1 mm. El diàmetre de 50 mm contribueix en incrementar el senyal mesurat per l'equip, mentre que l'elèctrode de protecció hauria de reduir significativament la contribució de les capacitàncies parasitàries, millorant tant exactitud com precisió.

2.3.4 Disseny i construcció de la cel·la de mesura.

D'acord amb els resultats experimentals obtinguts amb la cel·la dissenyada per Müller *et al.* i les prediccions realitzades dels camps elèctrics de diferents dissenys d'elèctrodes, s'ha construït una cel·la amb un elèctrode de treball de Ø55mm i un elèctrode de mesura de Ø50mm equipat amb un elèctrode de protecció. També s'ha millorat el disseny amb una capacitat modular per instal·lar diferents elèctrodes i amb la capacitat de controlar la pressió aplicada amb precisió.

En la Figura 2.8 es troben els esquemes tècnics de l'elèctrode de Ø50mm i l'elèctrode de protecció en forma d'anella, construïts en acer inoxidable AISI 316 i el suport estructural, construït en PTFE, amb una separació d'1 mm entre ambdós elèctrodes. A través d'un cargol de fixació amb punta cònica introduït en l'obertura del suport, és possible realitzar la connexió a la presa de terra de l'elèctrode de protecció.

Amb aquest suport, els elèctrodes de mesura queden completament aïllats elèctricament i l'ajust coincident amb les ranures de PTFE, asseguren un medi continu al voltant dels elèctrodes de mesura.

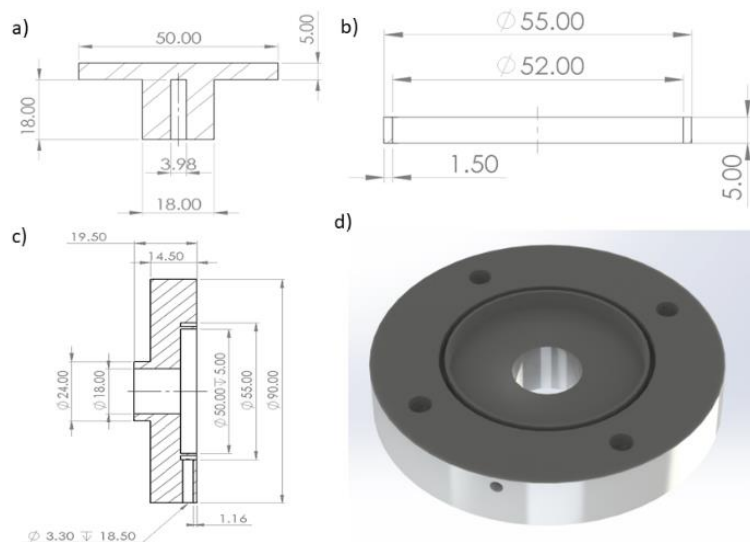


Figura 2.8. Esquemes tècnics de fabricació de, a) elèctrode de protecció, b) contra-elèctrode, c) suport dels elèctrodes i d) visió isomètrica del suport.

El disseny original de Müller *et al.*, presentava un problema a l'hora de controlar la pressió aplicada. El sistema de tres visos no es pot ajustar per tal que apliqui una força equivalent en els tres punts, sent difícil la reproductibilitat de les mesures. Per aquest motiu s'ha dissenyat una pinça, veure Figura 2.9, que regula la força aplicada a través d'un cargol de fixació de cap pla amb rosca de precisió. Si el cargol està ben lubricat, la pressió aplicada es pot controlar mitjançant una clau dinamomètrica de precisió.

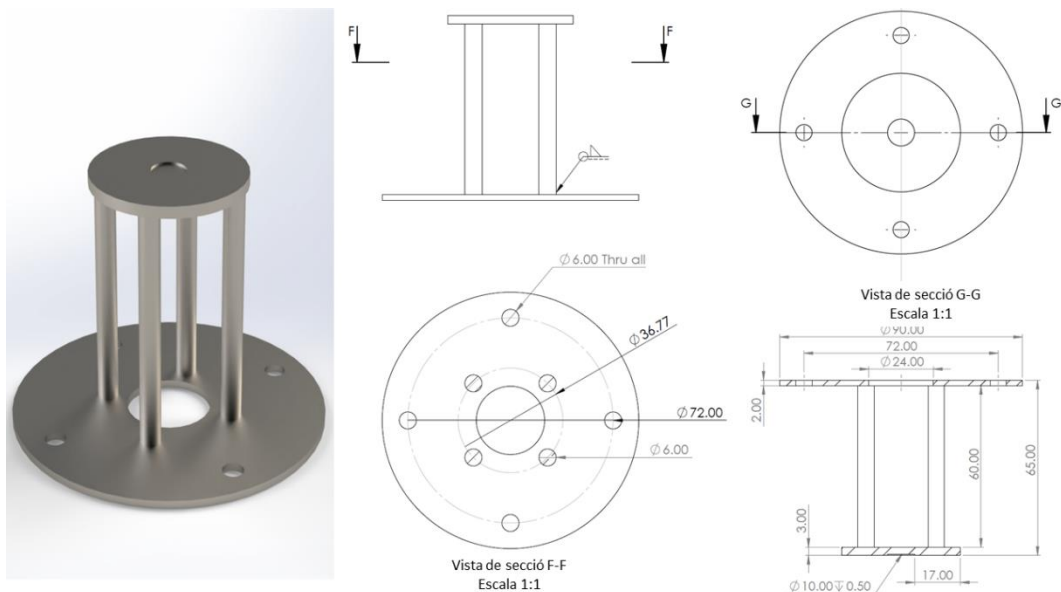


Figura 2.9. Esquema tècnic de fabricació de la pinça de pressió uniforme.

En la Figura 2.10 es presenta l'esquema tècnic de la cel·la construïda. Com es pot observar, els suports dels elèctrodes són modulars, fet que permet intercanviar amb rapidesa entre diferents tipus d'elèctrodes, diàmetres i gruixos.

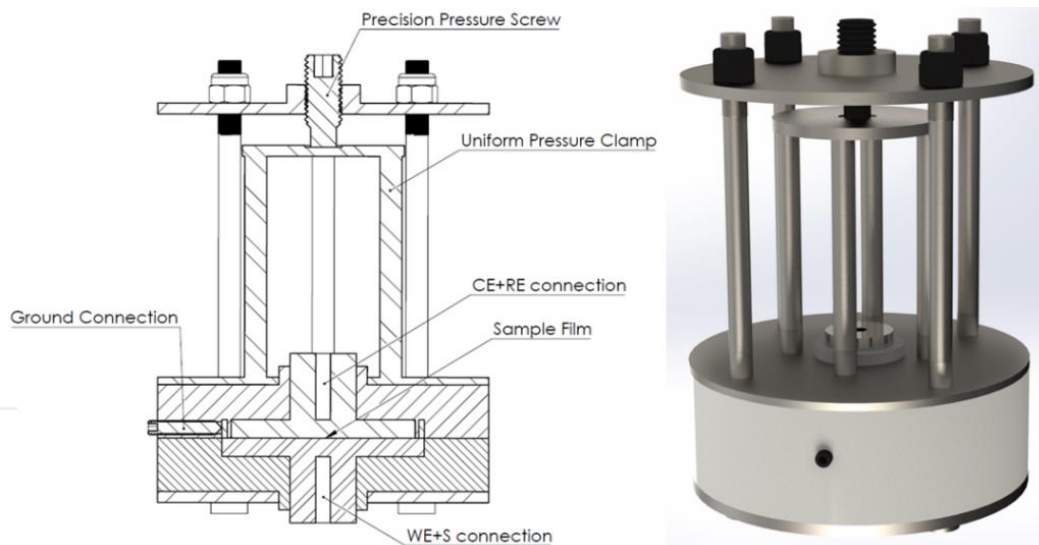


Figura 2.10. Esquema complet de la cel·la de mesura construïda

La pressió es distribueix equitativament. El cargol de precisió pressiona la pinça superior i, al mateix temps, transfereix la força en direcció contrària a través dels passadors, fixant el suport des de la base. Les pinces, en disposar d'una gran superfície plana en contacte amb els suports, s'assegura que la força aplicada es transmet de forma equivalent a través dels 4 punts de fixació. Amb aquest disseny s'aconsegueix una alta reproductibilitat de les condicions de mesura, a més, la pressió uniforme de la mostra permet que l'aire atrapat sigui expulsat a l'exterior.

Mitjançant l'estudi teòric dels factors que intervenen en la mesura d'impedància, s'ha pogut dissenyar una cel·la de mesura que hauria de ser capaç de mesurar amb una elevada exactitud i precisió. Tanmateix, s'ha de validar que aquestes prediccions teòriques s'ajusten a les mesures experimentals.

2.3.5 Validació de les mesures d'impedància.

La cel·la de mesura construïda s'ha comparat amb la proposada per Müller *et al.* de Ø15 mm. També s'ha avaluat l'efecte d'utilitzar directament la silicona sobre els elèctrodes en contrast amb utilitzar la silicona Atex per la interfície. Per avaluar la qualitat global de la mesura, s'ha obtingut l'espectre d'impedàncies de 10 kHz fins a 10 Hz utilitzant mostres de Sylgard™ 184 tal com es pot observar en la Figura 2.11.

Adaptació de la tècnica d'impedància

La cel·la de Ø15 mm presenta un mòdul d'impedància molt superior a la de Ø50 mm, per tant, l'increment de diàmetre ha augmentat un ordre de magnitud el senyal mesurat, estant dintre d'un interval acceptable de mesura. Per altra banda, l'angle de desfasament mostra que la cel·la de Ø15 mm té una tendència totalment horitzontal i amb un grau elevat de soroll a freqüències baixes. Per altra banda, la cel·la construïda presenta una millora significativa, on s'observa que a freqüències baixes té una tendència a reduir l'angle i no presenta soroll en la mesura. Els gràfics de Lissajous confirmen que les mesures s'han realitzat correctament i els elèctrodes de Ø50 mm presenten una major simetria i un interval de corrent un ordre de magnitud superior. Per tant, tal com s'esperava, s'ha incrementat significativament el senyal de la mesura.

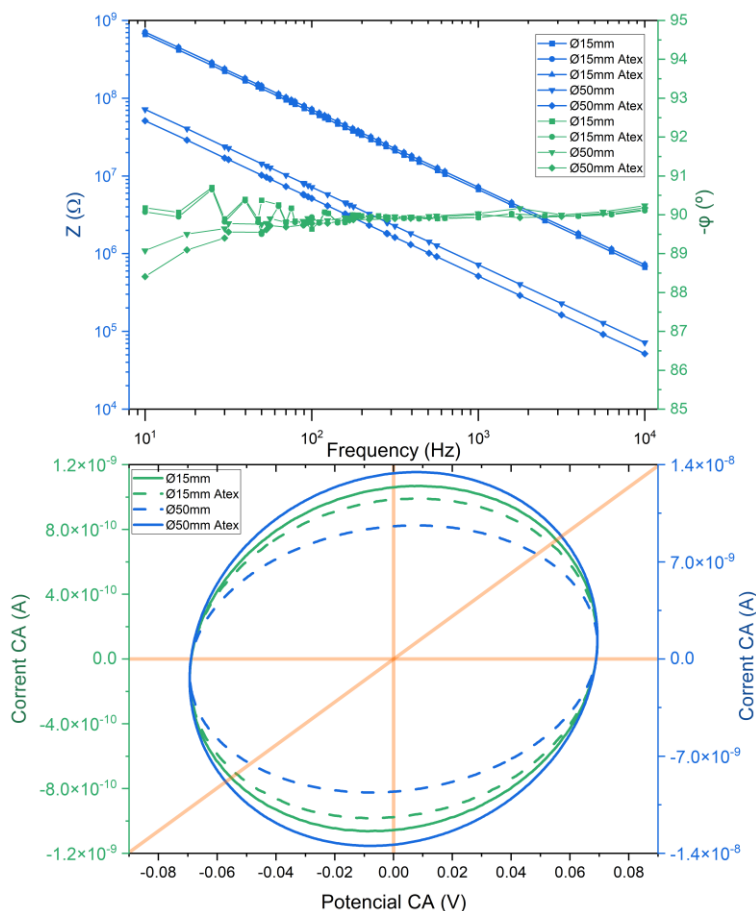


Figura 2.11. Gràfic Bode i Lissajous (100 Hz) obtinguts per les diferents cel·les de mesura

Per poder avaluar quantitativament de la qualitat de l'espectre d'impedància obtingut s'ha d'avaluar mitjançant l'anàlisi de Kroning-Kramers (KK), on els valors de l'ajust per mínims quadrats es presenten en la Taula 1.¹⁸

Taula 1. Mitjana dels resultats de l'anàlisi de Kroning-Kramers.

	$\chi^2(\mathbf{Z})$	$\chi^2(\mathbf{Z}')$	$\chi^2(-\mathbf{Z}'')$
Ø15	$1.00 \cdot 10^{-5}$	$7.08 \cdot 10^{-6}$	$2.94 \cdot 10^{-6}$
Ø15 Atex	$2.07 \cdot 10^{-5}$	$1.09 \cdot 10^{-5}$	$9.83 \cdot 10^{-6}$
Ø50	$6.26 \cdot 10^{-7}$	$2.63 \cdot 10^{-7}$	$3.63 \cdot 10^{-7}$
Ø50 Atex	$7.12 \cdot 10^{-7}$	$3.36 \cdot 10^{-7}$	$3.77 \cdot 10^{-7}$

Els espectres obtinguts amb les cel·les de Ø15mm, presentats en la Figura 2.11 han mostrat una gran dispersió en els valors de diferència de fase, empitjorant notablement la qualitat de l'espectre. Els valors d'ajust de KK superior a $1 \cdot 10^{-7}$, valor considerat llindar per acceptar com a vàlids, mostren que la mesura no es pot realitzar de forma correcta amb aquesta cel·la.

Per altra banda, els resultats d'impedància s'han d'ajustar a un circuit elèctric equivalent per poder interpretar la impedància en termes físics. Els resultats de l'ajust es troben en la Taula 2.3. Les cel·les de Ø15 mm presenten un error estimat molt desproporcionat, a causa de la gran dispersió de valors en l'angle de desfasament. Aquests errors de mesura també es tradueixen en un error significatiu en la determinació de la constant dielèctrica, tal com s'observava a l'estudi computacional.

Taula 2.3. Paràmetres d'ajust del circuit equivalent (RC).

	Ø15	Ø15 Atex	Ø50	Ø50 Atex
R (Ω)	$1.1 \cdot 10^{12}$	$1.1 \cdot 10^{12}$	$4.2 \cdot 10^9$	$3.9 \cdot 10^9$
C (F)	$2.5 \cdot 10^{-11}$	$2.5 \cdot 10^{-11}$	$2.4 \cdot 10^{-10}$	$2.8 \cdot 10^{-10}$
Error R (%)	525	604	9	9
Error C(%)	0.072	0.082	0.035	0.035
χ^2 (ajust)	$6 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$
ϵ'	3.1 ± 0.1	3.3 ± 0.2	2.4 ± 0.1	2.72 ± 0.05

Per altra banda, la millora en la resposta d'impedància a l'increment de diàmetre i utilitzar l'elèctrode de protecció ha permès que el circuit RC s'ajusti amb un error de predicció molt reduït, tant pel condensador com per la resistència, ajustant-se perfectament al model. Tanmateix, es pot comprovar que l'ús directe dels elèctrodes mostra una desviació important de la constant dielèctrica, reduint notablement el seu valor. Aquest fenomen és a causa d'un contacte elèctric deficient amb la mostra mesurada. Quan s'afegeix silicona conductiva Atex es pot observar com la mesura presenta una millora significativa en exactitud i precisió respecte als valors de referència. El proveïdor de la silicona Sylgard 184 aporta valors de $\epsilon' = 2.72$ i $\tan(\delta) = 2.57 \cdot 10^{-3}$ a 100 Hz, que s'han fet servir de referència. Les mostres s'han mesurat per quadruplicat i es presenten en la Figura 2.12.

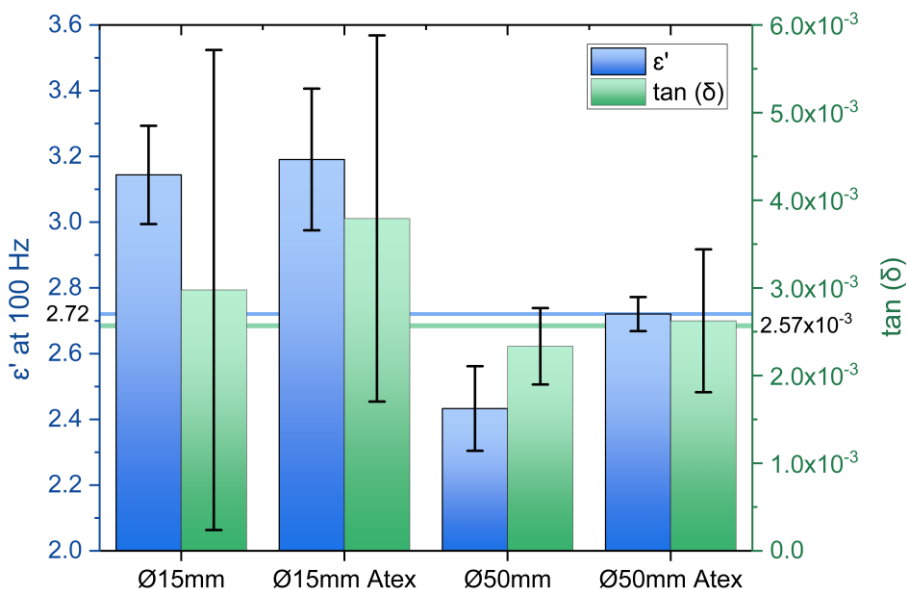


Figura 2.12. Valors mesurats de ϵ' i $\tan(\delta)$ i nivells de referència.

Els valors són consistents amb les observacions anteriors, on es pot veure com les cel·les de Ø15 mm presenten una gran desviació en la constant dielèctrica a causa de la presència de capacitàncies parasitàries, confirmat amb la gran desviació estàndard present en la $\tan(\delta)$. En el cas de la cel·la de Ø50 mm amb elèctrode de protecció, s'observa un valor de ϵ' inferior, degut a un contacte elèctric deficient amb la mostra, a causa de l'estructuració superficial microscòpica i a aire atrapat ($\epsilon' = 1$), que redueix l'àrea efectiva. Tanmateix, la presència de l'elèctrode de protecció garanteix una mesura de la $\tan(\delta)$ amb una millora notable de la precisió en comparació amb la cel·la de Ø15 mm. Quan el contacte elèctric de la cel·la de Ø50 mm amb elèctrode de protecció es millora utilitzant silicona Atex, els valors obtinguts s'ajusten amb gran exactitud als valors de referència.

2.4 Conclusions

La determinació de les propietats dielèctriques de la silicona presenta un repte tècnic, ja que els equips especialitzats són molt poc comuns. En aquest capítol s'ha adaptat i desenvolupat un mètode basat en l'anàlisi d'impedàncies. Inicialment, s'ha construït i provat el disseny original de cel·la de mesura de Müller *et al.*, però s'ha observat que presenta problemes per mesurar correctament la silicona. Mitjançant estudis computacionals, s'ha estudiat les diferents variables que afecten a la mesura d'impedància i s'han valorat les opcions tècniques per dissenyar i construir una cel·la de mesura que compleixi amb els requisits de la normativa ASTM D150.

Posteriorment, s'ha realitzat una comparació entre la cel·la original de Müller *et al.* i la cel·la de mesura desenvolupada en aquest estudi. El nou disseny ha permès mesurar amb gran exactitud la ϵ' i $\tan(\delta)$ de la silicona Sylgard™ 184. L'ús de l'eina computacional ha demostrat una gran eficiència en

el desenvolupament, ja que només s'ha requerit la construcció d'un sol prototip de la cel·la de mesura per aconseguir dur a terme l'anàlisi d'impedància correctament. D'aquesta manera, es disposa d'un mètode òptim i validat per fer la determinació de les propietats dielèctriques dels composts desenvolupats en aquest projecte.

2.5 Referències

- (1) Brochu, P.; Pei, Q. Advances in Dielectric Elastomers for Actuators and Artificial Muscles. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31* (1), 10–36. <https://doi.org/10.1002/marc.200900425>.
- (2) Madsen, F. B.; Daugaard, A. E.; Hvilsted, S.; Skov, A. L. The Current State of Silicone-Based Dielectric Elastomer Transducers. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37* (5), 378–413. <https://doi.org/10.1002/marc.201500576>.
- (3) Wang, T.; Farajollahi, M.; Choi, Y. S.; Lin, I.-T.; Marshall, J. E.; Thompson, N. M.; Kar-Narayan, S.; Madden, J. D. W.; Smoukov, S. K. Electroactive Polymers for Sensing. *Interface Focus.* **2016**, *6* (4), 20160026. <https://doi.org/10.1098/rsfs.2016.0026>.
- (4) Muralisrinivasan Natamai Subramanian. *Electroactive Polymers: Synthesis and Applications*; De Gruyter: Berlin Boston, 2021.
- (5) Khan, M.; Li, T.; Hayat, A.; Zada, A.; Ali, T.; Uddin, I.; Hayat, A.; Khan, M.; Ullah, A.; Hussain, A.; Zhao, T. A Concise Review on the Elastomeric Behavior of Electroactive Polymer Materials. *Int J Energy Res* **2021**, *45* (10), 14306–14337. <https://doi.org/10.1002/er.6747>.
- (6) Vassilikou-Dova, A.; Kalogeras, I. M. Dielectric Analysis (DEA). In *Thermal Analysis of Polymers*; Menczel, J. D., Prime, R. B., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2009; pp 497–613. <https://doi.org/10.1002/9780470423837.ch6>.
- (7) Lvovich, V. F. *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*; Wiley: Hoboken, N.J, 2012.
- (8) Bonanos, N.; Pissis, P.; Macdonald, J. R. Impedance Spectroscopy of Dielectrics and Electronic Conductors. In *Characterization of Materials*; Kaufmann, E. N., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2012; p com121. <https://doi.org/10.1002/0471266965.com121>.
- (9) Joshi, J. H.; Kanchan, D. K.; Joshi, M. J.; Jethva, H. O.; Parikh, K. D. Dielectric Relaxation, Complex Impedance and Modulus Spectroscopic Studies of Mix Phase Rod like Cobalt Sulfide Nanoparticles. *Materials Research Bulletin* **2017**, *93*, 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.04.013>.
- (10) Müller, F.; Ferreira, C. A.; Azambuja, D. S.; Alemán, C.; Armelin, E. Measuring the Proton Conductivity of Ion-Exchange Membranes Using Electrochemical Impedance Spectroscopy and Through-Plane Cell. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (4), 1102–1112. <https://doi.org/10.1021/jp409675z>.
- (11) Lisowski, M.; Skopec, A. Effective Area of Thin Guarded Electrode in Determining of Permittivity and Volume Resistivity. *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **2009**, *16* (1), 24–31. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2009.4784548>.
- (12) Chuang, W.-C.; Wang, C.-W.; Chu, W.-C.; Chang, P.-Z.; Hu, Y.-C. The Fringe Capacitance Formula of Microstructures. *J. Micromech. Microeng.* **2012**, *22* (2), 025015. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/22/2/025015>.
- (13) Xu, Z.; Zhang, Y.; Zhang, Y. The Influence of Parameters of Disk Electrode with Guard Electrode System and Sample on Permittivity Error Caused by Equivalent Electrode Area Calculation and Its Correction Method. *Measurement* **2018**, *129*, 37–50. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.05.048>.
- (14) Lee, H.-G.; Kim, J.-G. Volume and Surface Resistivity Measurement of Insulating Materials Using Guard-Ring Terminal Electrodes. *Energies* **2020**, *13* (11), 2811. <https://doi.org/10.3390/en13112811>.
- (15) ASTM D150-98. *Test Methods for AC Loss Characteristics and Permittivity (Dielectric Constant) of Solid Electrical Insulation*; ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D0150-98>.

- (16) Standard ISO 23529, General Procedures for Preparing and Conditioning Test Pieces for Physical Test Methods. *International Organization for Standardization, Geneva* **2016**.
- (17) Wang, Z.; Yin, C.; Li, J.; Yang, Y.; Chen, L.; Luo, Y.; Liu, Y.; He, C.; Fang, P. Electrochemical Impedance Study of Water Transportation in Corona-Aged Silicone Rubber: Effect of Applied Voltage. *J Mater Sci* **2018**, *53* (18), 12871–12884. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2523-x>.
- (18) Sadkowski, A.; Dolata, M.; Diard, J.-P. Kramers-Kronig Transforms as Validation of Electrochemical Impedance Data Near Discontinuity. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151* (1), E20. <https://doi.org/10.1149/1.1633270>.

Capítol 3. Formulació de silicones dielèctriques

3.1 Introducció

En els capítols anteriors s'ha discutit la importància de mantenir una relació òptima entre la constant dielèctrica i el mòdul de Young. Per poder desenvolupar un material amb una elevada resposta electromecànica, és necessari seleccionar una matriu de silicona adient, així com un additiu dielèctric que incrementi significativament la constant dielèctrica, però sense incrementar-ne els fenòmens de relaxació dielèctrica o conductius. En el present capítol es tractarà l'estudi i desenvolupament dels compòsits de silicona dielèctrica comparant diferents tipus de matrius de cautxú de silicona i additius dielèctrics amb l'objectiu d'obtenir un compòsit dielèctric amb les propietats adients per ser aplicat en la fabricació de sensors flexibles de pressió.

3.1.1 Matrius de cautxú de silicona.

Els cautxús de silicona es classifiquen principalment segons la viscositat i pes molecular (M_w) del polímer en dos blocs: la silicona d'alta consistència (HCR) amb $M_w > 400,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; i la silicona líquida (LSR) amb $M_w < 200,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, tal com es pot observar en la Figura 3.1. Els polímers de silicona *per se* no presenten unes propietats mecàniques adients per ser utilitzats en la majoria d'aplicacions, fet pel qual s'acostumen a reforçar mitjançant sílice.¹

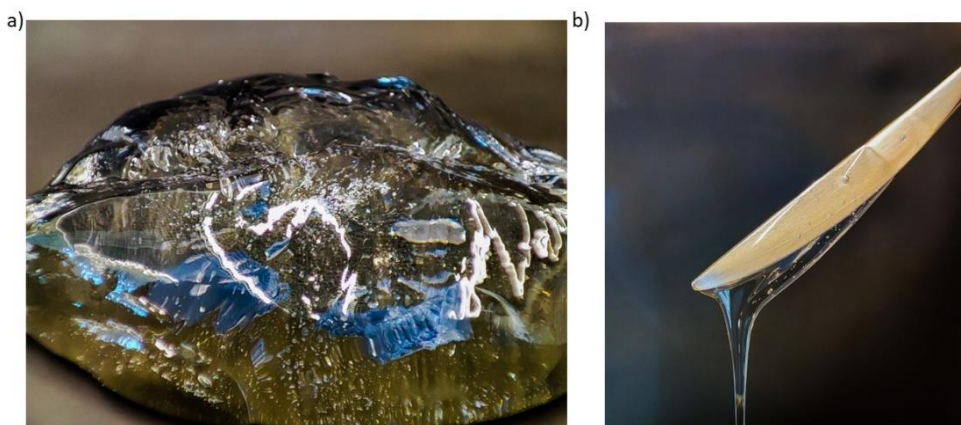


Figura 3.1. Polímers de silicona de a) HCR i b) LSR

Les silicones HCR es fabriquen seguint els processos estàndard de la indústria del cautxú, mitjançant mescladors interns i calandres. Les HCR representen el principal producte de silicona més utilitzat en la indústria, tal com es pot observar en la Figura 3.2 amb un creixement estimat fins a 2026 d'un 3% anual.² Es tracta d'un material molt versàtil amb excel·lents propietats que pot ser emprat per a la fabricació manual, com en els tubs de silicona, o bé en sistemes d'emmotllaments, injecció o

extrusió. L'excel·lent processabilitat i els mètodes estandarditzats en la indústria el fa ideal per escalar i desenvolupar nous productes, on la formulació sota demanda és un procés usual. Tanmateix, les formulacions estàndard de cautxú de silicona generalment estan dissenyades per tenir un mòdul de Young elevat, ja que és una propietat necessària per a les aplicacions comunes d'aquests materials. Tal com s'ha explicat en el capítol anterior (vegeu Capítol II, secció 2.1.1), el mòdul determina la resistència del material a ser deformat, per tant, un elevat mòdul pot representar un problema important per aplicacions dielèctriques.³

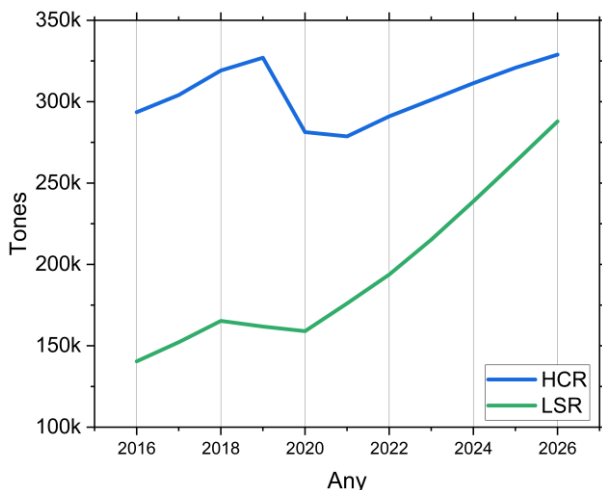


Figura 3.2. Evolució del mercat de la silicona HCR i LSR i previsió de creixement.

Per altra banda, les LSR són una especialitat dins el sector de les silicones, tot i que en els últims anys els principals fabricants de silicona han incrementat notablement la seva capacitat productiva. La principal característica que afavorit l'ús de les LSR és la baixa viscositat d'aquests materials, que ha permès millorar significativament els processos d'injecció, impressió 3D i encapsulament de components elèctrics. El ràpid desenvolupament del sector tecnològic ha incrementat la demanda de LSR, on s'espera un creixement anual del 10% fins al 2026.² Les LSR és un producte que ofereix excel·lents propietats mecàniques, però les formulacions comercials són més complexes que altres tipus de silicones i la seva modificació, tant pel que fa als additius com als sistemes de curat, acostuma a provocar canvis crítics en les propietats mecàniques i de processament, perdent així les característiques necessàries per a aquest sector.^{4,5}

Tot i la complexitat que presenten, les LSR han estat la principal matriu polimèrica utilitzada en el desenvolupament de silicones dielèctriques, ja que existeixen diverses formulacions comercials que parteixen d'un baix mòdul de Young i una baixa viscositat. Els principals motius que han motivat l'ús de les LSR són la facilitat en què poden ser processades en equips comuns de laboratori i que permeten aconseguir compòsits amb valors de mòdul de Young per sota d'1 MPa.⁶

Els cautxús de silicona s'acostumen a sintetitzar juntament amb grups vinils. Aquests són utilitzats per accelerar la reticulació per peròxids o per realitzar reaccions d'hidrosililació catalitzada pel complex de Karstedt entre un grup vinyl i hidrosilans o hidrosiloxans.⁷⁻¹⁰ En funció de la posició i concentració dels grups vinils, veure Figura 3.3, els cautxús de silicona presenten propietats molt diferenciades.

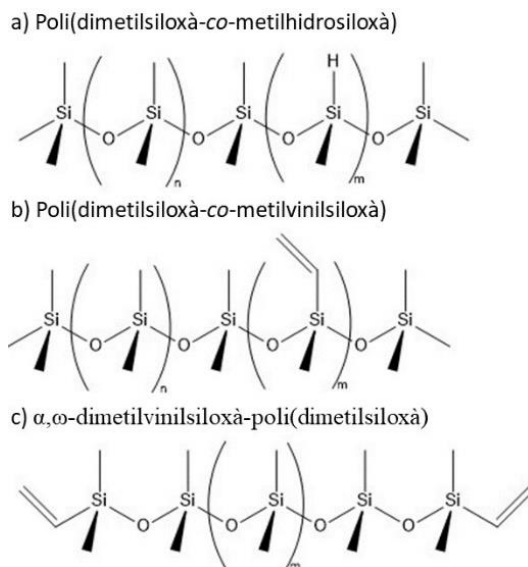


Figura 3.3. Nomenclatura i estructura dels tres tipus principals de polímers de silicona.

En les formulacions estàndard utilitzades en HCR s'acostuma a utilitzar polímers amb els vinils distribuïts aleatòriament al llarg de la cadena en concentracions entre 500 i 1200 ppm. Aquestes formulacions presenten valors d'elongació en la ruptura moderats (< 500%), però una resposta elàstica lineal en tot el règim fins a la ruptura. Per altra banda, quan es requereixen elongacions superiors (< 1200%) s'acostuma a fer ús de polímers amb vinils terminals en concentracions inferiors a 200 ppm.

Per altra banda, les formulacions comercials utilitzades en les LSR normalment presenten un sistema de curat que pot arribar a un nivell de complexitat molt elevat, ja que han de presentar unes propietats mecàniques òptimes però amb un ús molt limitat de la sílice i partícules inorgàniques per poder controlar la viscositat. Per aquest motiu usualment s'utilitzen formulacions amb un control estequiomètric molt precís i nombrosos tipus d'additius diferents, com siloxans i hidrosiloxans amb diferents estructures i punts reactius, silans, silsesquioxans, dissolvents orgànics, inhibidors, etc. Per tant, la modificació de les LSR comercials amb additius dielèctrics pot presentar un repte, ja que tant la viscositat, sistema de curat i les propietats mecàniques es poden veure notablement modificades.

3.1.2 Estratègies de formulació de silicones dielèctriques

En la Figura 3.4 es presenta un esquema complet de les principals opcions disponibles pel desenvolupament de silicones dielèctriques.

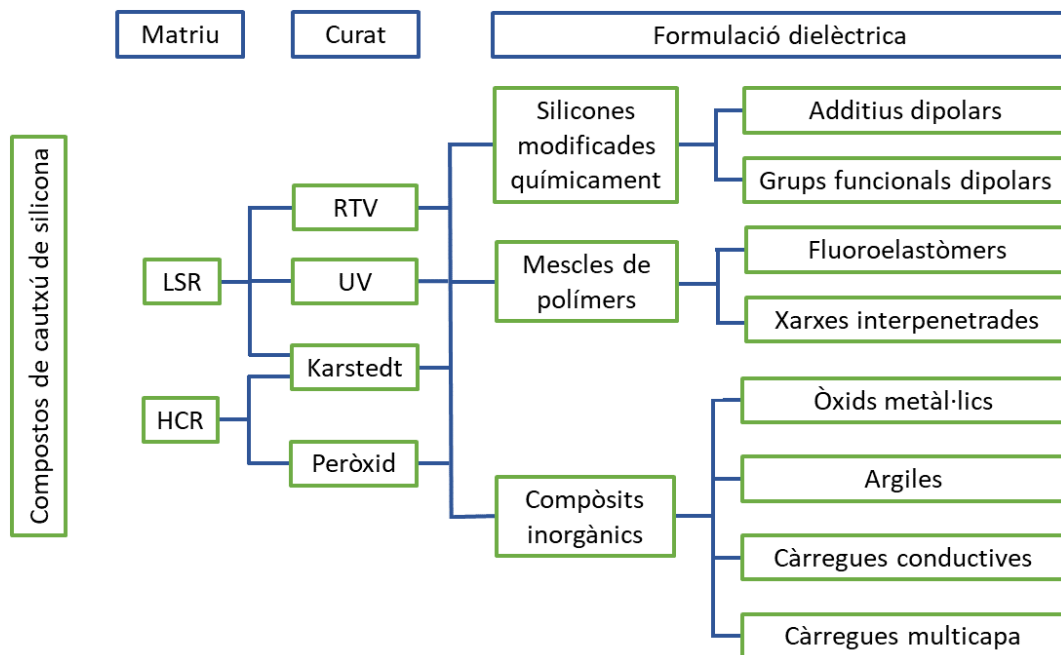


Figura 3.4. Esquema dels principals factors en la formulació de silicones dielèctriques.

Les tres estratègies principals que més s’han utilitzat són la modificació química mitjançant la síntesi de nous polímers de silicona o l’ús d’additius polars, la formulació de cautxús amb càrregues inorgàniques dielèctriques o la mescla amb altres polímers, sigui copolimerització o la interpenetració de xarxes polimèriques (IPN).⁶

La modificació química de la silicona és una estratègia que ha mostrat resultats excel·lents en la millora de la constant dielèctrica. Els resultats més destacats són els aconseguits per Madsen *et al.*¹¹ on han desenvolupat una silicona LSR modificada amb grups 3-cloropropils on obté els resultats a 100 Hz de $\epsilon' = 4.7$; $\tan \delta = 9.5 \cdot 10^{-4}$ i $E = 1.0$ MPa, $\sigma_{rotura} = 2$ MPa, $\epsilon_{rotura} = 140\%$. Posteriorment, van estudiar l’efecte d’afegir un oli de silicona comercial modificat amb 3-cloropropils a una silicona comercial, assolint resultats a 100 phr i 100 Hz de $\epsilon' = 5.5$; $\tan \delta = 4.4 \cdot 10^{-4}$ i $E = 0.75$ MPa, $\sigma_{rotura} = 1.35$ MPa, $\epsilon_{rotura} = 269\%$.¹² Resultats similars també es poden observar en altres estudis amb modificació química.¹³⁻²⁶ La síntesi directa de polímers no és viable de ser implementada a Venair, tot i que es pot realitzar la modificació de la silicona *in situ* en el procés de curat mitjançant l’addició catalitzada amb Karstedt d’alquens amb grups polars als grups hidrosiloxà de l’agent de reticulació.²⁷

La mescla de polímers²⁸⁻³² o les IPN³³⁻³⁹ són estratègies que permet millorar moderadament la constant dielèctrica i aconseguir millors propietats mecàniques que amb l'estratègia de modificació química. Tanmateix, la resistència a l'envelliment del material dielèctric vindrà determinada pel material mesclat amb la silicona, que ha de presentar una fase estable amb la silicona. La resistència a la temperatura és un dels factors clau per descartar aquest tipus de materials, ja el polímer utilitzat en la mescla ha de poder suportar la temperatura de curat de 180 °C i el procés de postcurat de 200 °C sense presentar canvis significatius.

De les tres estratègies principals, la modificació a través de càrregues inorgàniques amb una elevada constant dielèctrica és la més estudiada. Dins aquest camp, es poden diferenciar quatre tipologies de partícules. Les argiles com la montmoril·lonita i caolí són càrregues utilitzades en la formulació de cautxús, tot i que requereixen ser afegides en grans quantitats per millorar significativament la constant dielèctrica.⁴⁰⁻⁴³ Els òxids metàl·lics i ceràmiques són dels més estudiats per millorar la constant dielèctrica en els compòsits de silicona, ja que normalment presenten una pèrdua de constant dielèctrica extremadament baixa, sent els seus compòsits ideals per a la fabricació de condensadors. Dins els diferents tipus en destaca notablement el BaTiO₃ (6.08 g/cm³, ε'=1700) per la seva alta constant dielèctrica i el TiO₂ (4.0 g/cm³, ε'=100) per presentar una densitat i costos menors.⁴⁴⁻⁶⁷

Les càrregues conductives, com els productes basats en carboni o metalls, presenten una constant dielèctrica aparent molt elevada, però també el factor de pèrdua de constant dielèctrica i conductivitat. Aquests materials usualment presenten propietats piezoresistives, ja que l'elevada conductivitat que tenen no els fa aptes per ser utilitzats en condensadors.⁶⁸⁻⁸²

Les partícules multicapa, en anglès "Core-shell particles", són partícules que estan compostes per diferents capes inorgàniques que els confereix propietats específiques, on destaquen les partícules amb un nucli de TiO₂ recobert de SiO₂, que millora notablement la seva dispersió i interacció amb la silicona. Aquest tipus de partícules també es poden modificar per ser conductives, afegint per exemple òxid d'estany dopat amb antimoni (ATO), un producte comercial utilitzat en electrònica.⁸³⁻⁹⁴

3.1.2 Objectius.

En aquest capítol es pretén desenvolupar una silicona dielèctrica innovadora, que presenti propietats dielèctriques i mecàniques òptimes per a la fabricació del prototip de sensors flexibles de pressió, i que s'han resumit en la Taula 3.1.

Formulació de silicones dielèctriques

Taula 3.1. Propietats establertes que ha de presentar el cautxú de silicona dielèctrica.

Propietat	Símbol	Unitats	Valor objectiu
Constant dielèctrica (100 Hz)	ϵ'		≥ 5
$\tan \delta$ (100 Hz)	$\tan \delta$		≤ 0.1
Conductivitat CA (1 Hz)	σ_{CA}	$S \cdot cm^{-1}$	$< 1 \cdot 10^{-10}$
Duresa (micro-IRHD)	IRHD		≥ 40
Tracció a la ruptura	σ_{max}	MPa	≥ 3
Elongació a la ruptura	ϵ_{max}	%	≥ 300
Mòdul de Young	E	MPa	≤ 1.0
Resistència a l'estrip	σ_{tear}	kN/m	> 20

3.1.3 Pla de treball.

Per desenvolupar les silicones dielèctriques, s'estudiarà l'efecte de diferents additius i matrius de silicona a les propietats reològiques, dielèctriques i mecàniques dels compòsits.

L'estudi reològic permetrà determinar la compatibilitat química dels additius amb el polímer de silicona i la capacitat d'aquests a ser-hi dispersats. Per altra banda, la viscositat també permet estudiar limitacions en els procediments de fabricació dels compòsits i dels prototips de sensors. La caracterització dielèctrica permetrà estudiar els fenòmens de conductivitat i relaxació dielèctrica, així com determinar la constant dielèctrica. Finalment, la caracterització de les propietats mecàniques que permetrà obtenir el mòdul de Young i avaluar la integritat mecànica dels compòsits. Mitjançant les figures de mèrit s'escolliran les formulacions òptimes i que compleixin amb els objectius establerts.

En aquest estudi es compararan els principals additius dielèctrics que s'utilitzen en l'àmbit acadèmic amb dos additius que s'han proposat per primera vegada per l'ús en compòsits dielèctrics. Les substàncies escollides d'acord amb la bibliografia s'han centrat en: partícules de TiO_2 , una de les partícules més utilitzades en formulacions dielèctriques;^{45,47,49} el $BaTiO_3$, una ceràmica molt emprada en silicones dielèctriques;⁵² partícules de Fe_2O_3 com una alternativa per desenvolupar compòsits dielèctrics.^{50,95}

Per altra banda, les dues estratègies proposades en aquest estudi són:

- 1) Modificar químicament la matriu de silicona *in situ* durant el procés de reticulació, mitjançant l'empelt per hidrosililació de α -al·lil- ω -metil-poli(etilenglicol) (AM350) als grups metilhidrosiloxà de l'agent de reticulació. S'espera que aquest líquid s'incorpori en forma d'empelt en les cadenes

de silicona, formant així un polímer de silicona amb una constant dielèctrica elevada en incorporar grups polars.

2) Utilitzar partícules multicapa ATO per millorar la constant dielèctrica. La hipòtesi és que la capa conductiva d'aquestes partícules és altament polaritzable, així com el nucli de TiO₂, permeten una polaritzabilitat completa de la partícula, sent més eficient i incrementant la constant dielèctrica.

La matriu de silicona és un paràmetre crític per optimitzar les propietats dels compòsits. Per estudiar-ne l'efecte, s'han seleccionat tres tipus de matrius de silicona per preparar els compòsits dielèctrics: una silicona LSR comercial de grau elèctric amb una elevada resistència a l'estrip i baixa viscositat (55P); una silicona vinílica estàndard HCR de baixa duresa i una elevada puresa d'ús farmacèutic (USP); i una silicona HCR formulada en aquest projecte amb un polímer α,ω -dimetilvinilsiloxà-*co*-poli(dimetilsiloxà) (ViT).⁹⁶

3.2 Secció experimental

3.2.1 Materials.

Polímer de silicona (α,ω -dimetilvinilsiloxà-poli(dimetilsiloxà)) Bluesil™ Gum 759 ([Vi] = 102 ppm, Mw = 581,264 g/mol, 0.97 g/cm³), oli de silicona Bluesil™ RP 110 ST ([SiOH] = 8.5%, ν = 25 mm²·s⁻¹, 0.97 g/cm³) de Elkem Siliconas España S.A, tetrametoxivinilsilà Silquest™ A-171, kit LSR de grau elèctric (Silastic™ HV 1551-55P, 1.09 g/cm³, ϵ' =2.8) de Dow. Cautxú de silicona HCR de grau FDA/USP de 50 ShA (KE-551U) de Shin-Etsu Silicones of America, Inc. Les partícules de TiO₂ s'han obtingut de DuPont (Ti-Pure™ R-902+, 0.4 μ m, 4.0 g/cm³, ϵ' =100) i sílice hidrofòbica (Aerosil® R 106, BET = 225 m²/g, 9 nm) de Evonik Resource Efficiency GmbH, BaTiO₃ de Acros Organics (99 %, 1.052 μ m, 6.08 g/cm³, ϵ' =1700), partícules multicapa ATO de Milliken Chemical BE (Zelec 1410T, 1 μ m, 4.47 g/cm³), Fe₂O₃ de Merck KGaA (98.2%, 1 μ m, 5.24 g/cm³), Polyglycol AM 350 de Clariant International Ltd. (Mw = 350 g/mol, 1.030 g/cm³).

3.2.2 Preparació dels compòsits de silicona.

Els compòsits en base LSR s'han preparat en un Speedmixer DAC 400 FVZ d'Hauschild Engineering. Primer les càrregues dielèctriques són prèviament dispersades en cada part del kit de LSR en passos de 30 segons a 2750 rpm amb un total de 5 minuts, refredant els recipients durant 5 minuts a -10 °C entre cada pas. Posteriorment, les dues parts són mesclades en una relació 1:1, tal com indica el fabricant, per 5 minuts més. Cal destacar que els additius AM350 i ATO interfereixen notablement en la reacció de curat de la matriu LSR, per la qual cosa es limitaran a ser estudiats amb les matrius HCR.

Els cautxús de silicona HCR s'han preparat en un mesclador intern AME-7 (322 kW) de Leal, S.A. El sistema de curat s'ha afegit en calandra, mesclant primer la part B i posteriorment la part A.

Formulació de silicones dielèctriques

Totes les mostres han estat curades a 150 °C durant 10 minuts en una premsa de laboratori a 240 bars de Gibitre Instruments SRL (ISO 23529)⁹⁷ i postcurat a 180 °C durant 2 hores en un forn de circulació d'aire UT 6420 de Thermo Scientific GmbH.

Els compòsits dielèctrics s'han anomenat en funció de la matriu (**55P**, **ViT** o **USP**), del tipus d'additiu dielèctric (TiO₂ com **T**, BaTiO₃ com **B**, ATO com **A**, Fe₂O₃ com **F** i AM350 com **G**) i la quantitat d'additiu dielèctric (**30**, **50** o **100** phr) pels additius sòlids i **7** phr pel AM350.

3.2.3 Caracterització.

L'efecte Payne (ASTM D8059)⁹⁸ s'han determinat amb un reòmetre híbrid HR-1 de TA Instruments equipat amb un plat paral·lel de 8 mm d'acer inoxidable.

Les propietats mecàniques de tensió-elongació i resistència a l'estrip s'han avaluat en una Zwick/Roel Z005 (ISO 34-mètode B i ISO 37-tipus 1).^{99,100} El mòdul de Young s'ha calculat com el pendent de la tensió entre el 10 i 20% de deformació.

La impedància s'ha analitzat amb un equip Autolab PGSTAT302N equipat amb un mòdul FRA32M a 0 V (potencial de circuit obert) equipat amb un suport per mostres amb un elèctrode protegit de Ø50 mm d'acer inoxidable 316. La força aplicada a la cel·la s'ha controlat amb un dinamòmetre digital Fervi SpA amb un moment de torsió de $2.0 \pm 0.2\%$ N·m. Totes les mesures s'han realitzat dins d'una caixa de Faraday. (ASTM D150).¹⁰¹⁻¹⁰³

3.3 Resultats i discussió

3.3.1 Caracterització reològica.

El cautxú de silicona és un elastòmer apolar que presenta una constant dielèctrica relativament baixa. Mitjançant l'ús d'additius dielèctrics, és possible millorar-ne la resposta dielèctrica, però la capacitat de dispersar-los correctament és un paràmetre crític per obtenir rendiments òptims. Una baixa dispersió redueix la constant dielèctrica que presenta el compòsit, així com es poden incrementar els fenòmens de pèrdua dielèctrica.¹⁰⁴⁻¹⁰⁷ La capacitat de la matriu polimèrica per dispersar les partícules dielèctriques està directament relacionada amb la compatibilitat química entre ambdues substàncies. Per tant, l'estudi del comportament viscoelàstic dels diferents compòsits dielèctrics és una eina útil per avaluar la interacció i microestructura de les formulacions preparades.

L'estudi inicial s'ha realitzat afegint 30 phr de les diferents càrregues dielèctriques, que és una concentració comuna en la majoria d'estudis. L'estudi reològic s'ha dut a terme amb les dues matrius de silicona comercials, la silicona LSR (55P) i la silicona HCR (USP) per avaluar l'efecte que té els dos processos de mesclat i consistència de la matriu.

L'efecte Payne és un fenomen que s'observa en els compòsits on el mòdul d'emmagatzematge (G') decreix a mesura que s'incrementa l'amplitud de deformació, a causa del trencament de la xarxa que forma la càrrega amb la matriu polimèrica. Les càrregues contribueixen de forma additiva mitjançant la formació d'interaccions partícula-partícula, partícula-polímer i efectes hidrodinàmics de les partícules dispersades en la matriu. En funció de la deformació, G' acostuma a presentar dos règims diferenciats. En el marge baix de deformació, les interaccions partícula-partícula presenten una contribució a G' dominant. A mesura que la deformació s'incrementa, les interaccions partícula-partícula es trenquen i s'incrementa la mobilitat de les cadenes polimèriques, reduint-se G' . En la determinació de l'efecte Payne, els dos paràmetres principals a avaluar són l'increment del mòdul amb la deformació

$$\Delta G' = G'_0 - G'_\infty \quad \text{Equació - 3.1}$$

on G'_0 fa referència al valor de G' constant en el règim de baixa deformació i G'_∞ fa referència al valor constant de G' a elevades deformacions, que permet abstraure la contribució partícula-polímer i efectes hidrodinàmics. Per tant, mitjançant el valor de l'efecte Payne és possible estudiar la compatibilitat química entre les partícules i la matriu polimèrica, així com fer una valoració qualitativa de la qualitat de la dispersió i distribució.¹⁰⁸⁻¹¹² Els valors obtinguts de l'increment del mòdul s'han presentat en la Taula 3.2.

Taula 3.2. Paràmetre de l'efecte Payne dels compòsits dielèctrics.

$\Delta G'$	55P_30 (kPa)	55P_100 (kPa)	USP_30 (MPa)	USP_100 (MPa)
Matriu	0.17 ± 0.02		0.53 ± 0.03	
(B) BaTiO ₃	0.18 ± 0.03	1.04 ± 0.03	0.70 ± 0.03	0.73 ± 0.02
(T) TiO ₂	0.56 ± 0.07	292 ± 5	0.78 ± 0.06	2.0 ± 0.2
(A) ATO	0.28 ± 0.01	4.7 ± 0.2	0.89 ± 0.03	1.9 ± 0.2
(F) Fe ₂ O ₃	0.25 ± 0.05	20.0 ± 2	0.75 ± 0.01	1.63 ± 0.09

Els resultats de la Figura 3.5 mostren que els compòsits amb 30 phr de partícules dielèctriques retenen les propietats viscoelàstiques més similars als líquids, a causa que amb una càrrega de 30 phr no és suficient per a la formació d'una xarxa interna entre partícules. A baixes deformacions es pot observar que el TiO₂ presenta l'increment més gran de G' , seguint les partícules de Fe₂O₃ i ATO, mentre que el BaTiO₃ no modifica significativament les propietats reològiques de la matriu. Quan s'incrementa la concentració a 100 phr, tant el TiO₂ com el Fe₂O₃ presenten un increment de G' de dos i tres ordres

Formulació de silicones dielèctriques

de magnitud, respectivament, i amb propietats viscoelàstiques més similars als sòlids a causa de la formació d'una microestructura percolada de les partícules. Els resultats de $\Delta G'$ corroboren que existeix una elevada interacció partícula-polímer amb el TiO_2 , ATO i Fe_2O_3 , mentre que els baixos valors observats amb el BaTiO_3 indica una baixa compatibilitat química, fet que en dificulta la dispersió correcta.

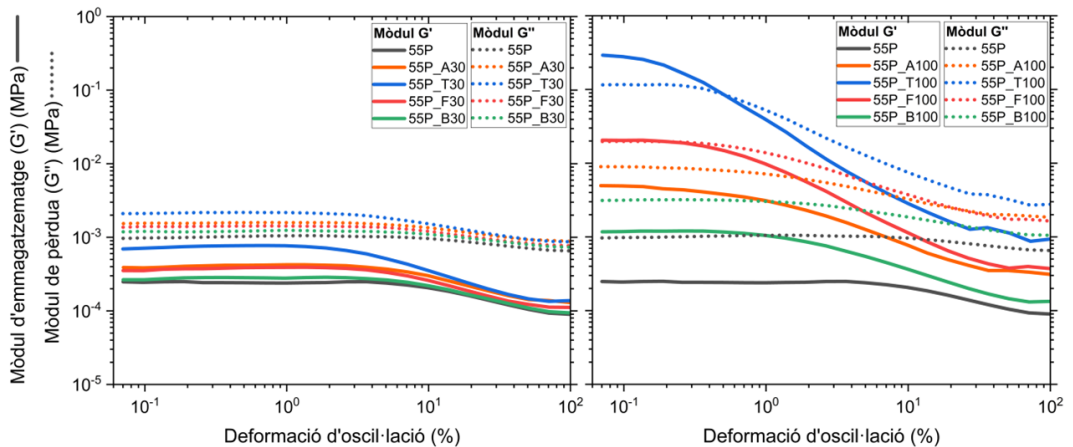


Figura 3.5. Escombrats d'amplitud dels compostos de LSR amb 30 phr i 100 phr de partícules dielèctriques per avaluar l'efecte Payne. G' (línia sòlida) i G'' (línia discontinüa)

En la Figura 3.6 es poden observar les corbes referents als compostos preparats amb la matriu USP. Els resultats a 30 phr mostren un increment similar entre les càrregues de TiO_2 , ATO i Fe_2O_3 , mentre que el BaTiO_3 presenta un lleuger increment del mòdul. Si s'augmenta la concentració fins a 100 phr, s'observa un increment significatiu de G' a baixes deformacions, però de forma més moderada que en la matriu LSR, a causa que la xarxa polimèrica d'alt pes molecular està menys afectada per la contribució de les partícules dispersades. Tanmateix, es pot veure que el BaTiO_3 incrementa G' lleugerament, sense una diferència notable entre 30 i 100 phr.

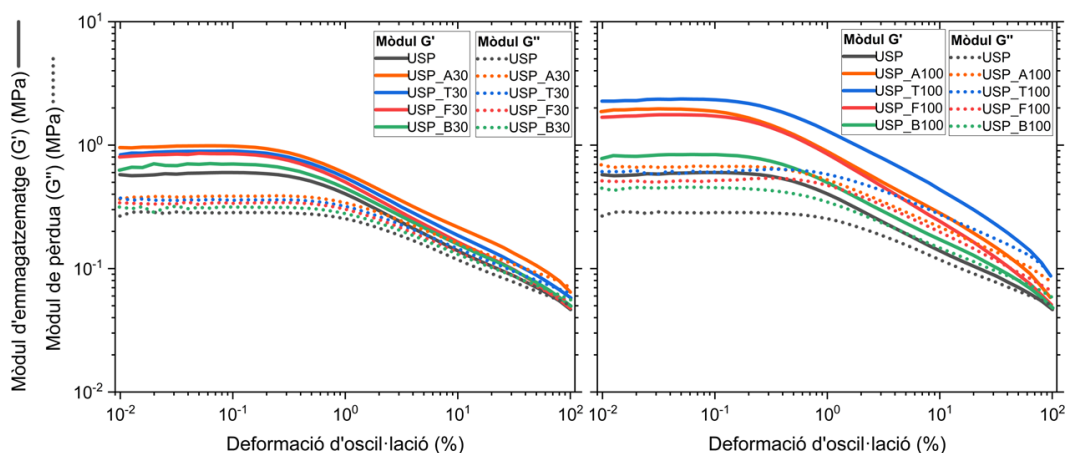


Figura 3.6. Escembrats d'amplitud dels composts de HCR amb 30 phr i 100 phr de partícules dielèctriques per avaluar l'efecte Payne. G' (línia sòlida) i G'' (línia discontinua).

Avaluant l'efecte Payne dels composts es pot observar que totes les partícules produeixen un increment del mòdul, fet que implica que s'estan dispersant. Respecte al BaTiO_3 , s'observa tendències similars tant en la matriu LSR com HCR, confirmant així una baixa compatibilitat química amb la silicona i, per tant, que es dispersen en un grau inferior a la resta de partícules. Tanmateix, no s'observen problemes d'homogeneïtat o formació de fases en els composts, fet que es pot afirmar que les formulacions preparades s'han dispersat correctament i es poden utilitzar per estudiar les propietats dielèctriques.

3.3.2 Caracterització dielèctrica.

Conductivitat elèctrica. El sensor de pressió flexible de silicona que es pretén desenvolupar és un condensador variable que modifica la capacítancia en funció de la deformació. Aquest fet implica que el material dielèctric ha de presentar una elevada capacitat aïllant, per assegurar l'acumulació de càrregues elèctriques així com evitar curts-circuits dels dos elèctrodes del condensador.

El cautxú de silicona és un polímer conegut per presentar una capacitat aïllant i resistència a la degradació electroquímica molt elevades. L'additivament per millorar la constant dielèctrica generalment pot implicar una pèrdua significativa de la capacitat aïllant, a causa de la percolació de partícules o a l'addició de ions i contaminants que poden migrar quan s'aplica voltatge al condensador.

Idealment, la conductivitat elèctrica es mesura en corrent continu (CC), però en materials aïllants es requereix equips molt especialitzats d'alt voltatge (>10 kV). Tanmateix, mitjançant l'anàlisi d'impedàncies, és possible determinar la conductivitat elèctrica en corrent altern (CA) utilitzant baix voltatge (<10 V). Quan es representa la conductivitat CA en funció de la freqüència es pot observar

que en l'interval baix de freqüències la conductivitat és independent, ja que la contribució més gran és CC. Els resultats de la conductivitat es poden veure en la Figura 3.7.

En els resultats es pot observar l'elevada puresa de la matriu USP, on la conductivitat constant es manté fins a freqüències superiors a 1 kHz. En afegir els additius dielèctrics s'observa un increment de la conductivitat a freqüències baixes. Els additius de TiO_2 (T), BaTiO_3 (B) i ATO (A) només incrementen un ordre de magnitud la conductivitat a 0.1 Hz, mentre que el Fe_2O_3 (F) i l'AM350 (G) incrementen la conductivitat a 0.1 Hz en dos i tres ordres de magnitud, respectivament. Tanmateix, els resultats mostren que cap dels compòsits presenta una conductivitat CC superior al límit establert de $1 \cdot 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Per tant, els additius utilitzats poden ser inicialment utilitzats per produir condensadors i poder ser utilitzats en circuits electrònics CC.

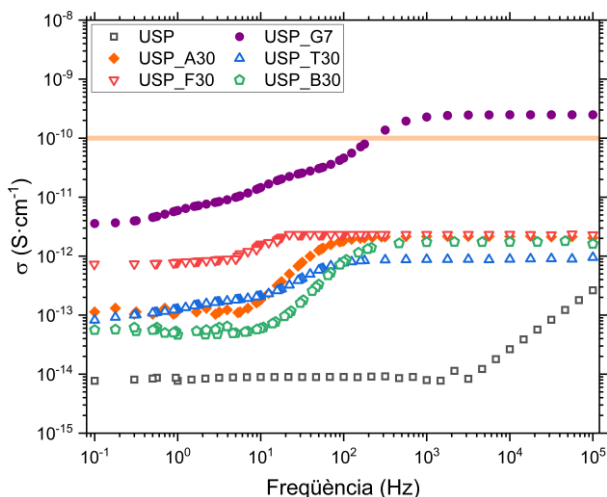


Figura 3.7. Conductivitat en el domini de la freqüència dels diferents compòsits estudiats.

Fenòmens de relaxació dielèctrica i mòdul elèctric. A pesar que els compòsits siguin aïllants elèctrics, s'ha d'avaluar la contribució que aquests additius tenen als fenòmens de relaxació i de conductivitat local. Estudiar aquests fenòmens és d'alta importància per determinar si els compòsits tendirà a escalfar-se quan se sotmeti a un voltatge, si aquest serà estable durant el funcionament o bé si hi ha algun tipus de mecanisme conductiu que incrementi la possibilitat de curtcircuit del dispositiu en funció de la temperatura. Aquest conjunt de fenòmens tenen una contribució directa en la pèrdua de constant dielèctrica ($\tan \delta$), tal com es pot observar en la Figura 3.8.

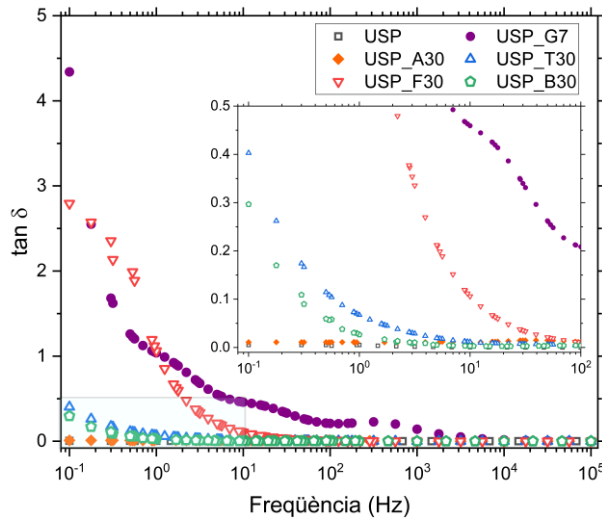


Figura 3.8. Resultats de la pèrdua dielèctrica ($\tan \delta$) dels composts preparats

Els resultats mostren que tant l'AM350 com el Fe_2O_3 presenten una elevada pèrdua dielèctrica. El primer presenta valors elevats de $\tan \delta$ fins a freqüències de l'ordre dels kHz, mentre que en el Fe_2O_3 s'observa en valors inferiors a 100 Hz. En el cas del BaTiO_3 , TiO_2 també s'observa un procés significatiu a freqüències inferior a 10 Hz, mentre que les úniques formulacions que no presenten pèrdues dielèctriques significatives són la matriu de silicona i el compost amb ATO.

A pesar de poder detectar processos de pèrdua dielèctrica amb el formalisme dielèctric, no és possible diferenciar-los d'efectes externs, com la polarització dels elèctrodes de mesura, o identificar la naturalesa dels mecanismes, fenòmens conductius o relaxacions dielèctriques. Per poder realitzar aquesta identificació és necessari fer-ho d'acord amb el formalisme de mòdul elèctric (M^*)

$$M^* = M' + jM'' = \frac{\epsilon'}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2} + j \frac{\epsilon''}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2} \quad \text{Equació - 3.2}$$

on M' és la part real del mòdul i M'' és la part imaginària.¹¹³⁻¹²⁰ En la Figura 3.9 es mostren els resultats de la part real i imaginària del mòdul elèctric per cada compost.

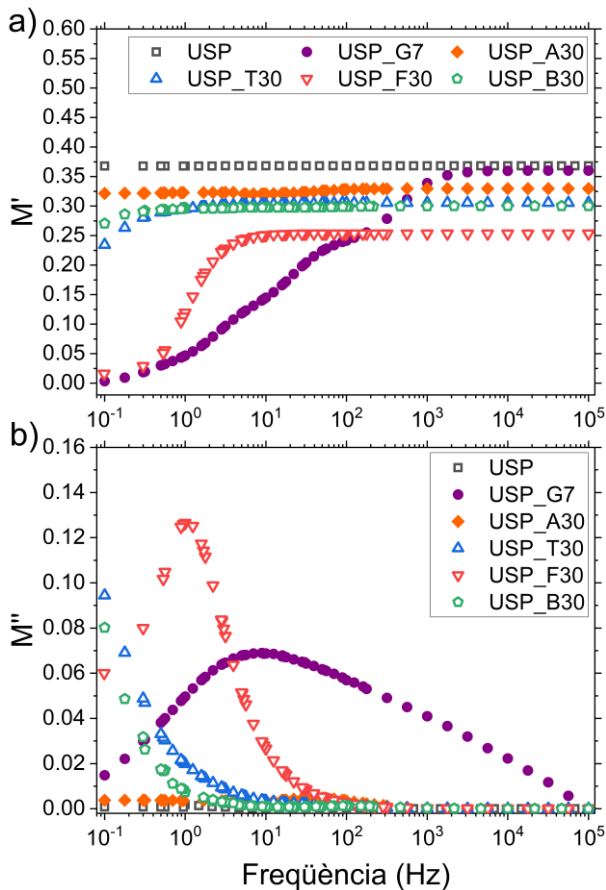


Figura 3.9. Gràfics del mòdul en el domini de la freqüència de a) part real i b) part imaginària.

Es pot observar que M' tendeix a augmentar amb la freqüència fins a un valor constant en tots els compòsits, excepte en la matriu de silicona i el compòsit amb ATO, que són constants. L'interval de freqüència on s'observa un increment és indicatiu de la presència de processos de relaxació dielèctrica o de difusió iònica, mentre que els intervals on M' és constant, les càrregues confinades tenen una major contribució al mòdul. En el cas de l'AM350 i el Fe_2O_3 s'observa que a freqüències baixes M' tendeix a 0, que és indicatiu de la presència de fenòmens de polarització interfacial o d'efecte Maxwell-Wagner-Sillars (MWS). Aquests efectes poden tenir contribució per l'acumulació de càrregues en les interfases del material o bé a la polarització dels elèctrodes.

En el gràfic de M'' es pot observar que el compòsit amb AM350 presenta un pic centrat a 9 Hz amb una elevada amplitud i el Fe_2O_3 a 1 Hz. El BaTiO_3 i el TiO_2 presenten indicis d'un pic que s'estén a freqüències inferiors a les mesurades.

L'anàlisi global del mòdul elèctric indica que la contribució a la constant dielèctrica en la matriu de silicona i les ATO correspon a un procés de polarització de càrregues o electrons confinats, capaços de

seguir de forma efectiva i sense pèrdues energètiques els canvis de camp elèctric en tot l'interval de freqüències.

Per altra banda, com s'ha observat anteriorment, tant l'AM350 com el Fe_2O_3 presenten indicis de l'efecte MWS i un pic M'' significatiu. La presència d'aquest fenomen es pot corroborar en la representació Cole-Cole de la Figura 3.10.

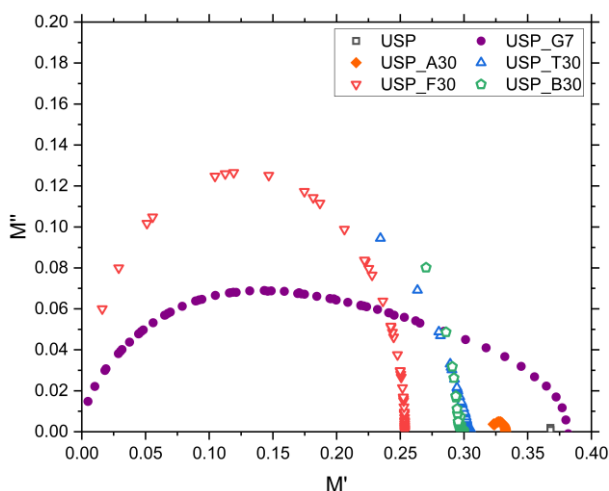


Figura 3.10. Representació Cole-Cole dels compòsits estudiats.

Ambdós compòsits presenten un semicercle que s'inicia en l'ordenada a l'origen, fet característic del mecanisme MWS. En el cas del Fe_2O_3 s'observa un semicercle simètric corresponent a un sol procés de relaxació de Debye, per tant, el procés MWS es produeix en la interfície entre les partícules dispersades i la matriu de silicona. Per altra banda, en el cas de l'AM350 s'observa un semicercle asimètric, indicatiu de la presència de diferents processos de relaxació on no segueixen la relaxació de Debye. A freqüències superiors a 9 Hz el procés de β -relaxació dels grups èter té més contribució, mentre que a freqüències inferiors, el no compliment de la relaxació de Debye és indicatiu de la polarització la interfície amb els elèctrodes a causa de la difusió ràpida de ions. Aquestes impureses, principalment NaCl, provenen del procés de síntesi de l'AM350, i representen un mecanisme directe a fenòmens de conductivitat elèctrica. Per aquest motiu, la constant dielèctrica mesurada en els compòsits d'AM350 presenta valors molt elevats a freqüències inferiors a 10 Hz, així com una $\tan \delta$ i conductivitat elevada.

Els compòsits de TiO_2 mostra un semicercle que no arriba a l'ordenada a l'origen, per tant, l'increment que s'observa en la $\tan \delta$ no es correspon a un procés de MWS, atribuïnt-se a un procés de relaxació de Debye corresponent a la polarització dels ions Ti^{3+} i Ti^{4+} en l'estructura cristal·lina del TiO_2 .¹²¹ En el cas del BaTiO_3 presenta la mateixa tendència observada en el TiO_2 , on la presència de Ba^{2+} dins de l'estructura cristal·lina contribueix al procés de polarització.

Formulació de silicones dielèctriques

L'estudi de les propietats elèctriques dels diferents additius dielèctrics ha mostrat que l'AM350 i Fe_2O_3 no són adequats per l'aplicació que es pretén, ja que presenten una tan δ molt elevada que es correspon a processos de relaxació relacionats amb la difusió de càrregues i, per tant, amb una elevada dependència de la temperatura i de la freqüència del camp. Aquest fet implica que el transductor fabricat amb aquests compòsits tindria una variació de capacítància molt elevada amb la temperatura i, a causa dels processos de relaxació dielèctrica, el sensor variaria el senyal amb el temps a pesar d'aplicar-hi una deformació constant.

Constant dielèctrica. En la Figura 3.11 s'han presentat els resultats de constant dielèctrica pels diferents compòsits preparats. S'hi pot observar que l'additiu AM350 presenta uns valors de constant dielèctrica més elevats que els additius inorgànics, amb una tendència decreixent fins a 1 kHz, on a freqüències superiors és constant amb valors similars a la matriu USP. D'acord amb l'estudi de la relaxació dielèctrica, es pot observar que l'AM350 només és actiu a baixes freqüències, on els grups polars poden interaccionar amb el camp elèctric, mentre que a freqüències altes, l'AM350 no té cap contribució dielèctrica.

Per altra banda, tots els additius inorgànics presenten una constant dielèctrica independent de la freqüència, on només el BaTiO_3 i TiO_2 mostren un cert pendent descendent fins a aproximadament 100 Hz, corresponent a la polarització MWS.

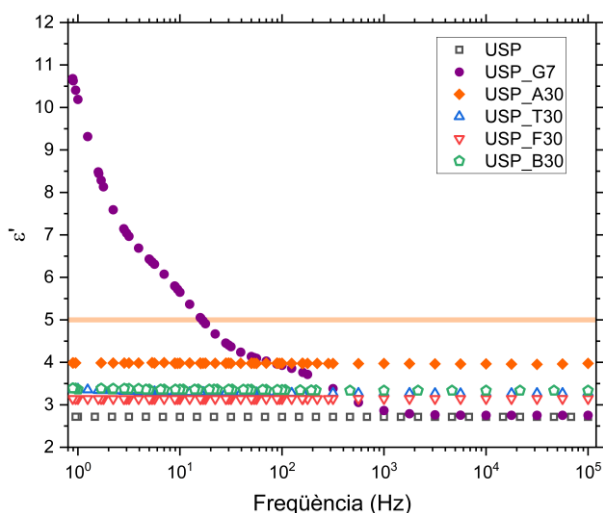


Figura 3.11. Constant dielèctrica en el domini de la freqüència pels compòsits preparats.

En el cas de les partícules ATO, aquestes tenen un valor de constant dielèctrica significativament superior a la resta d'additius inorgànics. Aquest resultat demostra que les ATO podrien ser de gran interès per desenvolupar silicones dielèctriques, ja que no presenten fenòmens de relaxació dielèctrica.

Amb l'anàlisi de propietats dielèctriques es pot concloure que les partícules de TiO_2 , BaTiO_3 i ATO són les més adients per seguir desenvolupant la silicona dielèctrica, però es pot observar que una concentració de 30 phr no és suficient per aconseguir el valor objectiu de constant dielèctrica superior a 5. Tanmateix, una concentració més elevada també implica que les propietats de la matriu polimèrica tindran una rellevància significativa, tant en les propietats dielèctriques com mecàniques. En la Figura 3.12 es presenten els valors de constant dielèctrica per als compòsits de TiO_2 , BaTiO_3 i ATO a concentracions de 50 i 100 phr en les matrius de silicona LSR (55P), la HCR amb vinils terminals formulada en aquest projecte (ViT) i la HCR de referència (USP).

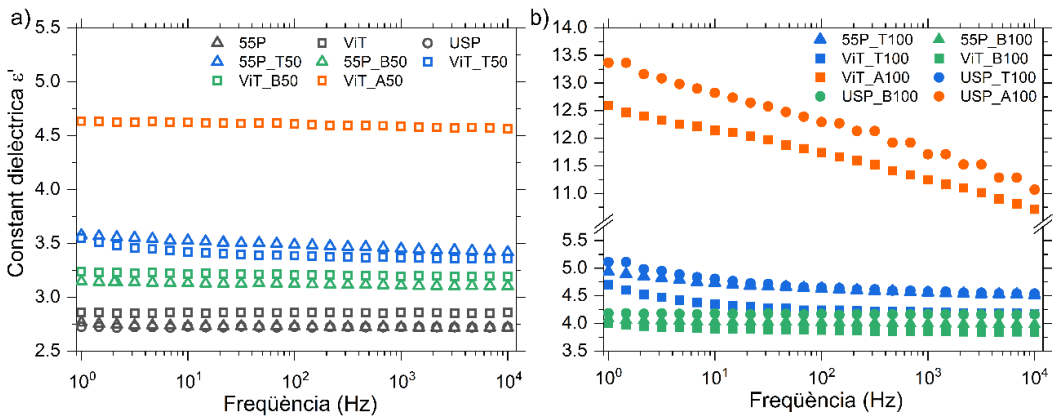


Figura 3.12. Gràfic de constant dielèctrica dels compòsits amb a) 50 phr i b) 100 phr

Els resultats mostren que no hi ha diferències significatives entre les diferents matrius, ja que, en cas d'una correcta dispersió, les propietats elèctriques només depenen de la quantitat de l'additiu dielèctric. Tal com es pot observar en la Figura 3.12. a), l'increment en la constant dielèctrica per afegir 20 phr addicional dels additius té un impacte molt reduït, sobretot en el cas del BaTiO_3 a causa de la seva elevada densitat, mentre que les ATO, mostren l'increment més notable. Aquesta diferència s'incrementa significativament quan s'augmenta la concentració fins a 100 phr. Com es pot observar en la Figura 3.12. b) l'augment en el BaTiO_3 és marginal, mentre que les formulacions amb 100 phr de TiO_2 s'aproximen a la constant dielèctrica objectiu de 5.

Per altra banda, les partícules ATO mostren un increment significatiu de la constant dielèctrica, arribant a valors molt per damunt dels objectius establerts en aquest projecte. Cal destacar la dependència observada amb la freqüència de la constant dielèctrica en els compòsits de 100 phr de partícules ATO. Aquests resultats es relaciona amb un increment dels fenòmens de polarització de les càrregues en les interfícies de contacte entre les partícules dels agregats d'ATO. Aquestes acumulacions depenen de la concentració de càrrega dielèctrica.^{122–125}

3.3.3 Caracterització mecànica.

Propietats mecàniques. Com s’ha observat en l’anàlisi de propietats elèctriques, és necessari afegir quantitats molt elevades de càrregues dielèctriques per millorar notablement la constant dielèctrica. Tanmateix, aquesta estratègia pot ser molt contraproduent, ja que es poden perdre les propietats mecàniques o incrementar notablement el mòdul de Young. En la Figura 3.13 es mostren els resultats de la caracterització de les propietats de tensió-elongació dels diferents composts preparats.

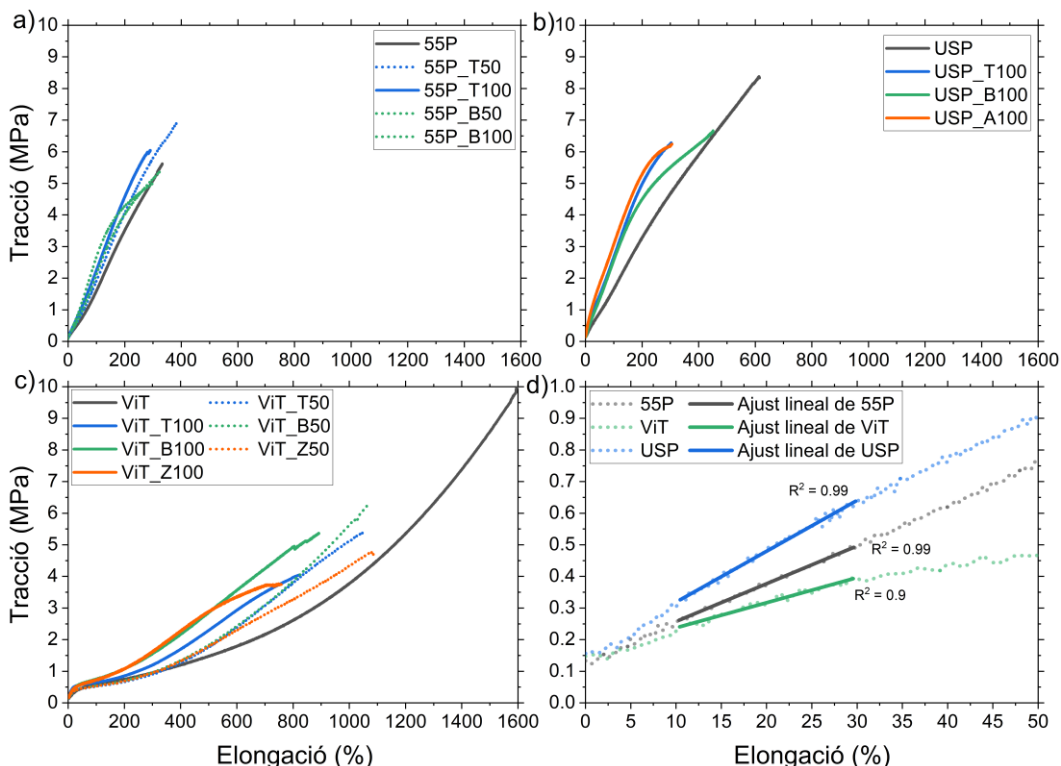


Figura 3.13. Corbes tensió-elongació amb les matrius de a) LSR, b) HCR de referència, c) HCR formulada amb vinils terminals i d) exemple de regressió lineal de la regió del càlcul del mòdul de Young.

Les matrius 55P i USP mostren una resposta elàstica molt elevada a causa de l’alta densitat de reticulació, tal com s’ha comentat en la introducció. Per altra banda, la matriu ViT ha mostrat una elevada resposta flexible, corresponent a un valor molt més elevat d’elongació. Tal com es pot observar amb la tracció de ruptura, el material presenta una elevada resistència mecànica i consistència a pesar de presentar una densitat de reticulació significativament més baixa que les altres dues matrius. Quan a les matrius se’ls hi afegeix els additius dielèctrics, s’observa un efecte reforçant en la matriu 55P, mentre que les matrius USP i ViT, tant la tracció com l’elongació en ruptura es veuen reduïdes. Tot i això, el caràcter elàstic o flexible es manté. Per analitzar-ho es presenten els resultats del mòdul de Young en la Taula 3.3.

Taula 3.3. Mòduls de Young (MPa) calculats a partir del pendent entre 10 i 25% d'elongació.

E (MPa)	55P	ViT	USP
Matriu	1.23 ± 0.03	0.85 ± 0.03	1.7 ± 0.1
T50	1.56 ± 0.05	0.82 ± 0.09	
T100	1.9 ± 0.2	0.96 ± 0.04	2.6 ± 0.2
B50	1.57 ± 0.04	0.86 ± 0.04	
B100	2.06 ± 0.07	1.19 ± 0.09	2.5 ± 0.1
A50		0.71 ± 0.06	
A100		1.06 ± 0.09	3.4 ± 0.2

Com es pot observar, l'addició de les càrregues dielèctriques tendeix a incrementar significativament el mòdul de Young en les matrius 55P i USP, molt per sobre de l'objectiu buscat de valors inferiors a 1 MPa. Per altra banda, els composts dielèctrics preparats amb la matriu ViT mostren un increment significativament inferior del mòdul de Young amb el nivell de càrrega o tipus de partícula, assolint l'objectiu amb totes les formulacions dielèctriques preparades amb aquesta matriu flexible.

Figures de mèrit. Comparació del rendiment electromecànic. Amb la caracterització elèctrica i mecànica s'ha pogut observar que diverses formulacions compleixen o s'aproximen molt als objectius que s'han establert en aquest projecte per desenvolupar el material dielèctric pel sensor de pressió. Per poder comparar de forma relativa entre materials, usualment s'utilitzen les figures de mèrit (FOM), que en funció de l'aplicació del material, es poden avaluar diferents propietats. Les FOM més comunes utilitzades en transductors es poden trobar en les equacions mostrades a continuació:^{126,127}

$$FOM_{strain} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon' l}{E} \quad \text{Equació - 3.2}$$

$$FOM_{DEA} = \frac{3\varepsilon_0 \varepsilon' E_B^2}{E} \quad \text{Equació - 3.3}$$

$$FOM_{DEG} = \frac{3\varepsilon_0 \varepsilon' E_B^2}{2\varphi} \quad \text{Equació - 3.4}$$

On ε_0 és la permitivitat al buit, ε' és la constant dielèctrica relativa, E_B és el voltatge màxim abans de curtcircuit, E és el mòdul de Young i φ és la funció d'energia de tensió-deformació. Aquestes tres equacions permeten comparar materials per les diferents aplicacions: FOM_{strain} relaciona la transducció quan el material es sotmet a una deformació, però el voltatge aplicat no és limitant; el FOM_{DEA} s'utilitza per comparar materials utilitzats en actuadors els quals s'han de sotmetre a voltatges extrems; i els

FOM_{DEG} que s'utilitzen en la generació d'electricitat, on la densitat d'energia mecànica del material és el paràmetre crític.

En aquest estudi s'utilitzarà la FOM_{strain}, ja que el sensor haurà de ser capaç de mesurar petites deformacions en els tubs de silicona. Per altra banda, com els sensors han de tenir un consum baix, l'ús d'alts voltatges és descartat, i per això la determinació del voltatge màxim aplicable no és necessari. Els resultats obtinguts del FOM_{strain} es troben en la Figura 3.14.

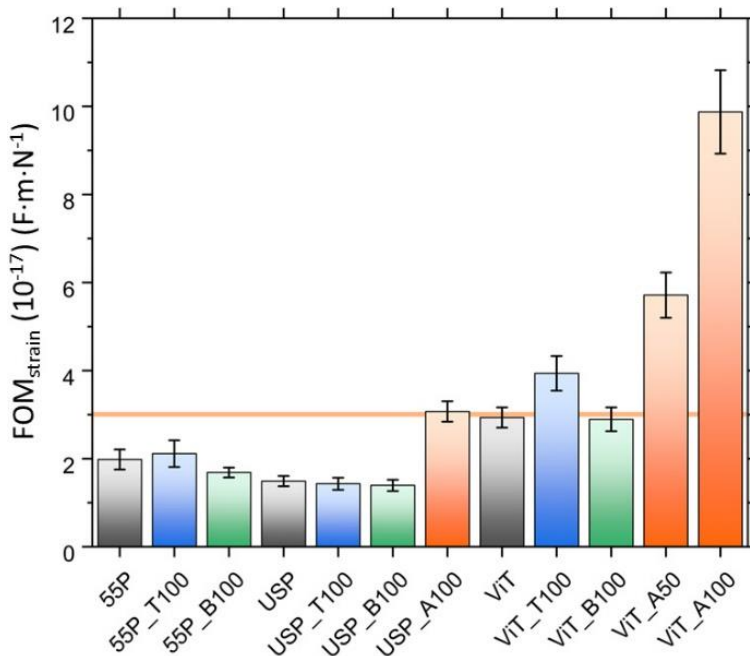


Figura 3.14. Comparació de les figures de mèrit entre els diferents composts preparats i línia de referència de l'objectiu del projecte.

En els resultats es pot observar la millora en la constant dielèctrica en afegir TiO₂ o BaTiO₃ en les matrius 55P i USP es veu compensada per l'increment notable de E. Només les partícules ATO tenen un increment notable en la constant per a presentar una millora significativa. En canvi, quan s'utilitza la matriu ViT, el baix mòdul que presenten els seus composts permet un efecte notablement superior en el FOM_{strain}. També es pot observar com el TiO₂ té una eficiència superior al BaTiO₃, però les ATO obtenen un rendiment similar amb només la meitat de la càrrega. Quan les ATO s'afegeixen en 100 phr, l'increment de la constant dielèctrica és la més elevada, obtenint uns dels materials amb millor rendiment.

Integritat mecànica. El disseny d'un material amb un baix mòdul de Young usualment implica una pèrdua significativa de la integritat mecànica, limitat així l'aplicabilitat pràctica del material. Un dels paràmetres crítics és la resistència a l'estrip, que limita la processabilitat del material curat i l'estabilitat

electromecànica del material, ja que qualsevol defecte en el material podria arribar a provocar un curtcircuit.

El valor mínim requerit per peces de cautxú modelat (gruix superior a 2 mm) és de 10 kN/m, mentre que el límit per capes fines és de 20 kN/m, ja que gruixos inferiors a 1 mm són propensos a estripar-se amb molta facilitat.⁶ Els resultats de la resistència a l'estrip es poden observar en la Figura 3.15.

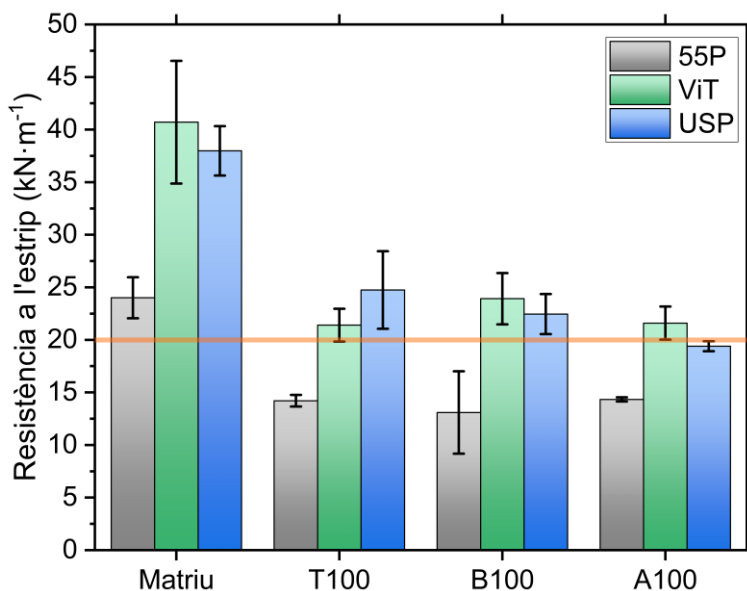


Figura 3.15. Resistència a l'estrip dels composts 55P, USP i ViT

La matriu LSR de grau elèctric seleccionada per aquest estudi ha estat especialment formulada per presentar una elevada resistència a l'estrip de fins a 25 kN·m⁻¹, un valor molt elevat que no s'acostuma a trobar en la majoria de LSR comercials, sobretot en les formulades per tenir baixa viscositat o duresa. En el cas de les silicones HCR, usualment estan formulades amb una elevada càrrega de sílice, per la qual cosa els valors de resistència a l'estrip que presenten es troben per damunt dels 20 kN·m⁻¹.¹²⁸⁻¹³⁰

El valor obtingut de resistència a l'estrip en la matriu 55P es correspon amb l'especificació tècnica aportada pel fabricant. Quan s'afegeixen les càrregues dielèctriques en 100 phr, els seus composts mostren una pèrdua de resistència significativament per sota del mínim requerit en els objectius. Per altra banda, les matrius HCR no mostren diferències, tot i presentar densitats de reticulació i quantitats de sílice diferents. Quan s'afegeixen les càrregues dielèctriques, la resistència a l'estrip es veu reduïda, però els valors en tots els casos arriba a l'objectiu de 20 kN·m⁻¹.

3.4 Conclusions

En aquest capítol s'ha estudiat la capacitat de formular silicones dielèctriques amb unes propietats elèctriques i mecàniques idònies per a la fabricació d'un compost dielèctric per fabricar sensors de pressió de cautxú de silicona.

En l'estudi reològic dels diferents composts s'ha observat que el BaTiO_3 presenta una baixa compatibilitat química amb la silicona, dificultant la dispersió correcta d'aquestes. Per altra banda, s'ha observat que la matriu HCR presenta una millor capacitat de dispersar les càrregues, ja que els procediments estàndard de mesclat utilitzen una elevada cisalla.

L'estudi inicial de les propietats dielèctriques ha mostrat que la proposta d'utilitzar AM350, així com l'ús de Fe_2O_3 no són adequats per al desenvolupament actual del compost dielèctric, a causa de la presència de fenòmens de relaxació dielèctrica o conductius que interferirien en el rendiment del sensor. Per altra banda, s'ha conclòs que el TiO_2 , BaTiO_3 i ATO són additius adequats per formular silicones dielèctriques.

En la segona part de l'estudi, s'ha pogut verificar que els additius dielèctrics seleccionats presenten propietats dielèctriques adequades fins i tot quan s'afegeixen en 100 phr. Les partícules ATO han mostrat el millor rendiment, presentant un increment molt superior de la constant dielèctrica. Pel que fa a propietats mecàniques, la matriu proposada ha presentat una elevada flexibilitat en comparació amb les matrius 55P i USP, molt elàstiques. Això ha permès obtenir una matriu amb una elevada elongació, així com un mòdul de Young significativament inferior a les altres matrius, fins i tot amb 100 phr de càrrega dielèctrica.

En la comparació de propietats electromecàniques a través del $\text{FOM}_{\text{strain}}$, les formulacions amb ViT ha mostrat un rendiment molt superior, on les formulacions amb ATO han presentat uns valors excepcionalment elevats, a causa d'un valor de constant dielèctrica molt elevat i un mòdul de Young baix.

Per altra banda, per assegurar que el material realment té una elevada integritat mecànica i els films dielèctrics es poden fabricar correctament, s'ha mesurat la resistència a l'estrip, on s'ha observat que els composts HCR presenten uns valors de resistència superiors al valor llinar per aquesta aplicació.

Taula 3.4. Comparació de propietats obtingudes amb el compòsit dielèctric òptim i propietats objectiu.

Propietat	Símbol	Unitats	Valor objectiu	ViT_A100
Constant dielèctrica (100 Hz)	ϵ'		≥ 5	11.9 ± 0.7
$\tan \delta$ (100 Hz)	$\tan \delta$		≤ 0.1	$2.95 \cdot 10^{-2} \pm 5 \cdot 10^{-4}$
Conductivitat CA (1 Hz)	σ_{CA}	$S \cdot cm^{-1}$	$< 1 \cdot 10^{-10}$	$1.93 \cdot 10^{-11} \pm 2 \cdot 10^{-13}$
Duresa (micro-IRHD)	IRHD		≥ 40	41 ± 1
Tracció a la ruptura	σ_{max}	MPa	≥ 3	3.79 ± 0.02
Elongació a la ruptura	ϵ_{max}	%	≥ 300	789 ± 78
Mòdul de Young	E	MPa	≤ 1.0	1.06 ± 0.09
Resistència a l'estrip	σ_{tear}	kN/m	> 20	21.6 ± 0.5

En aquest capítol s'ha aconseguit desenvolupar una silicona amb propietats adequades per poder desenvolupar els sensors de pressió. La formulació escollida ha demostrat ser una innovació significativa, on s'ha formulat una matriu de silicona amb una elevada flexibilitat, un baix mòdul de Young i una elevada integritat mecànica. Per altra banda, la hipòtesi que l'additiu ATO podria incrementar significativament la constant dielèctrica s'ha pogut verificar i, a més, ha presentat unes propietats elèctriques excel·lents. En tractar-se d'un compòsit dielèctric HCR, el procés de mesclat i fabricació és totalment transferible al procés de fabricació actual, sense necessitat d'adaptar cap mena de procediment. En la Taula 3.4 s'han presentat les característiques de la formulació dielèctrica preparada juntament amb els objectius i requisits a complir. Es pot observar que el material desenvolupat compleix amb els requisits i presenta unes propietats adequades per a la seva integració en el sensor de pressió que es desenvoluparà en el següent capítol.

3.5 Referències

- (1) Cochrane, H.; Lin, C. S. The Influence of Fumed Silica Properties on the Processing, Curing, and Reinforcement Properties of Silicone Rubber. *Rubber Chemistry and Technology* 1993, 66, 48–60. <https://doi.org/10.5254/1.3538299>.
- (2) Ellis, P. The Future of Silicone Elastomers, Growth and Opportunities, 2021.
- (3) Stricher, A.; Picard, L.; Gabrielle, B.; Delebecq, E.; Ganachaud, F. Influence of the Microstructure of Gums on the Mechanical Properties of Silicone High Consistency Rubbers: Gums in High Consistency Silicone Rubbers. *Polym. Int.* 2016, 65 (6), 713–720. <https://doi.org/10.1002/pi.5131>.
- (4) Delebecq, E.; Ganachaud, F. Looking over Liquid Silicone Rubbers: (1) Network Topology vs Chemical Formulations. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012, 4 (7), 3340–3352. <https://doi.org/10.1021/am300502r>.
- (5) Delebecq, E.; Hermeline, N.; Flers, A.; Ganachaud, F. Looking over Liquid Silicone Rubbers: (2) Mechanical Properties vs Network Topology. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012, 4 (7), 3353–3363. <https://doi.org/10.1021/am300503j>.
- (6) Madsen, F. B.; Daugaard, A. E.; Hvilsted, S.; Skov, A. L. The Current State of Silicone-Based Dielectric Elastomer Transducers. *Macromol. Rapid Commun.* 2016, 37 (5), 378–413. <https://doi.org/10.1002/marc.201500576>.

- (7) Polymer Data Handbook; Mark, J. E., Ed.; Oxford University Press: New York, 1999.
- (8) Roy, A. K. A Review of Recent Progress in Catalyzed Homogeneous Hydrosilation (Hydrosilylation). In *Advances in Organometallic Chemistry*; Elsevier, 2007; Vol. 55, pp 1–59. [https://doi.org/10.1016/S0065-3055\(07\)55001-X](https://doi.org/10.1016/S0065-3055(07)55001-X).
- (9) Shit, S. C.; Shah, P. A Review on Silicone Rubber. *Natl. Acad. Sci. Lett.* 2013, 36 (4), 355–365. <https://doi.org/10.1007/s40009-013-0150-2>.
- (10) Guo, J.; Wang, Y.; Liu, T.; Wang, L.; Yin, F.; Lin, Y.; Farzaneh, M. Characteristic Properties of High Consistency Rubber and Liquid Silicone Rubber. In *2018 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*; IEEE: Cancun, 2018; pp 223–226. <https://doi.org/10.1109/CEIDP.2018.8544895>.
- (11) Madsen, F. B.; Yu, L.; Daugaard, A. E.; Hvilsted, S.; Skov, A. L. A New Soft Dielectric Silicone Elastomer Matrix with High Mechanical Integrity and Low Losses. *RSC Adv.* 2015, 5 (14), 10254–10259. <https://doi.org/10.1039/C4RA13511C>.
- (12) Madsen, F. B.; Yu, L.; Mazurek, P.; Skov, A. L. A Simple Method for Reducing Inevitable Dielectric Loss in High-Permittivity Dielectric Elastomers. *Smart Mater. Struct.* 2016, 25 (7), 075018. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/25/7/075018>.
- (13) *Synthesis and Properties of Silicones and Silicone-Modified Materials*; Clarson, S. J., Fitzgerald, J. J., Owen, M. J., Smith, S. D., Van Dyke, M. E., Eds.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2003; Vol. 838. <https://doi.org/10.1021/bk-2003-0838>.
- (14) Mazurek, P.; Hvilsted, S.; Skov, A. L. Novel Encapsulation Technique for Incorporation of High Permittivity Fillers into Silicone Elastomers; Bar-Cohen, Y., Ed.; San Diego, California, USA, 2014; p 90562T. <https://doi.org/10.1117/12.2044778>.
- (15) Chen, B.; Lu, J. J.; Yang, C. H.; Yang, J. H.; Zhou, J.; Chen, Y. M.; Suo, Z. Highly Stretchable and Transparent Ionogels as Nonvolatile Conductors for Dielectric Elastomer Transducers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6 (10), 7840–7845. <https://doi.org/10.1021/am501130t>.
- (16) Tian, M.; Yan, B.; Yao, Y.; Zhang, L.; Nishi, T.; Ning, N. Largely Improved Actuation Strain at Low Electric Field of Dielectric Elastomer by Combining Disrupting Hydrogen Bonds with Ionic Conductivity. *J. Mater. Chem. C* 2014, 2 (39), 8388–8397. <https://doi.org/10.1039/C4TC01140F>.
- (17) Madsen, F. B.; Yu, L.; Daugaard, A. E.; Hvilsted, S.; Skov, A. L. Silicone Elastomers with High Dielectric Permittivity and High Dielectric Breakdown Strength Based on Dipolar Copolymers. *Polymer* 2014, 55 (24), 6212–6219. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.09.056>.
- (18) Dascalu, M.; Dünki, S. J.; Quinsaat, J.-E. Q.; Ko, Y. S.; Opris, D. M. Synthesis of Silicone Elastomers Containing Trifluoropropyl Groups and Their Use in Dielectric Elastomer Transducers. *RSC Adv.* 2015, 5 (126), 104516–104523. <https://doi.org/10.1039/C5RA16132K>.
- (19) Dünki, S. J.; Tress, M.; Kremer, F.; Ko, S. Y.; Nüesch, F. A.; Varganici, C.-D.; Racles, C.; Opris, D. M. Fine-Tuning of the Dielectric Properties of Polysiloxanes by Chemical Modification. *RSC Adv.* 2015, 5 (62), 50054–50062. <https://doi.org/10.1039/C5RA07412F>.
- (20) Zhang, L.; Wang, D.; Hu, P.; Zha, J.-W.; You, F.; Li, S.-T.; Dang, Z.-M. Highly Improved Electro-Actuation of Dielectric Elastomers by Molecular Grafting of Azobenzenes to Silicon Rubber. *J. Mater. Chem. C* 2015, 3 (19), 4883–4889. <https://doi.org/10.1039/C5TC00368G>.
- (21) Dünki, S. J.; Nüesch, F. A.; Opris, D. M. Elastomers with Tunable Dielectric and Electromechanical Properties. *J. Mater. Chem. C* 2016, 4 (44), 10545–10553. <https://doi.org/10.1039/C6TC01731B>.
- (22) Treich, G. M.; Nasreen, S.; Mannodi Kanakkithodi, A.; Ma, R.; Tefferi, M.; Flynn, J.; Cao, Y.; Ramprasad, R.; Sotzing, G. A. Optimization of Organotin Polymers for Dielectric Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8 (33), 21270–21277. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b04091>.
- (23) Madsen, F. B.; Yu, L.; Skov, A. L. Self-Healing, High-Permittivity Silicone Dielectric Elastomer. *ACS Macro Lett.* 2016, 5 (11), 1196–1200. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.6b00662>.
- (24) Mazurek, P.; Yu, L.; Gerhard, R.; Wirges, W.; Skov, A. L. Glycerol as High-Permittivity Liquid Filler in Dielectric Silicone Elastomers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2016, 133 (43). <https://doi.org/10.1002/app.44153>.

- (25) Razak, A. H. A.; Skov, A. L. Silicone Elastomers with Covalently Incorporated Aromatic Voltage Stabilisers. *RSC Adv.* 2017, 7 (1), 468–477. <https://doi.org/10.1039/C6RA25878F>.
- (26) Perju, E.; Shova, S.; Opris, D. M. Electrically Driven Artificial Muscles Using Novel Polysiloxane Elastomers Modified with Nitroaniline Push–Pull Moieties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12 (20), 23432–23442. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c03692>.
- (27) Hisyam A. Razak, A.; Szabo, P.; Skov, A. L. Enhancement of Dielectric Permittivity by Incorporating PDMS-PEG Multiblock Copolymers in Silicone Elastomers. *RSC Adv.* 2015, 5 (65), 53054–53062. <https://doi.org/10.1039/C5RA09708H>.
- (28) Ghosh, A.; Naskar, A. K.; Khastgir, D.; De, S. K. Dielectric Properties of Blends of Silicone Rubber and Tetrafluoroethylene/Propylene/Vinylidene Fluoride Terpolymer. *Polymer* 2001, 42 (24), 9849–9853. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00537-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00537-7).
- (29) Chiu, H.-T.; Chiu, S.-H.; Wu, J.-H. Study on Mechanical Properties and Intermolecular Interaction of Silicone Rubber/Polyurethane/Epoxy Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 89 (4), 959–970. <https://doi.org/10.1002/app.12165>.
- (30) Carpi, F.; Gallone, G.; Galantini, F.; De Rossi, D. Silicone–Poly(Hexylthiophene) Blends as Elastomers with Enhanced Electromechanical Transduction Properties. *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18 (2), 235–241. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700757>.
- (31) Gallone, G.; Galantini, F.; Carpi, F. Perspectives for New Dielectric Elastomers with Improved Electromechanical Actuation Performance: Composites versus Blends: Dielectric Elastomers with Improved Actuation Performance. *Polym. Int.* 2010, 59 (3), 400–406. <https://doi.org/10.1002/pi.2765>.
- (32) Hisyam A Razak, A.; Yu, L.; Skov, A. L. Voltage-Stabilised Elastomers with Increased Relative Permittivity and High Electrical Breakdown Strength by Means of Phase Separating Binary Copolymer Blends of Silicone Elastomers. *RSC Adv.* 2017, 7 (29), 17848–17856. <https://doi.org/10.1039/C7RA02620J>.
- (33) Dielectric Elastomers as Electromechanical Transducers: Fundamentals, Materials, Devices, Models and Applications of an Emerging Electroactive Polymer Technology, 1st ed.; Carpi, F., Ed.; Elsevier: Amsterdam ; Boston, 2008.
- (34) Vuillequez, A.; Moreau, J.; Garda, M. R.; Youssef, B.; Saiter, J. M. Polyurethane Methacrylate/Silicone Interpenetrating Polymer Networks Synthesis, Thermal and Mechanical Properties. *J Polym Res* 2008, 15 (2), 89–96. <https://doi.org/10.1007/s10965-007-9147-1>.
- (35) Racles, C.; Bele, A.; Dascalu, M.; Musteata, V. E.; Varganici, C. D.; Ionita, D.; Vlad, S.; Cazacu, M.; Dünki, S. J.; Opris, D. M. Polar–Nonpolar Interconnected Elastic Networks with Increased Permittivity and High Breakdown Fields for Dielectric Elastomer Transducers. *RSC Adv.* 2015, 5 (72), 58428–58438. <https://doi.org/10.1039/C5RA06865G>.
- (36) Tugui, C.; Stiubianu, G.; Iacob, M.; Ursu, C.; Bele, A.; Vlad, S.; Cazacu, M. Bimodal Silicone Interpenetrating Networks Sequentially Built as Electroactive Dielectric Elastomers. *J. Mater. Chem. C* 2015, 3 (34), 8963–8969. <https://doi.org/10.1039/C5TC01391G>.
- (37) Yu, L.; Madsen, F. B.; Hvilsted, S.; Skov, A. L. Dielectric Elastomers, with Very High Dielectric Permittivity, Based on Silicone and Ionic Interpenetrating Networks. *RSC Adv.* 2015, 5 (61), 49739–49747. <https://doi.org/10.1039/C5RA07375H>.
- (38) Tugui, C.; Vlad, S.; Iacob, M.; Varganici, C. D.; Pricop, L.; Cazacu, M. Interpenetrating Poly(Urethane-Urea)–Polydimethylsiloxane Networks Designed as Active Elements in Electromechanical Transducers. *Polym. Chem.* 2016, 7 (15), 2709–2719. <https://doi.org/10.1039/C6PY00157B>.
- (39) Tugui, C.; Bele, A.; Tiron, V.; Hamciuc, E.; Varganici, C. D.; Cazacu, M. Dielectric Elastomers with Dual Piezo-Electrostatic Response Optimized through Chemical Design for Electromechanical Transducers. *J. Mater. Chem. C* 2017, 5 (4), 824–834. <https://doi.org/10.1039/C6TC05193F>.

- (40) Wang, B.; Zhao, X. Preparation of Kaolinite/Titania Coated Nanocomposite Particles and Their Electrorheological Properties. *J. Mater. Chem.* 2003, 13 (9), 2248. <https://doi.org/10.1039/b305718f>.
- (41) Razzaghi-Kashani, M.; Gharavi, N.; Javadi, S. The Effect of Organo-Clay on the Dielectric Properties of Silicone Rubber. *Smart Mater. Struct.* 2008, 17 (6), 065035. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/17/6/065035>.
- (42) Jia, Z.; Chen, S.; Zhang, J. RTV Silicone Rubber Filled with Surface Modified Montmorillonite. *Journal of Macromolecular Science, Part B* 2012, 51 (12), 2449–2461. <https://doi.org/10.1080/00222348.2012.676428>.
- (43) Sarkarat, M.; Lanagan, M.; Ghosh, D.; Lottes, A.; Budd, K.; Rajagopalan, R. High Field Dielectric Properties of Clay Filled Silicone Rubber Composites. *Materials Today Communications* 2020, 23, 100947. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.100947>.
- (44) Khastgir, D.; Adachi, K. Piezoelectric and Dielectric Properties of Siloxane Elastomers Filled with Bariumtitanate. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 1999, 37 (21), 3065–3070. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19991101\)37:21<3065::AID-POLB15>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19991101)37:21<3065::AID-POLB15>3.0.CO;2-2).
- (45) Carpi, F.; De Rossi, D. Improvement of Electromechanical Actuating Performances of a Silicone Dielectric Elastomer by Dispersion of Titanium Dioxide Powder. *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* 2005, 12 (4), 835–843. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2005.1511110>.
- (46) Böse, H.; Uhl, D.; Flittner, K.; Schlaak, H. Dielectric Elastomer Actuators with Enhanced Permittivity and Strain; Bar-Cohen, Y., Carpi, F., Eds.; San Diego, California, USA, 2011; p 79762J. <https://doi.org/10.1117/12.879808>.
- (47) Dang, Z.-M.; Xia, Y.-J.; Zha, J.-W.; Yuan, J.-K.; Bai, J. Preparation and Dielectric Properties of Surface Modified TiO₂/Silicone Rubber Nanocomposites. *Materials Letters* 2011, 65 (23–24), 3430–3432. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.07.056>.
- (48) Romasanta, L. J.; Leret, P.; Casaban, L.; Hernández, M.; de la Rubia, M. A.; Fernández, J. F.; Kenny, J. M.; Lopez-Manchado, M. A.; Verdejo, R. Towards Materials with Enhanced Electro-Mechanical Response: CaCu₃Ti₄O₁₂–Polydimethylsiloxane Composites. *J. Mater. Chem.* 2012, 22 (47), 24705. <https://doi.org/10.1039/c2jm34674e>.
- (49) Liu, H.; Zhang, L.; Yang, D.; Yu, Y.; Yao, L.; Tian, M. Mechanical, Dielectric, and Actuated Strain of Silicone Elastomer Filled with Various Types of TiO₂. *Soft Materials* 2013, 11 (3), 363–370. <https://doi.org/10.1080/1539445X.2012.661821>.
- (50) Lunt, R. A.; Jackson, A. J.; Walsh, A. Dielectric Response of Fe₂O₃ Crystals and Thin Films. *Chemical Physics Letters* 2013, 586, 67–69. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.09.023>.
- (51) Roy, D.; Sultana, P.; Ghosh, S.; Das, S.; Nandy, P. Electrical and Dielectric Properties of TiO₂ and Fe₂O₃ Doped Fly Ash. *Bull Mater Sci* 2013, 36 (7), 1225–1230. <https://doi.org/10.1007/s12034-013-0600-y>.
- (52) Bele, A.; Cazacu, M.; Stiubianu, G.; Vlad, S. Silicone–Barium Titanate Composites with Increased Electromechanical Sensitivity. The Effects of the Filler Morphology. *RSC Adv.* 2014, 4 (102), 58522–58529. <https://doi.org/10.1039/C4RA09903F>.
- (53) Zhao, H.; Zhang, L.; Yang, M.-H.; Dang, Z.-M.; Bai, J. Temperature-Dependent Electro-Mechanical Actuation Sensitivity in Stiffness-Tunable BaTiO₃ /Polydimethylsiloxane Dielectric Elastomer Nanocomposites. *Appl. Phys. Lett.* 2015, 106 (9), 092904. <https://doi.org/10.1063/1.4914012>.
- (54) Bele, A.; Stiubianu, G.; Varganici, C.-D.; Ignat, M.; Cazacu, M. Silicone Dielectric Elastomers Based on Radical Crosslinked High Molecular Weight Polydimethylsiloxane Co-Filled with Silica and Barium Titanate. *J Mater Sci* 2015, 50 (20), 6822–6832. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9239-y>.
- (55) Yu, L.; Skov, A. L. Silicone Rubbers for Dielectric Elastomers with Improved Dielectric and Mechanical Properties as a Result of Substituting Silica with Titanium Dioxide. *International Journal of Smart and Nano Materials* 2015, 6 (4), 268–289. <https://doi.org/10.1080/19475411.2015.1119216>.

- (56) Jiang, L.; Betts, A.; Kennedy, D.; Jerrams, S. Improving the Electromechanical Performance of Dielectric Elastomers Using Silicone Rubber and Dopamine Coated Barium Titanate. *Materials & Design* 2015, 85, 733–742. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.075>.
- (57) Ştiubianu, G.; Soroceanu, A.; Varganici, C.-D.; Tugui, C.; Cazacu, M. Dielectric Elastomers Based on Silicones Filled with Transitional Metal Complexes. *Composites Part B: Engineering* 2016, 93, 236–243. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.03.005>.
- (58) Ahmadipour, M.; Ain, M. F.; Ahmad, Z. A. A Short Review on Copper Calcium Titanate (CCTO) Electroceramic: Synthesis, Dielectric Properties, Film Deposition, and Sensing Application. *Nano-Micro Lett.* 2016, 8 (4), 291–311. <https://doi.org/10.1007/s40820-016-0089-1>.
- (59) Gao, Y.; Liang, X.; Dissado, L. A.; Dodd, S. J.; Chalashkanov, N. M. Dielectric Response of Filled High Temperature Vulcanized Silicone Rubber. *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* 2016, 23 (6), 3683–3695. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2016.006057>.
- (60) Wähländer, M.; Nilsson, F.; Andersson, R. L.; Sanchez, C. C.; Taylor, N.; Carlmark, A.; Hillborg, H.; Malmström, E. Tailoring Dielectric Properties Using Designed Polymer-Grafted ZnO Nanoparticles in Silicone Rubber. *J. Mater. Chem. A* 2017, 5 (27), 14241–14258. <https://doi.org/10.1039/C6TA11237D>.
- (61) Wang, J.; Wang, X.; Yao, Y.; Guo, J.; Ouyang, X.; Jia, Z. Nonlinear Electrical Characteristics of Core-Satellite CaCu₃Ti₄O₁₂ @ZnO Doped Silicone Rubber Composites. *RSC Adv.* 2017, 7 (50), 31654–31662. <https://doi.org/10.1039/C7RA03873A>.
- (62) Kolbunov, V. R.; Tonkoshkur, A. S.; Gomilko, I. V. Electrical and Dielectric Properties of Polymer Composite Based on Vanadium Dioxide. *J Mater Sci: Mater Electron* 2017, 28 (11), 8322–8328. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6547-9>.
- (63) Yang, D.; Kong, X.; Ni, Y.; Xu, Y.; Huang, S.; Shang, G.; Xue, H.; Guo, W.; Zhang, L. Enhancement of Dielectric Performance of Polymer Composites via Constructing BaTiO₃ – Poly(Dopamine)–Ag Nanoparticles through Mussel-Inspired Surface Functionalization. *ACS Omega* 2018, 3 (10), 14087–14096. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02367>.
- (64) Ab Rahman, M. F.; Ain, M. F.; Mohamed, J. J.; Ahmad, Z. A. Effective Dielectric Loss (Tan δ) Reduction of CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) via Various Addition of Glasses. *Int J Appl Ceram Technol* 2019, 16 (2), 850–861. <https://doi.org/10.1111/ijac.13136>.
- (65) Zhang, L.; Song, F.; Lin, X.; Wang, D. High-Dielectric-Permittivity Silicone Rubbers Incorporated with Polydopamine-Modified Ceramics and Their Potential Application as Dielectric Elastomer Generator. *Materials Chemistry and Physics* 2020, 241, 122373. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122373>.
- (66) Kumar, A.; Patra, K.; Hossain, M. Silicone Composites Cured under a High Electric Field: An Electromechanical Experimental Study. *Polymer Composites* 2021, 42 (2), 914–930. <https://doi.org/10.1002/pc.25875>.
- (67) Korkmaz, S.; Kariper, I. A. BaTiO₃-Based Nanogenerators: Fundamentals and Current Status. *J Electroceram* 2022, 48 (1), 8–34. <https://doi.org/10.1007/s10832-021-00266-3>.
- (68) Li, Y.-J.; Xu, M.; Feng, J.-Q.; Dang, Z.-M. Dielectric Behavior of a Metal-Polymer Composite with Low Percolation Threshold. *Appl. Phys. Lett.* 2006, 89 (7), 072902. <https://doi.org/10.1063/1.2337157>.
- (69) Jiang, M.-J.; Dang, Z.-M.; Xu, H.-P. Giant Dielectric Constant and Resistance-Pressure Sensitivity in Carbon Nanotubes/Rubber Nanocomposites with Low Percolation Threshold. *Appl. Phys. Lett.* 2007, 90 (4), 042914. <https://doi.org/10.1063/1.2432232>.
- (70) Verdejo, R.; Barroso-Bujans, F.; Rodriguez-Perez, M. A.; Antonio de Saja, J.; Lopez-Manchado, M. A. Functionalized Graphene Sheet Filled Silicone Foam Nanocomposites. *J. Mater. Chem.* 2008, 18 (19), 2221. <https://doi.org/10.1039/b718289a>.
- (71) Chen, L. Z.; Liu, C. H.; Hu, C. H.; Fan, S. S. Electrothermal Actuation Based on Carbon Nanotube Network in Silicone Elastomer. *Appl. Phys. Lett.* 2008, 92 (26), 263104. <https://doi.org/10.1063/1.2955513>.

- (72) Park, K.-I.; Lee, M.; Liu, Y.; Moon, S.; Hwang, G.-T.; Zhu, G.; Kim, J. E.; Kim, S. O.; Kim, D. K.; Wang, Z. L.; Lee, K. J. Flexible Nanocomposite Generator Made of BaTiO₃ Nanoparticles and Graphitic Carbons. *Adv. Mater.* 2012, 24 (22), 2999–3004. <https://doi.org/10.1002/adma.201200105>.
- (73) Wang, Z.; Nelson, J. K.; Hillborg, H.; Zhao, S.; Schadler, L. S. Nonlinear Conductivity and Dielectric Response of Graphene Oxide Filled Silicone Rubber Nanocomposites. In 2012 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena; IEEE: Montreal, QC, Canada, 2012; pp 40–43. <https://doi.org/10.1109/CEIDP.2012.6378717>.
- (74) Witt, N.; Tang, Y.; Ye, L.; Fang, L. Silicone Rubber Nanocomposites Containing a Small Amount of Hybrid Fillers with Enhanced Electrical Sensitivity. *Materials & Design* 2013, 45, 548–554. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.09.029>.
- (75) Zhao, H.; Xia, Y.-J.; Dang, Z.-M.; Zha, J.-W.; Hu, G.-H. Composition Dependence of Dielectric Properties, Elastic Modulus, and Electroactivity in (Carbon Black-BaTiO₃)/Silicone Rubber Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, 127 (6), 4440–4445. <https://doi.org/10.1002/app.38044>.
- (76) Li, Y.; Li, M.; Pang, M.; Feng, S.; Zhang, J.; Zhang, C. Effects of Multi-Walled Carbon Nanotube Structures on the Electrical and Mechanical Properties of Silicone Rubber Filled with Multi-Walled Carbon Nanotubes. *J. Mater. Chem. C* 2015, 3 (21), 5573–5579. <https://doi.org/10.1039/C5TC00729A>.
- (77) Hassounch, S. S.; Daugaard, A. E.; Skov, A. L. Design of Elastomer Structure to Facilitate Incorporation of Expanded Graphite in Silicones without Compromising Electromechanical Integrity: Design of Elastomer Structure to Facilitate Incorporation of Expanded Graphite in Silicones Without Compromising Electromechanical Integrity. *Macromol. Mater. Eng.* 2015, 300 (5), 542–550. <https://doi.org/10.1002/mame.201400383>.
- (78) Cakmak, E.; Fang, X.; Yildiz, O.; Bradford, P. D.; Ghosh, T. K. Carbon Nanotube Sheet Electrodes for Anisotropic Actuation of Dielectric Elastomers. *Carbon* 2015, 89, 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.03.011>.
- (79) Shen, Z.-H.; Wang, J.-J.; Zhang, X.; Lin, Y.; Nan, C.-W.; Chen, L.-Q.; Shen, Y. Space Charge Effects on the Dielectric Response of Polymer Nanocomposites. *Appl. Phys. Lett.* 2017, 111 (9), 092901. <https://doi.org/10.1063/1.4991079>.
- (80) Feng, Y.; Li, M.-L.; Li, W.-L.; Zhang, T.-D.; Zhao, Y.; Fei, W.-D. Polymer/Metal Multi-Layers Structured Composites: A Route to High Dielectric Constant and Suppressed Dielectric Loss. *Appl. Phys. Lett.* 2018, 112 (2), 022901. <https://doi.org/10.1063/1.5009795>.
- (81) Panahi-Sarmad, M.; Chehrizi, E.; Noroozi, M.; Raef, M.; Razzaghi-Kashani, M.; Haghghat Baian, M. A. Tuning the Surface Chemistry of Graphene Oxide for Enhanced Dielectric and Actuated Performance of Silicone Rubber Composites. *ACS Appl. Electron. Mater.* 2019, 1 (2), 198–209. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.8b00042>.
- (82) Kumar, V.; Alam, M. N.; Manikkavel, A.; Song, M.; Lee, D.-J.; Park, S.-S. Silicone Rubber Composites Reinforced by Carbon Nanofillers and Their Hybrids for Various Applications: A Review. *Polymers* 2021, 13 (14), 2322. <https://doi.org/10.3390/polym13142322>.
- (83) Cherney, E. A. Silicone Rubber Dielectrics Modified by Inorganic Fillers for Outdoor High Voltage Insulation Applications. *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* 2005, 1108–1115. <https://doi.org/10.1109/TDEL.2005.1561790>.
- (84) Zhang, Z.; Liu, L.; Fan, J.; Yu, K.; Liu, Y.; Shi, L.; Leng, J. New Silicone Dielectric Elastomers with a High Dielectric Constant; Lindner, D. K., Ed.; San Diego, California, 2008; p 692610. <https://doi.org/10.1117/12.775989>.
- (85) Ghosh Chaudhuri, R.; Paria, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chem. Rev.* 2012, 112 (4), 2373–2433. <https://doi.org/10.1021/cr100449n>.
- (86) Ghosh Chaudhuri, R.; Paria, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chem. Rev.* 2012, 112 (4), 2373–2433. <https://doi.org/10.1021/cr100449n>.

- (87) Lv, F.; Feng, X.; Yu, L.; Zhang, Y.; Xu, Z. Dielectric Property Improvement of ATO Particles with Narrow Size Distribution in ATO/PI Composite Films. *J. Mater. Res.* 2012, 27 (19), 2489–2494. <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.174>.
- (88) Capacitors: Theory of Operation, Behavior and Safety Regulations; Muller, K. N., Ed.; Electrical engineering developments; Novinka: [Hauppauge] New York, 2013.
- (89) Choi, H.; Zhang, W.; Kim, S.; Seo, Y. Core-Shell Structured Electro- and Magneto-Responsive Materials: Fabrication and Characteristics. *Materials* 2014, 7 (11), 7460–7471. <https://doi.org/10.3390/ma7117460>.
- (90) Xiong, L.; Zheng, S.; Xu, Z.; Liu, Z.; Yang, W.; Yang, M. Enhanced Performance of Porous Silicone-Based Dielectric Elastomeric Composites by Low Filler Content of Ag@SiO₂ Core-Shell Nanoparticles. *Nanocomposites* 2018, 4 (4), 238–243. <https://doi.org/10.1080/20550324.2018.1558800>.
- (91) Zhu, Y.; Yuan, S.; Lu, C.; Xie, B.; Fan, P.; Marwat, M. A.; Ma, W.; Liu, K.; Liu, H.; Zhang, H. High Discharged Energy Density of Nanocomposites Filled with Double-Layered Core-Shell Nanoparticles by Reducing Space Charge Polarization. *Ceramics International* 2018, 44 (16), 19330–19337. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.161>.
- (92) Luo, H.; Zhou, X.; Ellingford, C.; Zhang, Y.; Chen, S.; Zhou, K.; Zhang, D.; Bowen, C. R.; Wan, C. Interface Design for High Energy Density Polymer Nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* 2019, 48 (16), 4424–4465. <https://doi.org/10.1039/C9CS00043G>.
- (93) Wang, Y.; Qian, J.; Xing, J.; Xu, J.; Liu, L.; Ma, K. Fabrication of Core-Shell Structured TiO₂@Sb-SnO₂ with Improved Electroconductivity. *J Mater Sci* 2020, 55 (9), 3871–3883. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04229-6>.
- (94) Gao, S.; Zhao, H.; Zhang, N.; Bai, J. Enhanced Electromechanical Property of Silicone Elastomer Composites Containing TiO₂@SiO₂ Core-Shell Nano-Architectures. *Polymers* 2021, 13 (3), 368. <https://doi.org/10.3390/polym13030368>.
- (95) Iacob, M.; Tugui, C.; Tiron, V.; Bele, A.; Vlad, S.; Vasiliu, T.; Cazacu, M.; Vasiliu, A.-L.; Racles, C. Iron Oxide Nanoparticles as Dielectric and Piezoelectric Enhancers for Silicone Elastomers. *Smart Mater. Struct.* 2017, 26 (10), 105046. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/aa867c>.
- (96) Rius-Bartra, J. M.; Ferrer-Serrano, N.; Agulló, N.; Borrós, S. High-consistency Silicone Rubber with Reduced Young's Modulus. An Industrial Option to Dielectric Silicone Rubber. *J of Applied Polymer Sci* 2023, 140 (37), e54405. <https://doi.org/10.1002/app.54405>.
- (97) ISO 23529:2010. General Procedures for Preparing and Conditioning Test Pieces for Physical Test Methods. Geneva: International Organization for Standardization; 2016.
- (98) ASTM D8059-19. Standard Test Method for Rubber Compounds Measurement of Unvulcanized Dynamic Strain Softening (Payne Effect) Using Sealed Cavity Rotorless Shear Rheometers; ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D8059-16>.
- (99) ISO 34-1:2015. Rubber, Vulcanized or Thermoplastic — Determination of Tear Strength — Part 1: Trouser, Angle and Crescent Test Pieces. Geneva: International Organization for Standardization; 2015.
- (100) ISO 37:2017. Rubber, Vulcanized or Thermoplastic — Determination of Tensile Stress-Strain Properties. Geneva: International Organization for Standardization; 2017.
- (101) ASTM D150-98. Test Methods for AC Loss Characteristics and Permittivity (Dielectric Constant) of Solid Electrical Insulation; ASTM International, 1998. <https://doi.org/10.1520/D0150-98>.
- (102) Lisowski, M.; Skopec, A. Effective Area of Thin Guarded Electrode in Determining of Permittivity and Volume Resistivity. *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* 2009, 16 (1), 24–31. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2009.4784548>.
- (103) Xu, Z.; Zhang, Y.; Zhang, Y. The Influence of Parameters of Disk Electrode with Guard Electrode System and Sample on Permittivity Error Caused by Equivalent Electrode Area Calculation and Its Correction Method. *Measurement* 2018, 129, 37–50. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.05.048>.

- (104) Sihvola, A.; Saastamoinen, S.; Heiska, K. Mixing Rules and Percolation. *Remote Sensing Reviews* 1994, 9 (1–2), 39–50. <https://doi.org/10.1080/02757259409532213>.
- (105) Sihvola, A. Mixing Rules with Complex Dielectric Coefficients. *Subsurface Sensing Technologies and Applications* 2000, 1 (4), 393–415. <https://doi.org/10.1023/A:1026511515005>.
- (106) Wu, Y.; Zhao, X.; Li, F.; Fan, Z. Evaluation of Mixing Rules for Dielectric Constants of Composite Dielectrics by MC-FEM Calculation on 3D Cubic Lattice. *Journal of Electroceramics* 2003, 11 (3), 227–239. <https://doi.org/10.1023/B:JECR.0000026377.48598.4d>.
- (107) Sihvola, A. Homogenization Principles and Effect of Mixing on Dielectric Behavior. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications* 2013, 11 (4), 364–373. <https://doi.org/10.1016/j.photonics.2013.01.004>.
- (108) Wang, M.-J. The Role of Filler Networking in Dynamic Properties of Filled Rubber. *Rubber Chemistry and Technology* 1999, 72 (2), 430–448. <https://doi.org/10.5254/1.3538812>.
- (109) Chazeau, L.; Brown, J. D.; Yanyo, L. C.; Sternstein, S. S. Modulus Recovery Kinetics and Other Insights into the Payne Effect for Filled Elastomers. *Polym. Compos.* 2000, 21 (2), 202–222. <https://doi.org/10.1002/pc.10178>.
- (110) Peng, C.-C.; Göpfert, A.; Drechsler, M.; Abetz, V. “Smart” Silica-Rubber Nanocomposites in Virtue of Hydrogen Bonding Interaction. *Polym. Adv. Technol.* 2005, 16 (11–12), 770–782. <https://doi.org/10.1002/pat.666>.
- (111) Clément, F.; Bokobza, L.; Monnerie, L. Investigation of the Payne Effect and Its Temperature Dependence on Silica-Filled Polydimethylsiloxane Networks. Part II: Test of Quantitative Models. *Rubber Chemistry and Technology* 2005, 78 (2), 232–244. <https://doi.org/10.5254/1.3547880>.
- (112) Rueda, M. M.; Auscher, M.-C.; Fulchiron, R.; Périé, T.; Martin, G.; Sonntag, P.; Cassagnau, P. Rheology and Applications of Highly Filled Polymers: A Review of Current Understanding. *Progress in Polymer Science* 2017, 66, 22–53. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.007>.
- (113) Tsangaris, G. M.; Psarras, G. C.; Tsangaris, G. M. Electric Modulus and Interfacial Polarization in Composite Polymeric Systems. *Journal of Materials Science* 1998, 33 (8), 2027–2037. <https://doi.org/10.1023/A:1004398514901>.
- (114) Sindhu, S.; Anantharaman, M. R.; Thampi, B. P.; Malini, K. A.; Kurian, P. Evaluation of a.c. Conductivity of Rubber Ferrite Composites from Dielectric Measurements. *Bull Mater Sci* 2002, 25 (7), 599–607. <https://doi.org/10.1007/BF02707892>.
- (115) Psarras, G. C. Conductivity and Dielectric Characterization of Polymer Nanocomposites. In *Physical Properties and Applications of Polymer Nanocomposites*; Elsevier, 2010; pp 31–69. <https://doi.org/10.1533/9780857090249.1.31>.
- (116) Belattar, J.; Graça, M. P. F.; Costa, L. C.; Achour, M. E.; Brosseau, C. Electric Modulus-Based Analysis of the Dielectric Relaxation in Carbon Black Loaded Polymer Composites. *Journal of Applied Physics* 2010, 107 (12), 124111. <https://doi.org/10.1063/1.3452366>.
- (117) Tian, F.; Ohki, Y. Electric Modulus Powerful Tool for Analyzing Dielectric Behavior. *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* 2014, 21 (3), 929–931. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2014.6832233>.
- (118) Goswami, K.; Daugaard, A. E.; Skov, A. L. Dielectric Properties of Ultraviolet Cured Poly(Dimethyl Siloxane) Sub-Percolative Composites Containing Percolative Amounts of Multi-Walled Carbon Nanotubes. *RSC Adv.* 2015, 5 (17), 12792–12799. <https://doi.org/10.1039/C4RA14637A>.
- (119) Iglesias, T. P.; Vilão, G.; Reis, J. C. R. An Approach to the Interpretation of Cole–Davidson and Cole–Cole Dielectric Functions. *Journal of Applied Physics* 2017, 122 (7), 074102. <https://doi.org/10.1063/1.4985839>.
- (120) Gajula, G. R.; Buddiga, L. R.; Chidambara Kumar, K. N.; Dasari, M. Study on Electric Modulus, Complex Modulus and Conductivity Properties of Nb/Sm, Gd Doped Barium Titanate-Lithium Ferrite Ceramic Composites. *Results in Physics* 2020, 17, 103076. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103076>.
- (121) Ben Omar, M.; Matoussi, A. Dielectric and Conductivity Investigations of Rutile Titanium Dioxide Single Crystals. In *2012 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric*

- Phenomena; IEEE: Montreal, QC, Canada, 2012; pp 467–470. <https://doi.org/10.1109/CEIDP.2012.6378821>.
- (122) Prateek; Thakur, V. K.; Gupta, R. K. Recent Progress on Ferroelectric Polymer-Based Nanocomposites for High Energy Density Capacitors: Synthesis, Dielectric Properties, and Future Aspects. *Chem. Rev.* 2016, 116 (7), 4260–4317. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00495>.
- (123) Du, B. X.; Li, Z. L.; Yang, Z. R. Field-Dependent Conductivity and Space Charge Behavior of Silicone Rubber/SiC Composites. *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* 2016, 23 (5), 3108–3116. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2016.7736876>.
- (124) Shen, Z.-H.; Wang, J.-J.; Zhang, X.; Lin, Y.; Nan, C.-W.; Chen, L.-Q.; Shen, Y. Space Charge Effects on the Dielectric Response of Polymer Nanocomposites. *Appl. Phys. Lett.* 2017, 111 (9), 092901. <https://doi.org/10.1063/1.4991079>.
- (125) Ghosh, K.; Guo, J.; Lopez-Pamies, O. Homogenization of Time-Dependent Dielectric Composites Containing Space Charges, with Applications to Polymer Nanoparticulate Composites. *International Journal of Non-Linear Mechanics* 2019, 116, 155–166. <https://doi.org/10.1016/j.ijnonlinmec.2019.06.007>.
- (126) Della Schiava, N.; Thetraphi, K.; Le, M.-Q.; Lermusiaux, P.; Millon, A.; Capsal, J.-F.; Cottinet, P.-J. Enhanced Figures of Merit for a High-Performing Actuator in Electrostrictive Materials. *Polymers* 2018, 10 (3), 263. <https://doi.org/10.3390/polym10030263>.
- (127) Skov, A. L.; Yu, L. Optimization Techniques for Improving the Performance of Silicone-Based Dielectric Elastomers. *Adv. Eng. Mater.* 2018, 20 (5), 1700762. <https://doi.org/10.1002/adem.201700762>.
- (128) Xu, Q.; Pang, M.; Zhu, L.; Zhang, Y.; Feng, S. Mechanical Properties of Silicone Rubber Composed of Diverse Vinyl Content Silicone Gums Blending. *Materials & Design* 2010, 31 (9), 4083–4087. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.04.052>.
- (129) Shit, S. C.; Shah, P. A Review on Silicone Rubber. *Natl. Acad. Sci. Lett.* 2013, 36 (4), 355–365. <https://doi.org/10.1007/s40009-013-0150-2>.
- (130) Wang, Y.; Gregory, C.; Minor, M. A. Improving Mechanical Properties of Molded Silicone Rubber for Soft Robotics Through Fabric Compositing. *Soft Robotics* 2018, 5 (3), 272–290. <https://doi.org/10.1089/soro.2017.0035>.

Aquesta pàgina s'ha deixat en blanc intencionadament

Capítol 4. Prototipatge i integració dels sensors

4.1 Introducció

Els sensors capacitius són un tipus de dispositiu àmpliament utilitzat en la indústria, però la seva aplicació en l'àmbit mèdic i IoT ha contribuït en expandir-ne la investigació i al desenvolupament de noves tecnologies aplicades a sensors flexibles i portables.¹⁻²⁰ A pesar de la gran quantitat de solucions innovadores, l'aplicació industrial d'aquests sensors ha de superar diferents reptes tècnics, com per exemple, la connectivitat dels dispositius, fonts d'alimentació, seguretat digital o condicions extremes de funcionament.

La capacítancia és un paràmetre que es pot obtenir de forma indirecta, requerint circuits de condicionament de senyal permetin transformar les variacions de capacítancia a voltatge o intensitat. En la Figura 4.1 s'ha presentat de forma esquemàtica els diferents blocs que s'han d'interconnectar pel desenvolupament del sensor prototip.

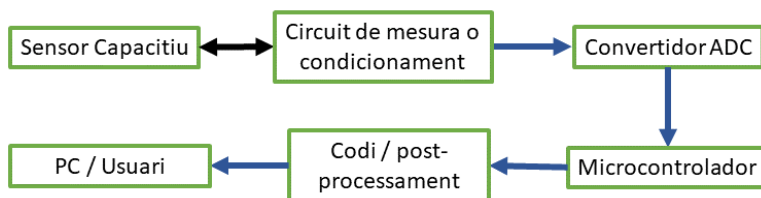


Figura 4.1. Esquema dels blocs necessaris per a funcionament d'un sensor capacitiu.

Al llarg dels capítols anteriors, s'ha desenvolupat un compost de silicona dielèctrica amb propietats equilibrades i alta viabilitat, que juntament amb els elèctrodes flexibles adherits conformen el sensor. En aquest capítol, es dissenyarà un circuit electrònic que permet condicionar la resposta elèctrica del sensor per poder obtenir un senyal digital proporcional a la deformació produïda per la pressió dels fluids. En aquest moment, el senyal es podrà enviar a un microprocessador, que al mateix temps es comunicarà amb un ordinador, amb el fi de programar una interfície que permeti la gestió i emmagatzemament de les dades.

4.1.1 Tècniques de mesura de la capacítancia.

La mesura de la capacítancia amb circuits ha estat una àrea molt estudiada, ja que la ràpida evolució de les tecnologies permet afrontar aquest repte i personalitzar cada sistema amb multitud d'opcions. Tanmateix, aquests circuits s'han d'optimitzar i preparar de forma específica per cada tipus de sensor i aplicació. Dins les solucions més usuals, es poden resumir tres estratègies: circuits basats en components passius, com filtres de pas baix RC actius o oscil·ladors ressonants RLC; circuits integrats

amb tecnologia CMOS (en anglès “Complementary Metal Oxide Semiconductors”); i la combinació d’ambdós sistemes.

Circuits basats en filtres RC. Aquest tipus de circuits són els més bàsics que es poden emprar per mesurar un condensador. Les configuracions més utilitzades són els filtres de pas baix de 1r ordre, de 2n ordre i els filtres Sallen-Key.²¹⁻³⁵

En la Figura 4.2 es pot observar un exemple de circuit comú. El sensor és inicialment excitat amb un generador de voltatge AC, i a mesura que es modifica la capacitància del sensor, la reactància capacitiva canviarà de forma proporcional. Tot seguit, s’amplifica el senyal en un amplificador operacional (Op-Amp). Finalment, el senyal oscil·latori AC es filtra per convertir-la a DC. En l’exemple, el filtre Sallen-Key pot ser ajustat per amplificar el voltatge DC a partir de les resistències R_a i R_b . Aquest senyal DC serà proporcional a la variació de capacitància del sensor, i ja es pot injectar a un convertidor ADC. El principal problema d’aquest circuit és la flexibilitat que presenta, ja que tots els components del circuit s’han d’optimitzar en funció de la freqüència de treball, l’interval de capacitància del sensor i els marges de treball del xip ADC. Per altra banda, es pot observar que el sensor està connectat directament a un amplificador, fet que també amplificarà notablement el soroll produït per les capacitàncies parasitàries.

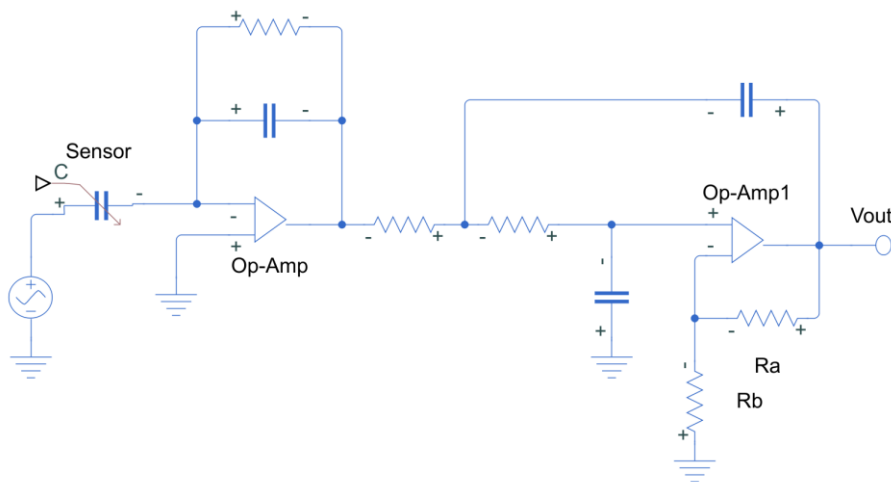


Figura 4.2. Exemple de circuit de mesura de sensor capacitiu amb un amplificador de senyal i un filtre de pas baix Sallen-Key.

Aquest tipus de circuits representen una bona aproximació inicial, però presenten diverses limitacions. El circuit requereix una alimentació, així com un generador de senyal AC constant i estable. Per poder transformar el senyal a tensió, és necessari incloure mínim dos amplificadors operacionals amb un voltatge de 10 V, tenint un circuit d’elevat consum. Per altra banda, la gran

quantitat de components passius dificulta la miniaturització. Aquests circuits són poc pràctics en una aplicació que requereix cert grau de mobilitat i llibertat d'instal·lació.

Circuits RLC. Una alternativa que està sent cada cop més valorada és l'ús de circuits ressonants RLC, com es pot observar en la Figura 4.3.

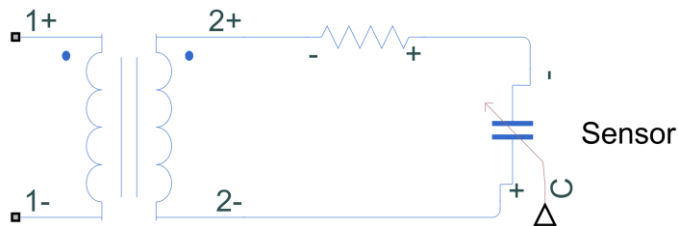


Figura 4.3. Sistema de mesura remot a partir de l'ús d'antenes.

Aquest tipus de circuits presenten una configuració d'una bobina en sèrie amb un condensador, amb una resistència que representa les pèrdues del sistema. El condensador es carrega fins a un voltatge màxim, que dependrà de la capacítància, i es descarrega en forma de corrent en la bobina, que emmagatzema aquesta energia en forma de camp magnètic. Posteriorment, el condensador absorbeix aquesta energia i es torna a carregar. Aquest efecte ressonant es produeix a una freqüència específica en funció de la capacítància (C) i la inductància (L). A través de la bobina, és possible acoblar-ne una altra, permeten que aquestes dues presentin inductància mútua a través del camp magnètic generat, influint-se entre elles a la freqüència específica. D'aquesta forma és possible transmetre la variació de capacítància del sensor a distància.³⁶⁻³⁸

La principal limitació d'aquest tipus de circuits és que requereixen bobines d'alta precisió, que són molt escasses i d'alt cost, ja que d'altra forma, les pèrdues i contaminació electromagnètica podrien afectar de forma significativa la transmissió i fiabilitat del senyal. Per altra banda, també existeix una dificultat que se centra en l'estabilitat de la ressonància, ja que les resistències internes del sistema provocaran pèrdues significatives, influint directament al sensor. Una possible solució és la utilització d'un sensor piezoelèctric que, en rebre la deformació mecànica, utilitzi aquest voltatge per excitar el circuit, tal com planteja Aranda et al.³⁹ Tanmateix, la càrrega continguda d'aquests sensors no és estable amb el temps, fet pel qual poden mesurar de forma ràpida, però no sostinguda, per la qual cosa no poden mantenir un valor constant amb el temps en funció de la pressió.

Circuits electrònics basats en circuits integrats.

La ràpida evolució tecnològica dels circuits integrats ha permès una miniaturització significativa dels sistemes així com de l'energia requerida pel seu funcionament, veure Figura 4.4. Tot i que se segueix requerint components passius que regulen les característiques dels circuits integrats, o també

anomenats xips, els circuits elèctrics resultants presenten característiques idònies per dissenyar sistemes amb capacitat de treballar en remot o que disposen de fonts d'alimentació mòbils.⁴⁰⁻⁴⁹

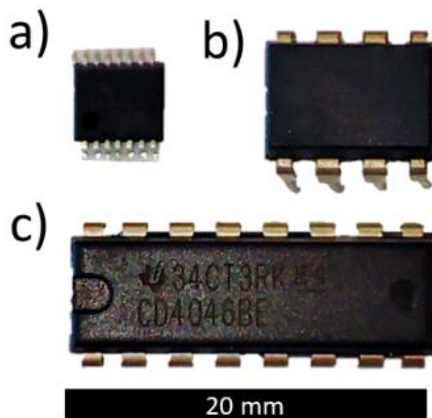


Figura 4.4. Exemples de microxips CMOS. a) ZSSC3123, b) ICM7555 i d) CD4046B.

L'estratègia de desenvolupar un circuit electrònic mitjançant microxips és molt fiable, permet incorporar i actualitzar el sistema amb tecnologies modernes i facilita el procés d'industrialització i miniaturització. Per tant, el desenvolupament dels circuits de condicionament de senyal seran dissenyats utilitzant circuits integrats.

4.1.2 Objectius.

Al llarg d'aquest capítol es desenvoluparan els diferents blocs que formen el conjunt de sensors de pressió. El primer objectiu és dissenyar i calcular un circuit electrònic capaç d'oferir una resposta proporcional a la variació de la capacitància, amb una resolució i temps de resposta suficients per poder determinar amb precisió els valors de capacitància del sensor en funció del temps. El segon objectiu se centrarà en la integració del sensor en un tub comercial de Venair, on es caracteritzarà la resposta, així com s'avaluarà la viabilitat d'aquesta tecnologia per ser implementada en productes de Venair.

4.1.3 Pla de treball.

En aquest capítol es desenvoluparan dues propostes de circuit electrònic per mesurar la capacitància variable del sensor, on s'ha escollit realitzar la implementació de microxips per construir la placa electrònica pel condicionament del senyal. La primera opció es focalitzarà en la integració d'un microxip temporitzador, que generarà un senyal CA en funció de la capacitància, i un segon microxip "Phase-Locked Loop" (PLL), que transformarà el senyal en un voltatge CC variable, tal com es mostra en l'esquema de la Figura 4.1. La segona proposta de circuit electrònic es focalitza en simplificar el primer circuit, on es manté el microxip temporitzador, però el senyal CA serà processat directament per l'algoritme del codi font. En la Figura 4.5 es pot observar l'esquema de blocs del disseny que es portarà a terme en aquest capítol juntament amb les dues propostes de circuits electrònics.

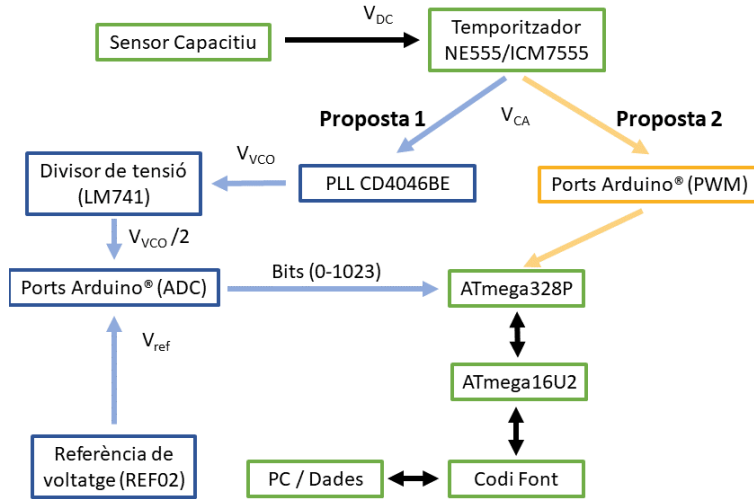


Figura 4.5. Esquema de blocs de les dues propostes per a la mesura del sensor de pressió.

4.1.4 Funcionament dels circuits integrats proposats.

Microxip NE555 i ICM7555. Els circuits integrats que s'han seleccionat per transformar la capacítancia en un senyal elèctric són els temporitzadors de precisió, com el NE555 o la versió CMOS, ICM7555. Aquests microxips poden treballar principalment en dos modes, com a multivibradors inestables o monoestables. En la Figura 4.6 es troba representat l'esquema del microxip ICM7555.

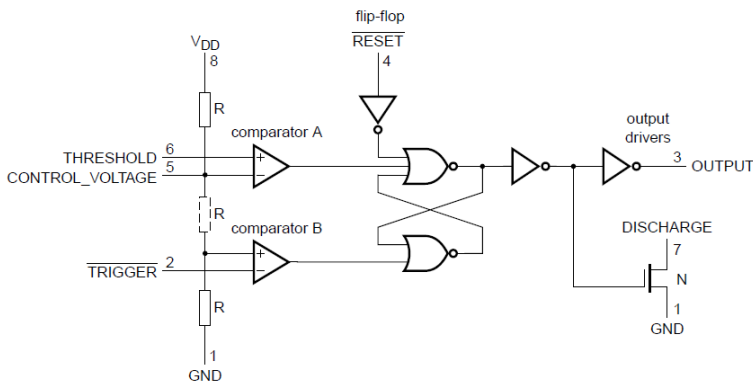


Figura 4.6. Esquema intern del microxip ICM7555.

Es pot observar que el microxip és alimentant a través de tres resistències, que són de $5\text{ k}\Omega$, formant un divisor de tensió. D'aquesta forma, el comparador A és alimentat amb una relació $2/3$ de V_{cc} i el comparador B amb $1/3$ de V_{cc} . Els comparadors de voltatge són amplificadors operacionals que comparen un voltatge de referència amb el senyal que els entra, d'aquesta forma aporten un voltatge de sortida alt o baix en funció de la comparació. El comparador A utilitza el voltatge d' $1/3$ V_{cc} com a referència sent l'activador, mentre que el comparador A utilitza el voltatge de $2/3$ V_{cc} i controla el límit de voltatge d'entada.

Prototipatge i integració dels sensors.

Posteriorment, els comparadors alimenten el circuit flip-flop, el qual va canviant entre estat alt i baix. Quan el comparador B envia un senyal d'estat baix, el circuit es canvia a estat alt, però quan els dos comparadors envien un senyal d'estat alt, el circuit flip-flop commuta a estat baix.

En la Figura 4.7 es pot observar l'esquema del microxip NE555/ICM7555 en el mode inestable, en el qual el microxip genera un senyal de sortida d'ona quadrada a una freqüència fixa.

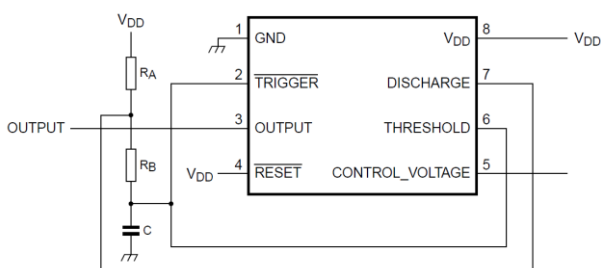


Figura 4.7. Esquema del microxip NE555 en mode inestable.

Com es pot observar, el condensador es carrega a través de les resistències R_A i R_B , però només es descarrega a través de R_B . Mentre el condensador es carrega, el comparador B i A es mantenen en estat baix, i el Flip-Flop en estat alt. Una vegada el condensador s'ha carregat, els comparadors es posen en estat alt, commutant el Flip-Flop a estat baix. Aquest canvi fa que el condensador pugui descarregar a través del transistor del pin 7 fins que el voltatge del condensador torna a 0 V i el procés es reinicia. En la Figura 4.8 es pot observar el procés de generació del senyal, extret de la fitxa tècnica del proveïdor.

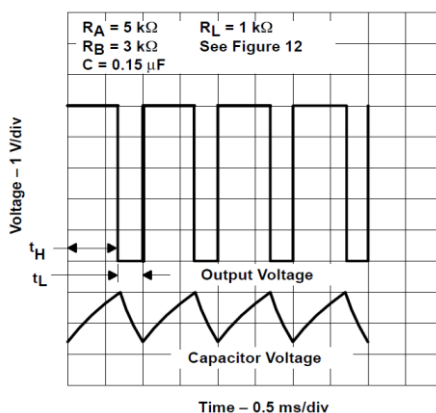


Figura 4.8. Senyal de sortida del NE555 en mode inestable i voltatge del condensador.

Un paràmetre important a controlar és el cicle de treball (CT) per assegurar que l'ona generada presenta el màxim de simetria entre l'estat alt i baix. Aquest es controla a través dels valors de les resistències. El temps dels estats baix i alt es defineix com

$$t_L = R_B \cdot C \cdot \ln\left(\frac{V_{tH}}{V_{tL}}\right) \quad \text{Equació - 4.1}$$

$$t_H = (R_A + R_B) \cdot C \cdot \ln\left(\frac{V_{CC}-V_{tL}}{V_{CC}-V_{tH}}\right) \quad \text{Equació - 4.2}$$

El període es calcula com la suma dels temps dels dos estats, sent

$$t = t_L + t_H = \frac{(R_A+2R_B) \cdot C}{1.44} \quad \text{Equació - 4.3}$$

i el cicle de treball es defineix com

$$CT (\%) = \frac{t_H}{t_H+t_L} \cdot 100 = \frac{R_A+R_B}{R_A+2R_B} \cdot 100 \quad \text{Equació - 4.4}$$

On $V_{tH} = \frac{2}{3} \cdot V_{CC}$, $V_{tL} = \frac{1}{3} \cdot V_{CC}$, t_L és el temps en estat baix i t_H és el temps en estat alt. Com es pot observar en l'equació 3, la freqüència és directament proporcional al valor del condensador. Si en la posició d'aquest condensador es connecta el sensor capacitiu dissenyat, s'observarà que la freqüència varia en funció del canvi de capacítància del sensor. També cal fer l'observació que el sensor treballa en corrent continu i no en altern, com és el cas dels dos primers circuits presentats. El principal avantatge és que el sensor no és tan sensible a la contaminació electromagnètica ambiental, mentre que les capacítàncies parasitàries es poden reduir significativament mitjançant l'ús d'elèctrodes de protecció.

Microxip CD4046B. Els convertidors ADC només accepten principalment senyals de voltatge, fet que implica necessàriament relacionar la freqüència del temporitzador amb un interval de voltatge específic. Per realitzar aquesta funció s'ha d'utilitzar un microxip anomenat en anglès "Phase-Locked Loop" (PLL). Aquest microxip s'utilitza principalment en el tractament de senyals, per exemple modular i desmodular senyals FM com les de ràdio, síntesi de freqüència, multiplicació de freqüència o conversió entre voltatge i freqüència.

El funcionament general dels PLL es pot trobar esquematitzat en la Figura 4.9. La principal funció del PLL és mesurar l'angle d'un senyal d'entrada, a través de la sincronització d'un altre senyal generat pel PLL. Aquesta sincronització s'aconsegueix mitjançant un oscil·lador de tensió modulada per un sistema de realimentació proporcional al senyal d'entrada. Aquest va modificant la freqüència generada pel PLL fins que, a un determinat voltatge CC, s'aconsegueix una freqüència que està en fase amb el senyal d'entrada, moment en què es produeix l'enganxament, i per conseqüència la sincronització d'ambdues.

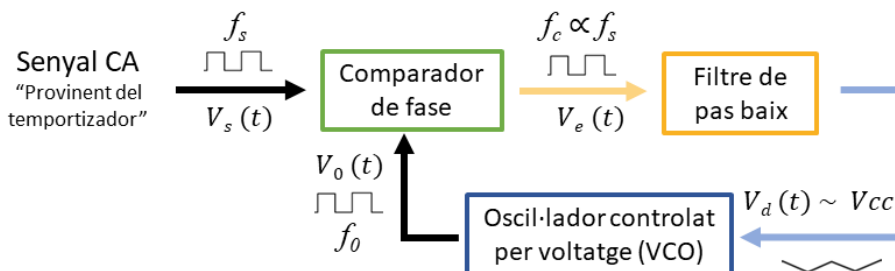


Figura 4.9. Funcionament general dels circuits integrats PLL.

En la Figura 4.10 es pot observar l'esquema del microxip CD4046B en més detall. En el pin 14 es troba l'entrada del senyal, en el nostre cas provinent del temporitzador. Aquesta freqüència és comparada en el Comparador II. El pin 1 es pot connectar a un LED de forma que quan les dues freqüències són iguals, el LED es fica en estat alt. El comparador genera un senyal de polsos que es correspon a la diferència de fases entre la freqüència d'entrada i la de referència. Aquests polsos passen a través d'un filtre de pas baix per eliminar la component CA i transformar el senyal en CC per ser injectada a un oscil·lador controlat per voltatge (VCO).

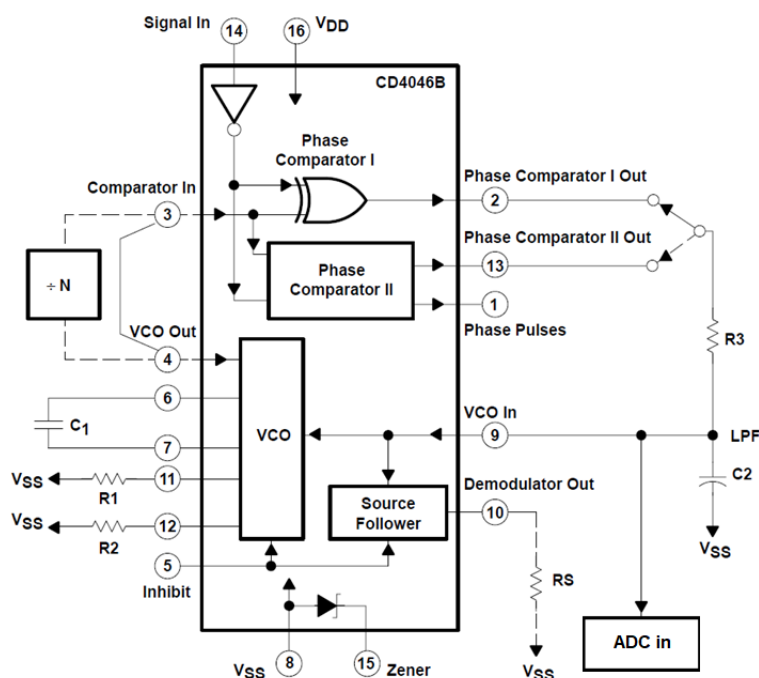


Figura 4.10. Esquema de funcionament del microxip CD4046B.

El VCO és capaç de generar una freqüència d'ona quadrada en funció d'aquest voltatge, que posteriorment s'injecta com a freqüència de referència als comparadors. D'aquesta manera, el voltatge CC (pin 9) s'ajusta de forma contínua fins que el senyal de referència s'ajusta (enganxa) a la freqüència analitzada. Com es pot observar, el voltatge en el pin 9 variarà linealment en funció del canvi de la

frequència, per tant, aquest voltatge DC també pot ser utilitzar per al convertidor ADC. En la Figura 4.11 s'han representat els diferents senyals presents durant el funcionament del PLL.

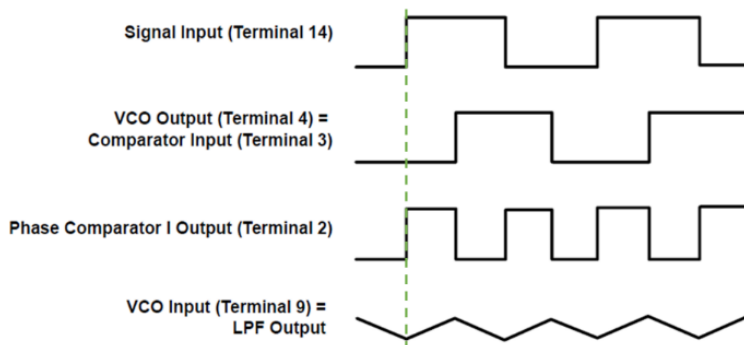


Figura 4.11. Forma dels senyals en les diferents parts del PLL.

El disseny del funcionament del PLL es determina en funció del tipus de comparador i si s'utilitza l'opció d'òfset. Mitjançant taules empíriques proporcionades pel fabricant, s'ajusten els diferents paràmetres de control del microxip. El valor central de la freqüència de ressonància del VCO (f_0) es controla mitjançant el condensador C_1 i la resistència R_1 . En cas d'utilitzar l'òfset, aquest es pot controlar amb la resistència R_2 . La freqüència de captura es determina d'acord amb el filtre de pas baix (R_3 i C_2) segons l'equació

$$2f_c = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2\pi f_L}{R_3 \cdot C_2}} \quad \text{Equació - 4.5}$$

on f_c és la freqüència de captura i f_L és l'interval de freqüència del VCO. Per tant, quan el senyal d'entrada estigui fora del marge de captura, el VCO ressonarà a la freqüència central, però quan aquesta estigui dins el marge, el VCO s'ajustarà a aquesta freqüència tot modificant-se el valor DC del VCO.

4.2 Secció experimental

4.2.1 Materials.

Microxips Phase-Locked Loop (CD4046BE), Amplificador operacional (LM741CN), temporitzador de precisió (NE555) i referència de voltatge de precisió de $5 \text{ V} \pm 0.2\%$ (REF02BP) de Texas Instruments, Inc. Temporitzador de precisió CMOS (ICM7555) de NXP Semiconductors B.V. Sistema de Bluetooth RN41-I/RM de Microchip Technology, Inc. Microcontrolador Arduino® UNO R3 basat en ATmega328P distribuït per Diotronic S.A. Silicona conductiva LSR de dues parts (Elastosil® LR 3162 A, 1.12 g/cm^3 , IRHD = 45.3 ± 0.4 , $\sigma_{\text{tear}} = 18.0 \pm 0.6 \text{ kN/m}$, $\sigma_{\text{max}} = 5.5 \pm 0.5 \text{ MPa}$, $\epsilon_{\text{max}} = 496 \pm 30 \%$, $E = 1.17 \pm 0.08 \text{ MPa}$). Cautxú de silicona HCR de grau FDA/USP de 70 ShA (KE-571U) de Shin-Etsu Silicones of America, Inc. Teixit de polièster (115 g/m^2 , $F_{\text{max}} = 442 \text{ N}$, $\epsilon_{\text{max}} = 65.3\%$) de SGS Group Ltd.

4.2.2 Procés de fabricació dels prototips.

Els sensors s'han fabricat partint d'un film de silicona dielèctrica curat a 240 bars i 150 °C en una premsa de Gibitre Instruments SRL. A continuació, es diposita un film d'Elastosil® LR 3162 A, prèviament mesclat en un Speedmixer DAC 400 FVZ d'Hauschild Engineering, a un gruix de 100 µm damunt de dos motlles d'alumini. La silicona dielèctrica es col·loca damunt d'un dels motlles amb preestirament o sense i es tanca el motlle. Se situa la peça en la premsa de laboratori i es tanca a una pressió de 100 bars i 150 °C durant 10 minuts. Finalment, es talla la peça en les dimensions requerides.

Els prototips s'han fabricat en un torn horitzontal de treball model 8022 d'1 kV de Taller Mecànic Main S.L. El marcatge dels prototips s'ha realitzat amb un làser de CO₂ de 150 W i longitud d'ona de 10.6 µm de Framun Techno, S.A. El tub s'ha vulcanitzat a 180 °C durant 1 hora i postcurat a 200 °C durant 4 hores en un forn d'aire recirculat UT 6420 de Thermo Scientific GmbH.

4.2.3 Caracterització

Els circuits s'ha caracteritzat utilitzant fonts d'alimentació HM80 d'Hameg Instruments GmbH i EL302D de Thurlby Thandar Instruments, Ltd. La freqüència i voltatge dels circuits electrònics s'ha mesurat amb un oscil·loscopi HM507 d'Hameg Instruments GmbH i un multímetre digital U1232A True RMS d'Agilent Technologies, Inc.

L'elongació s'ha controlat amb l'equip Zwick/Roel Z005.

L'assaig de pressió dels prototips s'ha realitzat en un banc de proves TP-02 model 1670-0007 d'1.5 kV d'Institut für Prüftechnik (ipt), GmbH.

El disseny i simulació dels circuits s'han realitzat amb els programes Matlab® i Simulink®.^{50,51}

El control, comunicació i obtenció de dades del sensor s'ha realitzat a través del Microcontrolador Arduino® UNO R3 a través de l'ambient de programació d'Arduino® IDE,⁵² on s'ha implementat llibreries d'accés obert.⁵³⁻⁵⁸

4.3 Resultats i discussió

4.3.1 La interfície ADC mitjançant Arduino®.

Un recurs molt emprat en el desenvolupament de prototips és la plataforma Arduino®. Aquest sistema integra un microprocessador ATmega328P que funciona a 16 MHz i controla el sistema mitjançant una memòria FLASH de 32 kB i un ADC de 6 canals i 10 bits. El microxip ATmega16U2 de 16 kB és el microprocessador encarregat de gestionar la comunicació entre el port USB o Bluetooth i el microprocessador ATmega328P.

La placa disposa de 4 entrades analògiques de tipus GPIO (General Purpose Input/Output) i 13 ports digitals, dels quals el port 1 i 2 controla les comunicacions Rx i Tx, i els ports 3, 5, 6, 9, 10 i 11 també són del tipus PWM (Phase With Modulation).

Per tal de realitzar una comunicació Bluetooth, s'ha connectat un microxip RN-41. Aquest xip s'alimenta a través de la sortida de 3.3 V de l'Arduino, els ports CTs i CTx es curtcircuiten, el port Tx és connecta al RXD i el Rx es connecta a través d'un divisor de potència de 4.7 i 10 k Ω . La connexió en emparellament de dispositius és programa a través d'un terminal.

Les plaques Arduino[®] permeten una implementació avançada d'una gran quantitat de sistemes ja sigui a escala física com pel que fa a codi. D'aquesta forma, s'han proposat dues estratègies diferents. La proposta 1 se centra a implementar un sistema de mesura de la freqüència de forma sincronitzada amb el microxip PLL, i l'entrada del senyal al sistema Arduino[®] serà un voltatge CC. La proposta 2, se centra a determinar la freqüència del senyal mitjançant l'ús de codi font, comparant la freqüència del senyal amb la freqüència del microprocessador, però sense necessitat de tenir sincronia.

4.3.2 Proposta 1. Mesura de la freqüència a través de voltatge.

El disseny del sistema electrònic de mesura es divideix en tres parts: implementació del temporitzador, que permetrà relacionar la variació de la capacítancia del sensor en funció de la freqüència del temporitzador; implementació d'un PLL, que relacionarà la variació de la freqüència amb un voltatge DC; un cop obtinguda un senyal analògic, aquesta es pot utilitzar en un ADC per poder llegir i processar el senyal del sensor, en aquest cas, un dispositiu Arduino[®] per fabricar prototips.

Integració del microxip temporitzador. Els microxips NE555 són dels temporitzadors més estudiats i utilitzats, tanmateix, estan sent substituïts per versions més modernes que utilitzen tecnologia CMOS, no només millorant el consum, sinó l'estabilitat i rendiment global del microxip. En la Figura 4.12 s'ha representat la freqüència de sortida dels dos microxips amb la mateixa configuració. Es pot observar que el microxip NE555 presenta pics quan el senyal és alta mentre que l'ICM7555 manté una resposta més constant. El control mitjançant components passius és idèntic en ambdós microxips, tanmateix, l'ICM7555 és capaç d'entregar una sortida de senyal sense necessitat d'introduir una resistència entre el V_{DD} i el V_{out} , simplificant el circuit.

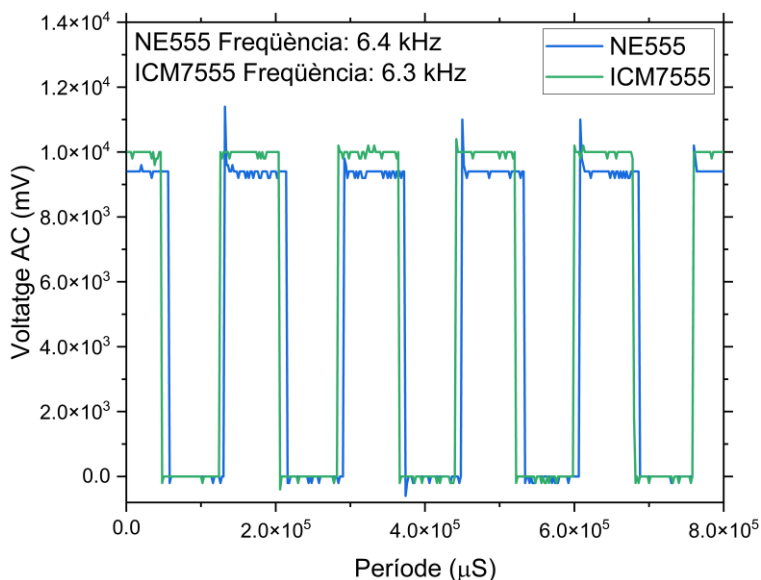


Figura 4.12. Comparació de la freqüència de sortida dels microxips NE555 i ICM7555.

Les resistències R_A i R_B determinen el marge operacional de capacitàncies i el cicle de treball. Per tal de disposar del màxim interval de capacitàncies per desenvolupar sensors, s'han dissenyat tres intervals de capacitàncies segons el valor de les resistències. Per poder calibrar la resposta del microxip, s'han utilitzat 21 condensadors, els quals han estat mesurats amb precisió amb 30 replicats. Pel mostreig de freqüències també s'ha utilitzat 30 replicats. En la Taula 4.1 es presenten els resultats de la calibració dels tres intervals de capacitància dissenyats en funció dels valors de la resistència.

Taula 4.1. Resultats de la calibració del microxip temporitzador en funció de la capacitància.

Interval de capacitància (nF)	0.02 – 1	1 – 15	4 - 100
R_A (k Ω)	$100 \pm 5\%$	$4.7 \pm 5\%$	$1 \pm 5\%$
R_B (k Ω)	$2.200 \pm 5\%$	$46 \pm 5\%$	$10 \pm 5\%$
R_A+2R_B (k Ω)	4500	96.7	21
CT(%)	51	52	52
Pendent Calibrat (Ω^{-1})	245 ± 3	17540 ± 285	72983 ± 387
Error pendent (%)	1.2%	1.6%	0.5%
Ordenada a l'origen (Hz)	132 ± 100	283 ± 92	-54 ± 25
R^2	0.999	0.99	0.999

Integració del microxip temporitzador. La primera fase del disseny del microxip PLL és la selecció del voltatge d'alimentació. L'ús d'un voltatge de 5 V contribueix a una reducció important del consum i permet injectar directament el senyal del pin 9 a qualsevol microxip ADC. La funció que relaciona el canvi de voltatge a senyal digital és

$$U_{digital} = U_{analog} \cdot \frac{U_{analog,max}}{1023} \quad \text{Equació - 4.6}$$

on $U_{digital}$ és el valor del voltatge en dades digitals, U_{analog} és la lectura del microxip ADC proporcional a l'interval de 0 a 1023, $U_{analog,max}$ és el voltatge màxim d'entrada del senyal (5 V) i 1023 és el nombre de combinacions per un bus de dades amb una resolució de 10 bits. Tanmateix, l'alimentació a 10 V mostra una resposta molt més estable del sistema. Amb l'ús d'un divisor de tensió, és possible utilitzar 10 V per alimentar el PLL i poder injectar el senyal al port analògic, on la relació del senyal digital és

$$U_{digital} = U_{analog} \cdot \frac{(U_{analog,max} \cdot F_{div})}{1023} \quad \text{Equació - 4.7}$$

on F_{div} és el factor del divisor de tensió.

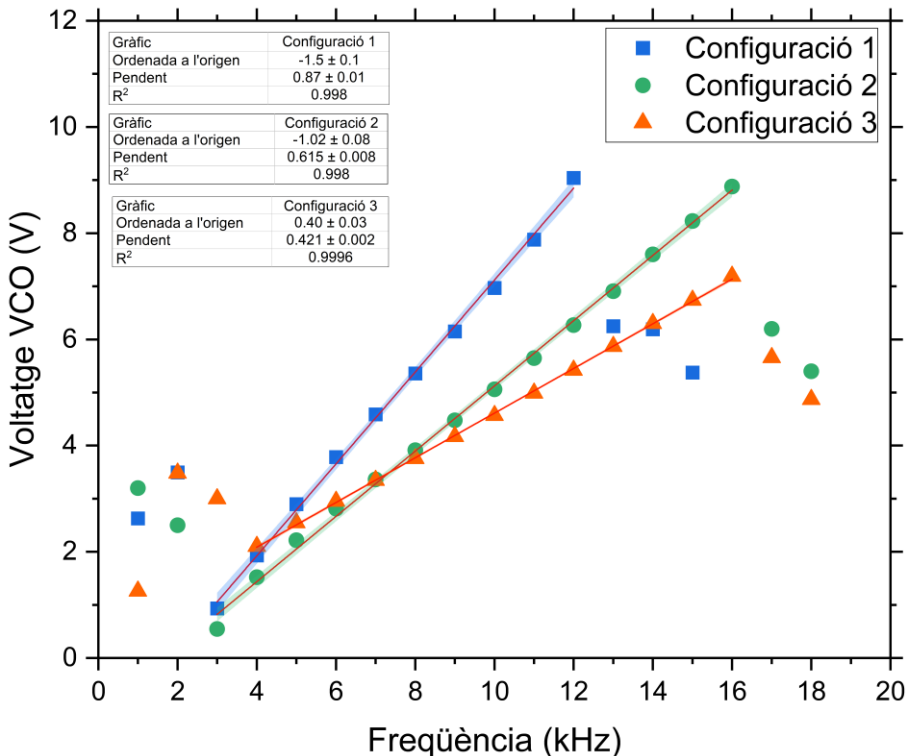


Figura 4.13. Resposta del PLL en funció de diferents configuracions de funcionament proposades.

Prototipatge i integració dels sensors.

Un altre factor crític és l'interval de captura de freqüència del PLL, que determinarà els valors màxims i mínims de capacitàncies que es poden utilitzar per al sensor. És possible utilitzar dos modes de funcionament, amb òfset o sense. En la Figura 4.13 s'ha avaluat la resposta de tres configuracions del PLL. La configuració 1 i 2 tenen òfset, i es diferencien pel condensador del filtre amb 4.9 i 2.01 nF, respectivament. Per altra banda, la configuració 3 no presenta òfset i el condensador del filtre és de 0.76 nF.

En el gràfic es poden observar els límits en què el PLL està sincronitzat amb la freqüència d'entrada. Quan el PLL s'enganxa al senyal, el voltatge presenta una relació lineal amb aquest fins que es desenganxa i el voltatge torna a variar aleatòriament. L'ús de l'òfset també presenta una millora del pendent. Tanmateix, aquesta també depèn de l'interval de captura, per tant, com més limitat és l'interval, major és el pendent.

La distribució esquemàtica de la placa PCB s'ha dissenyat per poder-se utilitzar amb diferents modes, tancant o obrint els diferents circuits. L'esquema es pot trobar en l'Apèndix 4, juntament amb els valors de les diferents resistències i condensadors.

Aquest circuit pot ser muntat utilitzant el temporitzador NE555 o bé l'ICM7555, on la principal diferència és que aquest segon no requereix una resistència al pin de sortida de senyal, per la qual cosa en la placa, es pot desconectar fàcilment aquesta del circuit. Per altra banda, en el PLL es pot activar el pin 1, que transmet un senyal de polsos que pot ser derivada a un LED. En cas que el PLL estigui enganxat al senyal, el LED mantindrà una il·luminació constant, mentre que en cas contrari, el LED estarà inestable o apagat. En la Figura 4.14 es pot trobar la imatge de la placa PCB fabricada i amb els elements passius soldats.

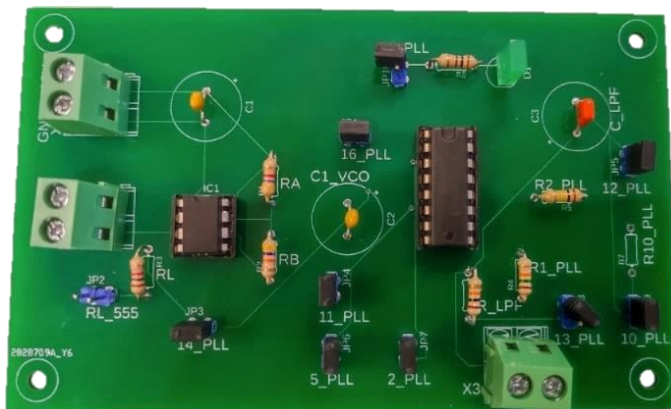


Figura 4.14. Imatge de la placa PCB dissenyada pel prototip.

Els senyals de sortida són el voltatge del pin 9 i el pin 3, sortida del VCO, per poder mesurar-ne la freqüència. El PLL s'ha dissenyat per tenir un marge de captura de 10.0 ± 5.8 kHz, fet que limita l'interval de capacitància del sensor de 0.3 nF a 1 nF.

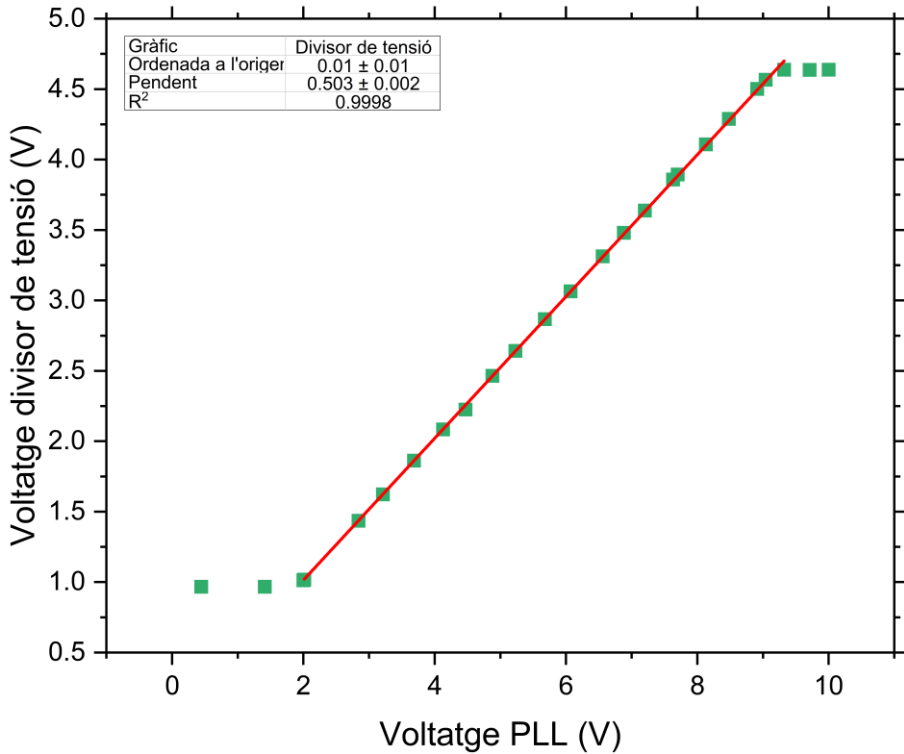


Figura 4.15. Resposta del divisor de tensió acoblat a un amplificador operacional LM741.

En aquest punt, la placa ja pot ser connectada a un sistema ADC. Amb aquest objectiu, s'utilitzarà un sistema Arduino® Uno R3 per realitzar la transformació ADC i interfície amb els sistemes computacionals. Tanmateix, la placa PCB s'ha dissenyat per treballar a 10 V, ja que s'ha prioritzat l'estabilitat del sistema, però l'entrada del senyal en els ports Arduino està limitada a 5 V i requereix una elevada impedància per assegurar una mesura estable i reproduïble. Per aquest motiu, és necessari l'ús d'un divisor de potència amb valors de resistència molt elevats, o bé fent ús d'un amplificador operacional que pot aportar un valor d'impedància que es pot considerar infinit. En la Figura 4.15 es pot trobar la resposta de la implementació d'un amplificador operacional LM741 juntament amb un divisor de tensió de 100 kΩ.

Com es pot observar, l'ús de l'amplificador operacional limita el voltatge màxim i mínim, assegurant que es treballa en un marge de voltatges adequats. D'aquesta manera, el senyal sortint del PLL es pot injectar en l'ADC sense interferir en la retroacció del VCO ni provocar danys per sobretensió.

4.3.3 Proposta 2. Mesura de la freqüència directa a través de codi font.

Els grans avanços en tecnologia de microprocessador i programació permeten afrontar i digitalitzar multitud de processos tradicionalment analògics. Aquests avanços permeten miniaturitzar els sistemes, incrementar l'eficiència energètica i millorar significativament la precisió i robustesa de les mesures.

Una simplificació del circuit anterior implicaria la mesura directa de la freqüència del temporitzador, simplificant així el circuit electrònic, però requerint el disseny de codi font tant, amb programació de nivell alt com de nivell baix. En l'Apèndix 2 es pot trobar el programa de nivell alt, que crida la funció "FreqCount.h" que implementa el codi de nivell baix.⁵⁴

El codi FreqCount és capaç de mesurar la freqüència d'un senyal en comptar el nombre de polsos en un temps fix. Per realitzar aquesta funció, el comptador, de 16 bits, recopila fins a un màxim de 125. Quan s'arriba a l'estat de desbordament, es produeix una interrupció i s'avalua si ha passat 1 ms. En cas negatiu segueix comptant o pel contrari, s'atura i, compara el nombre d'estats de desbordaments observats amb el temporitzador.

Cal destacar que aquest nivell de codi es pot considerar un equivalent del microxip PLL utilitzat anteriorment, ja que es poden utilitzar els Comptadors/Temporitzadors per dur a terme anàlisis de senyals o modulació/desmodulació. Tanmateix, el fet d'implementar aquests sistemes a escala de codi, permet simplificar els circuits electrònics, tenir un control molt més precís dels senyals, sobrepassar els límits analògics i aconseguir una reducció notable del consum del dispositiu.

Aquest programa s'ha dissenyat per treballar amb tres temporitzadors ICM7555. Cada microxip està dissenyat per treballar en un interval limitat de capacitàncies del sensor, i entre tots tres cobreixen l'interval de 0.03 nF fins a 100 nF. En la Figura 4.16 es presenten les rectes de calibració que relacionen la capacitància amb la freqüència per cada temporitzador. El codi implementat permet aconseguir una resolució d'1 Hz. Per als tres microxips en els marges alt, mig i baix s'obtenen unes resolucions de mesura de $5 \text{ pF} \cdot \text{Hz}^{-1}$, $1 \text{ pF} \cdot \text{Hz}^{-1}$ i $0.01 \text{ pF} \cdot \text{Hz}^{-1}$, respectivament.

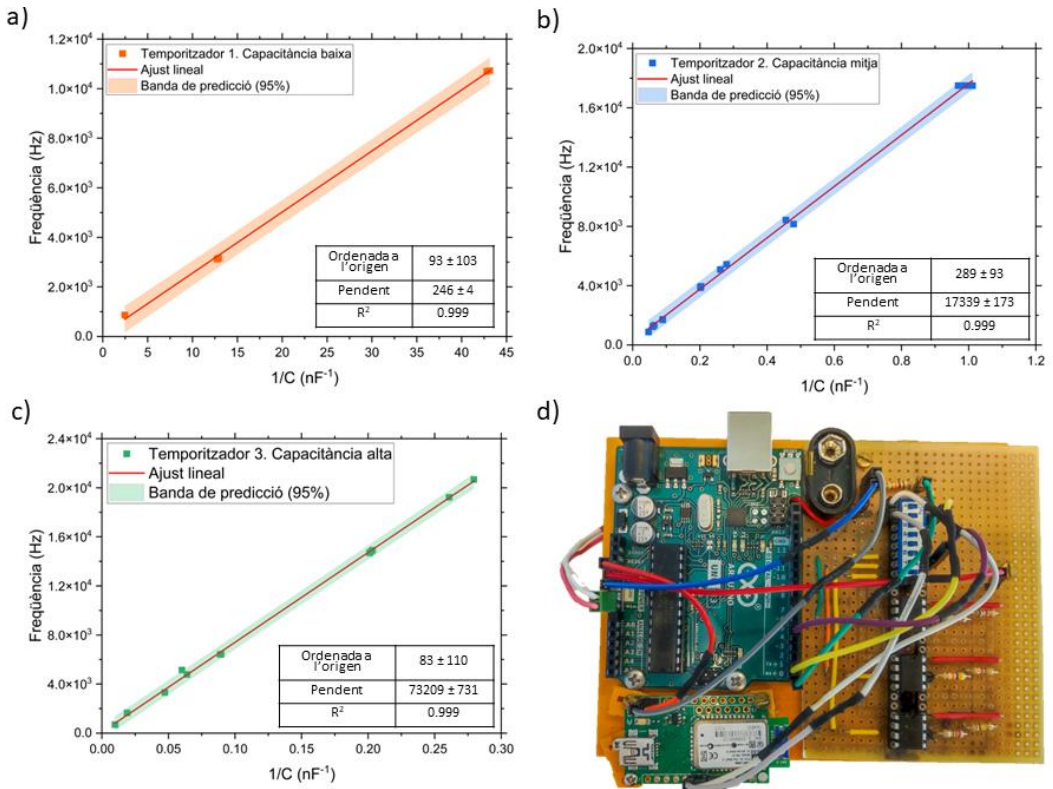


Figura 4.16. Gràfics de calibració dels temporitzadors en els intervals s a) 0.03-1.0 nF, b) 1-15 nF i c) 3.5-100 nF i imatge del circuit integrat amb la placa Arduino® Uno R3.

Les mesures de freqüència es realitzen en temps determinats i se'n calcula la mitjana. La freqüència base quan el sensor està en repòs es calcula a l'inici de l'execució del programa, on es pot determinar el nombre de valors s'inclouen en el càlcul. A partir d'aquestes dades, es calcula el valor de capacitància mesurat i l'increment de capacitància. També es pot seleccionar si la informació es presenta en forma de taula exportable a CSV o bé en forma de gràfic per al monitoratge en temps real.

Finalment, la proposta 2 ha presentat un clar avantatge per a la implementació en el prototip. En la Figura 4.16.c) es pot observar el disseny final d'interfície amb Arduino® que consta del mòdul Bluetooth RN-41 integrat i una connexió per col·locar una bateria o pila. Amb els interruptors, es pot seleccionar físicament si s'activa la comunicació USART amb el Bluetooth i el temporitzador a utilitzar, segons la capacitància del sensor.

Un cop implementat i validat el programa desenvolupat, ja es disposa de tot l'instrumental necessari per realitzar el desenvolupament de prototips i realitzar mesures directes dels sensors i emmagatzemar i avaluar-ne les dades obtingudes.

4.3.4 Fabricació de tubs comercials prototips.

Els sensors s'han integrat en els tubs de silicona de forma directa. En la Figura 4.17 es pot observar un exemple d'integració d'un sensor de rectangular en un tub de Ø25 mm, amb contactes de coure i dos connectors mascle.



Figura 4.17. Integració del sensor en un tub comercial de silicona.

La construcció artesanal del tub permet la integració de multitud d'estratègies per extreure el senyal, per exemple mitjançant silicones conductives, cable metàl·lics o fibres de carboni. La connexió també pot ser adaptada, a condició que no contingui termoplàstics que no suportin els 180 °C. Un exemple és l'ús de mascles metàl·lics o connexions coaxials. Aquestes últimes permeten transmetre el senyal per un cable intern protegit d'interferències, mentre que la carcassa externa està connectada a terra. També és recomanable l'ús d'un elèctrode de protecció al voltant del sensor per reduir les interferències electromagnètiques. En la Figura 4.18 es pot observar un prototip on s'ha incorporat una adaptació de silicona feta amb contramol·tle per incorporar una connexió coaxial.

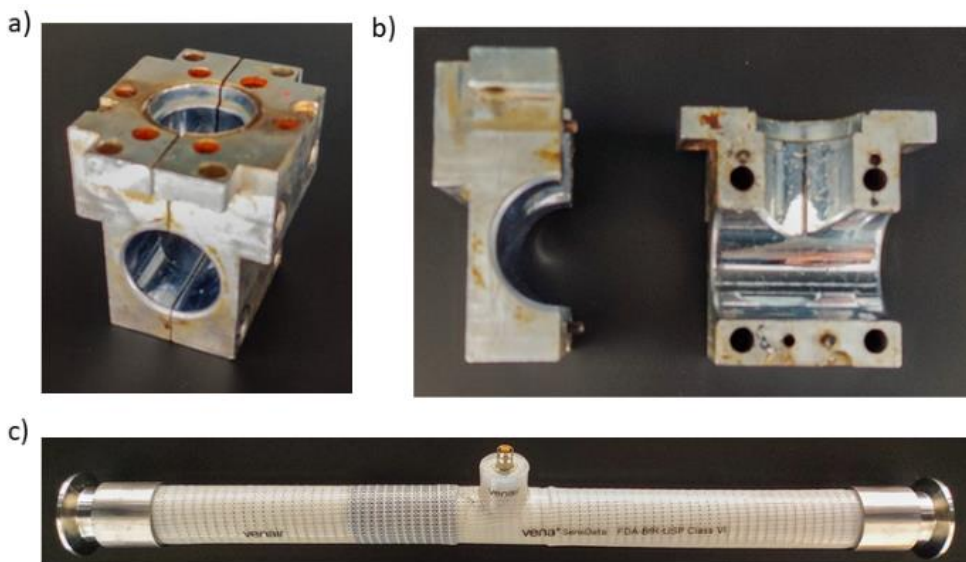


Figura 4.18. Prototip tipus Vena® Sil650V de Ø25 amb el sensor integrat, elèctrode de protecció i connexió coaxial.

La integració dels sensors s'ha valorat com favorable dins el procés de fabricació del tub, ja que no presenta un repte tècnic i es pot fer de forma directa i manual sense incrementar la complexitat de fabricació del tub. A continuació, s'ha d'avaluar l'efecte que té el sensor i les connexions en la integritat del tub.

Caracterització del prototip. Per realitzar la caracterització del sensor integrat en els tubs es disposa d'un banc d'assaig de pressió. Per avaluar la capacitat de mesura del sensor, s'ha incorporat el sensor en el producte Vena® Sil640 Ø25. Aquest producte està dissenyat amb una primera capa de cautxú de silicona de qualitat USP. Damunt d'aquesta capa es troba el sensor de pressió desenvolupat en posició diametral. Finalment, el tub se segueix construint el tub amb 4 capes de silicona calandrada amb teixit de polièster. L'especificació tècnica d'aquesta construcció limita la pressió de treball a 5.63 bars.

En la Figura 4.19 es pot trobar els resultats de la capacítància mesurada del sensor en funció de la pressió aplicada en el tub.

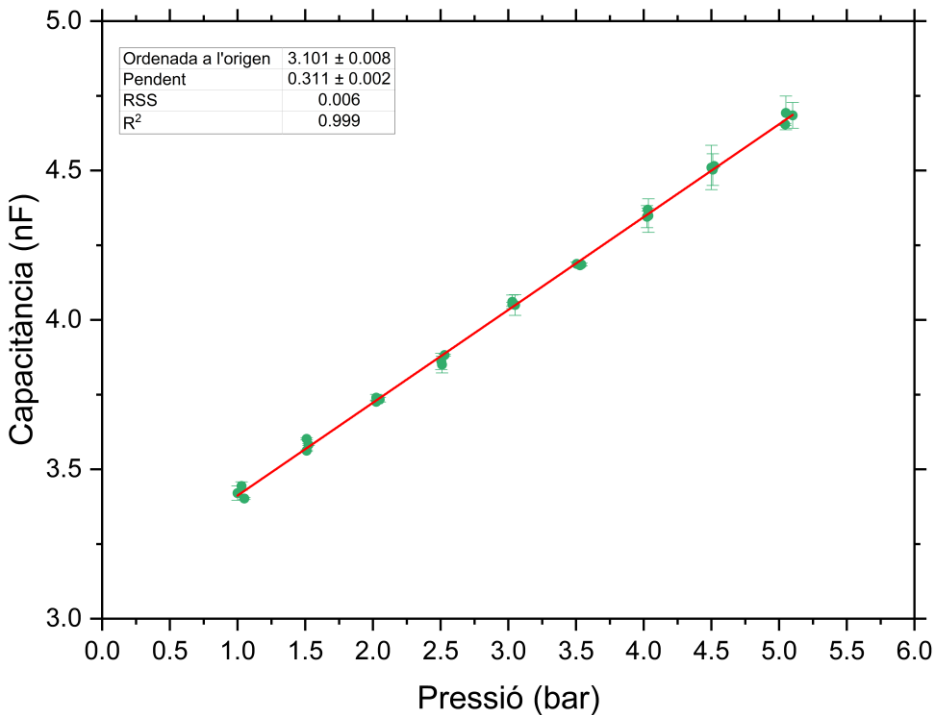


Figura 4.19. Regressió lineal de les capacítàncies mesurades en funció de la pressió del tub i gràfics de residuals i probabilitat normal.

La resposta observada del sensor és lineal i proporcional a la pressió, obtenint el valor de C_0 de 3.101 ± 0.008 nF, que correspon al valor de l'ordenada a l'origen i una sensibilitat de 311 ± 2 pF·bar⁻¹ que correspon al pendent. Un cop s'ha obtingut el valor inicial de capacítància del sensor, es pot

procedir a determinar la capacítància normalitzada, on s'obté un coeficient de pressió de 100193 ppm·bar⁻¹ i un error de linealitat en escala completa de ±0.6% FS.

Resposta tèrmica del sensor prototip. Un cop realitzada la primera caracterització, s'ha de determinar el coeficient de sensibilitat a la temperatura i els efectes a les propietats del sensor que pot provocar si aquest se sotmet a temperatures màximes. La construcció que s'ha utilitzat està pensada per ser utilitzada fins a 180 °C amb pics de 200 °C. Per aquest motiu el prototip s'exposarà a condicions extremes i es mesurarà fins a 225 °C. En la Figura 4.20 s'ha representat els valors obtinguts de la capacítància normalitzada del sensor en funció de la temperatura.

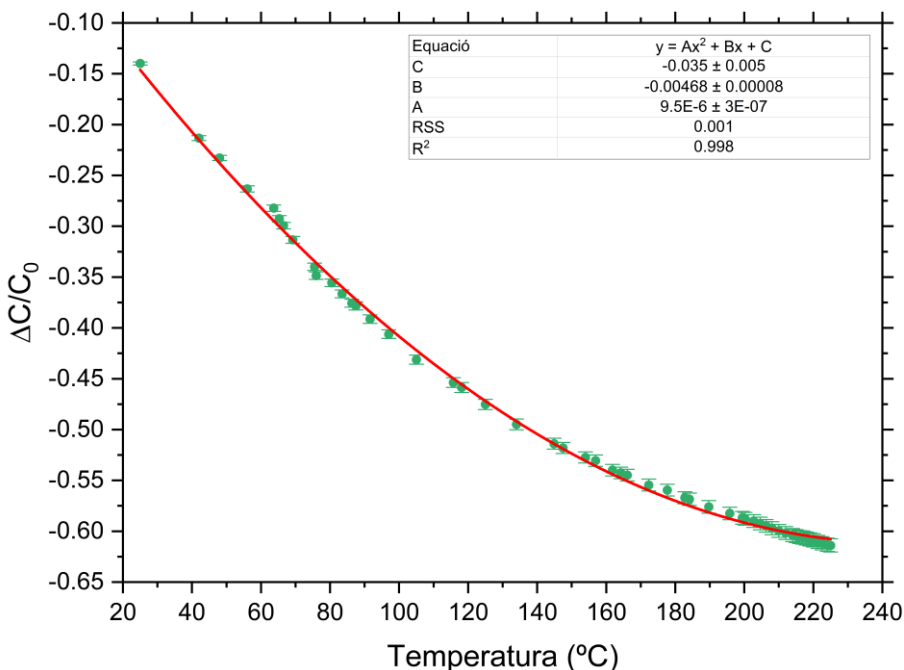


Figura 4.20. Efecte de la temperatura a la capacítància normalitzada.

Com es pot observar, el sensor pot resistir temperatures superiors a 200 °C sense presentar problemes de conductivitat. S'ha observat que la resposta del sensor en el tub no és lineal i presenta una funció parabol·lica del tipus

$$Y = \frac{\Delta C}{C_0} = A \cdot T^2 + B \cdot T + C \quad \text{Equació - 4.8}$$

El coeficient de temperatura (C_T) del sensor es defineix com la variació de capacítància entre dues temperatures. Per tant, el C_T es pot calcular com

$$C_T = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\partial \left(\frac{\Delta C}{C_0} \right)}{\partial T} \quad \text{Equació - 4.9}$$

on la derivada d'una funció parabòlica és una recta

$$Y' = 2 \cdot A \cdot T + B$$

Equació - 4.10

on el pendent correspon al C_T ,

El valor C_T determinat per al prototip té un valor de $19 \text{ ppm} \cdot \text{°C}^{-1}$, sent un valor similar al que es pot trobar en sensors comercials, per exemple els sensors de pressió DRTR-ED-20MA-R de B+B Sensors, que presenten un valor C_T de $15 \text{ ppm} \cdot \text{°C}^{-1}$ o el model MEMS Series 9L de Keller Pressure amb valors de C_T de $60 \text{ ppm} \cdot \text{°C}^{-1}$, per pressions inferiors a 3 bars o $120 \text{ ppm} \cdot \text{°C}^{-1}$ per pressions superiors.

A pesar que el sensor no ha mostrat problemes elèctrics a elevades temperatures, és d'esperar que el prototip hagi sofert canvis, destacant un increment del mòdul tant del sensor com del tub i el teixit. Per analitzar l'impacte que ha tingut la temperatura en el sensor, s'ha reavaluat el prototip en el banc d'assaig. Els resultats obtinguts del prototip han mostrat un increment en C_0 fins a $3.20 \pm 0.01 \text{ nF}$ (+3.2%), una reducció en la sensibilitat fins a $282 \pm 3 \text{ pF}$ (-9.2%) i un coeficient de pressió de $88360 \text{ ppm} \cdot \text{bar}^{-1}$ (-11.8%). Com es pot observar, hi ha un increment significatiu en les característiques dependents del mòdul de Young, ja que el tub de silicona i el teixit incrementen la seva rigidesa quan s'exposen a temperatures elevades. Tanmateix, unes variacions de l'ordre del 10% en la capacitat del sensor després de sotmetre'l a temperatures i temps per sobre dels recomanats, és un indicatiu de la robustesa del sensor.

4.4 Conclusions

El disseny del circuit de condicionament és un factor crític pel funcionament correcte dels sensors. En aquest capítol s'ha desenvolupat dues estratègies per obtenir dades del sensor a mesura que varia la seva capacitància. El sensor s'ha connectat a un microxip temporitzador, en el que la freqüència de sortida està directament modulada per la capacitància del sensor. Mitjançant condensadors de referència és possible calibrar el senyal. Per poder transformar el senyal analògic a digital, s'ha utilitzat dues estratègies diferents, integració mitjançant un microxip PLL i connexió directa amb el microxip i transformació directa a través del codi font. S'ha observat que aquest últim presenta més robustesa a l'hora de realitzar les mesures, fet que ha estat escollit per realitzar la validació del sensor prototip integrat en un tub comercial.

El prototip s'ha avaluat en un banc d'assaig a pressió controlada. El prototip ha estat capaç de detectar de forma lineal la pressió durant l'assaig amb una elevada precisió i reproductibilitat. Per avaluar l'efecte de la temperatura, s'ha determinat el coeficient de temperatura i s'ha portat el prototip fins a 225 °C , superant el temps i temperatura recomanats de funcionament. Els resultats han mostrat que el sensor té un baix coeficient de temperatura, mentre que quan s'ha tornat a mesurar el tub en

funció de la pressió, s'ha observat una pèrdua aproximadament del 9.2% en la sensibilitat del sensor a causa de l'increment de rigidesa del tub, silicona i teixit. Tanmateix, la variació de la capacítancia base del sensor només s'ha modificat un 3.2%, indicant el baix impacte de la temperatura en el sensor. Aquests resultats indiquen que el prototip presenta unes característiques prou competitives en el marc dels sensors de pressió i una elevada robustesa, sent de gran interès continuar desenvolupant procés d'industrialització d'aquest sensor.

4.5 Referències

- (1) Harsányi, G. Polymer Films in Sensor Applications: A Review of Present Uses and Future Possibilities. *Sensor Review* **2000**, *20* (2), 98–105. <https://doi.org/10.1108/02602280010319169>.
- (2) Shieh, J.; Huber, J. E.; Fleck, N. A.; Ashby, M. F. The Selection of Sensors. *Progress in Materials Science* **2001**, *46* (3–4), 461–504. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(00\)00011-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(00)00011-6).
- (3) Mamishev, A. V.; Sundara-Rajan, K.; Fumin Yang; Yanqing Du; Zahn, M. Interdigital Sensors and Transducers. *Proc. IEEE* **2004**, *92* (5), 808–845. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2004.826603>.
- (4) Zang, Y.; Zhang, F.; Di, C.; Zhu, D. Advances of Flexible Pressure Sensors toward Artificial Intelligence and Health Care Applications. *Mater. Horiz.* **2015**, *2* (2), 140–156. <https://doi.org/10.1039/C4MH00147H>.
- (5) Gong, S.; Cheng, W. One-Dimensional Nanomaterials for Soft Electronics. *Adv. Electron. Mater.* **2017**, *3* (3), 1600314. <https://doi.org/10.1002/aelm.201600314>.
- (6) Han, S.-T.; Peng, H.; Sun, Q.; Venkatesh, S.; Chung, K.-S.; Lau, S. C.; Zhou, Y.; Roy, V. A. L. An Overview of the Development of Flexible Sensors. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (33), 1700375. <https://doi.org/10.1002/adma.201700375>.
- (7) Salim, A.; Lim, S. Review of Recent Inkjet-Printed Capacitive Tactile Sensors. *Sensors* **2017**, *17* (11), 2593. <https://doi.org/10.3390/s17112593>.
- (8) Li, J.; Bao, R.; Tao, J.; Peng, Y.; Pan, C. Recent Progress in Flexible Pressure Sensor Arrays: From Design to Applications. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6* (44), 11878–11892. <https://doi.org/10.1039/C8TC02946F>.
- (9) Nketia-Yawson, B.; Noh, Y.-Y. Recent Progress on High-Capacitance Polymer Gate Dielectrics for Flexible Low-Voltage Transistors. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (42), 1802201. <https://doi.org/10.1002/adfm.201802201>.
- (10) Seyedin, S.; Zhang, P.; Naebe, M.; Qin, S.; Chen, J.; Wang, X.; Razal, J. M. Textile Strain Sensors: A Review of the Fabrication Technologies, Performance Evaluation and Applications. *Mater. Horiz.* **2019**, *6* (2), 219–249. <https://doi.org/10.1039/C8MH01062E>.
- (11) Senthil Kumar, K.; Chen, P.-Y.; Ren, H. A Review of Printable Flexible and Stretchable Tactile Sensors. *Research* **2019**, *2019*, 1–32. <https://doi.org/10.34133/2019/3018568>.
- (12) Chen, W.; Yan, X. Progress in Achieving High-Performance Piezoresistive and Capacitive Flexible Pressure Sensors: A Review. *Journal of Materials Science & Technology* **2020**, *43*, 175–188. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.11.010>.
- (13) Dong, B.; Shi, Q.; Yang, Y.; Wen, F.; Zhang, Z.; Lee, C. Technology Evolution from Self-Powered Sensors to AIoT Enabled Smart Homes. *Nano Energy* **2021**, *79*, 105414. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105414>.
- (14) Nam, D.; Ahn, B. Gait Analysis Accuracy Difference with Different Dimensions of Flexible Capacitance Sensors. *Sensors* **2021**, *21* (16), 5299. <https://doi.org/10.3390/s21165299>.
- (15) Mahapatra, S. D.; Mohapatra, P. C.; Aria, A. I.; Christie, G.; Mishra, Y. K.; Hofmann, S.; Thakur, V. K. Piezoelectric Materials for Energy Harvesting and Sensing Applications: Roadmap for Future Smart Materials. *Advanced Science* **2021**, *8* (17), 2100864. <https://doi.org/10.1002/advs.202100864>.

- (16) Zazoum, B.; Batoor, K. M.; Khan, M. A. A. Recent Advances in Flexible Sensors and Their Applications. *Sensors* **2022**, *22* (12), 4653. <https://doi.org/10.3390/s22124653>.
- (17) Shi, Z.; Meng, L.; Shi, X.; Li, H.; Zhang, J.; Sun, Q.; Liu, X.; Chen, J.; Liu, S. Morphological Engineering of Sensing Materials for Flexible Pressure Sensors and Artificial Intelligence Applications. *Nano-Micro Lett.* **2022**, *14* (1), 141. <https://doi.org/10.1007/s40820-022-00874-w>.
- (18) Fleming, W. J. New Automotive Sensors—A Review. *IEEE Sensors J.* **2008**, *8* (11), 1900–1921. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2008.2006452>.
- (19) Joo, S.; Brown, R. B. Chemical Sensors with Integrated Electronics. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (2), 638–651. <https://doi.org/10.1021/cr068113+>.
- (20) Privett, B. J.; Shin, J. H.; Schoenfish, M. H. Electrochemical Sensors. *Anal. Chem.* **2008**, *80* (12), 4499–4517. <https://doi.org/10.1021/ac8007219>.
- (21) Raven, M. S.; Raven, D. New Approaches to the Direct Measurement of Capacitance. *ElectroComponent Science and Technology* **1977**, *4* (1), 37–42. <https://doi.org/10.1155/APEC.4.37>.
- (22) Heerens, W.-C. Application of Capacitance Techniques in Sensor Design. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **1986**, *19* (11), 897–906. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/19/11/002>.
- (23) Huang, S. M.; Stott, A. L.; Green, R. G.; Beck, M. S. Electronic Transducers for Industrial Measurement of Low Value Capacitances. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **1988**, *21* (3), 242–250. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/21/3/001>.
- (24) Marioli, D.; Sardini, E.; Taroni, A. Measurement of Small Capacitance Variations. In *Conference on Precision Electromagnetic Measurements*; IEEE: Ottawa, Ont., Canada, 1990; pp 22–23. <https://doi.org/10.1109/CPEM.1990.109906>.
- (25) Mochizuki, K.; Masuda, T.; Watanabe, K. An Interface Circuit for High-Accuracy Signal Processing of Differential-Capacitance Transducers. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **1998**, *47* (4), 823–827. <https://doi.org/10.1109/19.744628>.
- (26) Lin, D. Y.; Wu, J. D.; Chang, Y. J.; Wu, J. S. Practical and Simple Circuitry for the Measurement of Small Capacitance. *Review of Scientific Instruments* **2007**, *78* (1), 014703. <https://doi.org/10.1063/1.2431787>.
- (27) Haider, M. R.; Mahfouz, M. R.; Islam, S. K.; Eliza, S. A.; Qu, W.; Pritchard, E. A Low-Power Capacitance Measurement Circuit with High Resolution and High Degree of Linearity. In *2008 51st Midwest Symposium on Circuits and Systems*; IEEE: Knoxville, TN, USA, 2008; pp 261–264. <https://doi.org/10.1109/MWSCAS.2008.4616786>.
- (28) Hu, X.; Yang, W. Planar Capacitive Sensors – Designs and Applications. *Sensor Review* **2010**, *30* (1), 24–39. <https://doi.org/10.1108/02602281011010772>.
- (29) Chen, D. X.; Deng, X.; Yang, W. Q. Comparison of Three Current Sources for Single-Electrode Capacitance Measurement. *Review of Scientific Instruments* **2010**, *81* (3), 034704. <https://doi.org/10.1063/1.3367879>.
- (30) Xu, L.; Sun, S.; Cao, Z.; Yang, W. Performance Analysis of a Digital Capacitance Measuring Circuit. *Review of Scientific Instruments* **2015**, *86* (5), 054703. <https://doi.org/10.1063/1.4919907>.
- (31) González, M. G.; Sorichetti, P. A.; Santiago, G. D. Reducing the Capacitance of Piezoelectric Film Sensors. *Review of Scientific Instruments* **2016**, *87* (4), 045003. <https://doi.org/10.1063/1.4946770>.
- (32) Elastic Capacitive Tactile Array Pressure Sensor System. *Sensors and Materials* **2017**, *1*. <https://doi.org/10.18494/SAM.2017.1545>.
- (33) Pérez Sanjurjo, J.; Prefasi, E.; Buffa, C.; Gaggl, R. A Capacitance-To-Digital Converter for MEMS Sensors for Smart Applications. *Sensors* **2017**, *17* (6), 1312. <https://doi.org/10.3390/s17061312>.
- (34) Yoo, Y.; Choi, B.-D. Readout Circuits for Capacitive Sensors. *Micromachines* **2021**, *12* (8), 960. <https://doi.org/10.3390/mi12080960>.
- (35) Nesser, H.; Lubineau, G. Strain Sensing by Electrical Capacitive Variation: From Stretchable Materials to Electronic Interfaces. *Adv. Electron. Mater.* **2021**, *7* (10), 2100190. <https://doi.org/10.1002/aelm.202100190>.

- (36) Matsuzaki, R.; Todoroki, A. Wireless Monitoring of Automobile Tires for Intelligent Tires. *Sensors* **2008**, *8* (12), 8123–8138. <https://doi.org/10.3390/s8128123>.
- (37) Huang, Q.-A.; Dong, L.; Wang, L.-F. LC Passive Wireless Sensors Toward a Wireless Sensing Platform: Status, Prospects, and Challenges. *J. Microelectromech. Syst.* **2016**, *25* (5), 822–841. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2016.2602298>.
- (38) Torres, J.; García-Cámara, B.; Pérez, I.; Urruchi, V.; Sánchez-Pena, J. Wireless Temperature Sensor Based on a Nematic Liquid Crystal Cell as Variable Capacitance. *Sensors* **2018**, *18* (10), 3436. <https://doi.org/10.3390/s18103436>.
- (39) Aranda, J. J.; Bader, S.; Oelmann, B. Self-Powered Wireless Sensor Using a Pressure Fluctuation Energy Harvester. *Sensors* **2021**, *21* (4), 1546. <https://doi.org/10.3390/s21041546>.
- (40) Smith, S. W. *Digital Signal Processing: A Practical Guide for Engineers and Scientists*; Demystifying technology series; Newnes: Amsterdam ; Boston, 2003.
- (41) Kalisz, J. Review of Methods for Time Interval Measurements with Picosecond Resolution. *Metrologia* **2004**, *41* (1), 17–32. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/41/1/004>.
- (42) Hruškovic, M.; Hribik, J. Digital Capacitance and Inductance Meter. *Measurement Science Review* **2008**, *8* (3). <https://doi.org/10.2478/v10048-008-0016-9>.
- (43) Heidary, A.; Meijer, G. C. M. An Integrated Interface Circuit with a Capacitance-to-Voltage Converter as Front-End for Grounded Capacitive Sensors. *Meas. Sci. Technol.* **2009**, *20* (1), 015202. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/20/1/015202>.
- (44) Fan, J.; Ye, X.; Kim, J.; Archambeault, B.; Orlandi, A. Signal Integrity Design for High-Speed Digital Circuits: Progress and Directions. *IEEE Trans. Electromagn. Compat.* **2010**, *52* (2), 392–400. <https://doi.org/10.1109/TEM.2010.2045381>.
- (45) Reverter, F. The Art of Directly Interfacing Sensors to Microcontrollers. *JLPEA* **2012**, *2* (4), 265–281. <https://doi.org/10.3390/jlpea2040265>.
- (46) Dean, R. N.; Rane, A. K. A Digital Frequency-Locked Loop System for Capacitance Measurement. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **2013**, *62* (4), 777–784. <https://doi.org/10.1109/TIM.2013.2240092>.
- (47) Ferlet-Cavrois, V.; Massengill, L. W.; Gouker, P. Single Event Transients in Digital CMOS—A Review. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **2013**, *60* (3), 1767–1790. <https://doi.org/10.1109/TNS.2013.2255624>.
- (48) Xu, L.; Sun, S.; Cao, Z.; Yang, W. Performance Analysis of a Digital Capacitance Measuring Circuit. *Review of Scientific Instruments* **2015**, *86* (5), 054703. <https://doi.org/10.1063/1.4919907>.
- (49) Tan, Z.; Jiang, H.; Zhang, H.; Tang, X.; Xin, H.; Nihtianov, S. Power-Efficiency Evolution of Capacitive Sensor Interfaces. *IEEE Sensors J.* **2021**, *21* (11), 12457–12468. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2020.3035109>.
- (50) Simulink® Version 10.3 (R2021a), The MathWorks Inc., Natick, Massachusetts, USA, www.mathworks.com, 2020. <https://es.mathworks.com/products/simulink.html>.
- (51) Matlab® Version 9.10.0.1602886 (R2021a), The MathWorks Inc., Natick, Massachusetts, USA, www.mathworks.com, 2021. www.mathworks.com.
- (52) Banzi, M.; Cuartielles, D.; Igoe, T.; Mellis, D. A. Arduino® IDE, Version 1.8.19, Arduino S.R.L., www.arduino.cc, 2021. <https://www.arduino.cc/>.
- (53) Dabbish, L.; Stuart, C.; Tsay, J.; Herbsleb, J. Social Coding in GitHub: Transparency and Collaboration in an Open Software Repository. In *Proceedings of the ACM 2012 conference on Computer Supported Cooperative Work - CSCW '12*; ACM Press: Seattle, Washington, USA, 2012; p 1277. <https://doi.org/10.1145/2145204.2145396>.
- (54) Stoffregen, P. FreqCount Version 1.3, GitHub, www.github.com/PaulStoffregen/FreqCount, 2016.
- (55) Nethercott, J., Arduino-Capacitor Version 1.1.0, GitHub, Ww.github.com/Codewrite/Arduino-Capacitor, 2020.
- (56) Patterson, D., ADCDRP Version 1.0.0, GitHub, www.github.com/Drp0/ADCDRP, 2020.

- (57) Winnie, D. Setting Up GitHub. In *Essential Java for AP CompSci*; Apress: Berkeley, CA, 2021; pp 9–11. https://doi.org/10.1007/978-1-4842-6183-5_3.
- (58) Escamilla, E.; Klein, M.; Cooper, T.; Rampin, V.; Weigle, M. C.; Nelson, M. L. The Rise of GitHub in Scholarly Publications. **2022**. <https://doi.org/10.48550/ARXIV.2208.04895>.

Aquesta pàgina s'ha deixat en blanc intencionadament

Aquesta pàgina s'ha deixat en blanc intencionadament

Aquesta pàgina s'ha deixat en blanc intencionadament

Capítol 5. Conclusions

Conclusions

En aquesta tesi s'ha abordat el desenvolupament d'un sensor de capacitiu de pressió per ser integrat en un tub de silicona. L'objectiu s'ha centrat a complir els requisits tècnics i productius de Venair Ibérica. Per assolir aquests objectius s'ha adaptat la tècnica d'impedància per caracteritzar les propietats elèctriques dels materials, necessari per desenvolupar els compòsits dielèctrics pel sensor, i finalment s'han fabricat prototips funcionals per estudiar-ne les característiques tècniques. Les principals conclusions que s'han observat en cada un dels tres capítols són:

En relació amb el capítol 2, adaptació de la tècnica d'impedància.

- S'ha estudiat els factors que influeixen en la qualitat de les mesures dielèctriques d'acord amb l'ASTM D150. Aquest estudi ha permès dissenyar i validar un model que ha permès dissenyar un prototip funcional de cel·la de mesura per l'anàlisi d'impedància.
- L'estudi experimental ha mostrat que els elèctrodes d'acer tenen un rendiment superior si s'utilitza una silicona conductiva com a interfase de contacte amb la mostra.
- El disseny desenvolupat de la cel·la de mesura ha permès determinar amb gran exactitud la ϵ' i $\tan(\delta)$ de la silicona de referència Sylgard™ 184.

Amb relació al capítol 3, formulació de silicones dielèctriques.

- L'estudi reològic dels compòsits dielèctrics ha mostrat que el BaTiO₃ presenta una baixa compatibilitat química amb la silicona, sent difícil la seva correcta dispersió en el polímer de silicona.
- A través de la reologia també s'ha observat que la matriu HCR permet un grau de dispersió més elevat a causa de l'elevada cisalla que s'aplica en els procediments industrials estàndard.
- L'estudi inicial de les propietats dielèctriques ha mostrat que la proposta d'utilitzar AM350, així com l'ús de Fe₂O₃ no són adequats per al desenvolupament actual del compòsit dielèctric, per la presència significativa de fenòmens de relaxació dielèctrica i conductius que poden interferir en el rendiment del sensor. Al contrari, el TiO₂, BaTiO₃ i ATO són additius adequats per formular silicones dielèctriques.
- Les partícules ATO han mostrat una eficiència molt superior, aconseguint valors de constant dielèctrica d'aproximament 12 a 100 Hz.
- En l'avaluació mecànica, s'ha observat que la matriu amb vinils terminals proposada en aquest projecte presenta una elevada flexibilitat, fins i tot en elevades càrregues de partícules. Això ha

Conclusions

permès obtenir una silicona dielèctrica amb 100 phr d'ATO i un baix mòdul de Young proper a 1 MPa, sent aquesta la formulació amb la figura de mèrit més elevada i, per tant, òptima.

- La integritat mecànica s'ha avaluat mitjançant la resistència a l'estrip, on les matrius HCR han presentat valors significativament superiors a la matriu LSR, fins i tot a elevades càrregues.
- El procés de mesclat i fabricació de la formulació òptima és l'estàndard de Venair, per tant, no és necessari l'adaptació de cap procediment.

En relació amb el capítol 4, prototipatge i integració dels sensors.

- S'han desenvolupat dos circuits electrònics de condicionament de senyal. El primer model transforma la variació de capacítància del sensor en voltatge, mentre que el segon circuit, és més senzill i s'obté de senyal una freqüència proporcional a la capacítància.
- El sensor s'ha integrat en un circuit electrònic amb un consum de 5 V, incloent-hi el sistema Arduino®.
- S'han integrat els sensors en tubs comercials de Venair durant el procés de fabricació, de forma directa i sense etapes complexes.
- Els sensors fabricats no han modificat les especificacions tècniques del tub ni les normatives en què estan subjectes.
- El prototip ha estat capaç de detectar de forma lineal la pressió durant l'assaig al banc de proves amb una elevada precisió i reproductibilitat, obtenint uns paràmetres tècnics similars als sensors comercials actuals.
- El prototip s'ha sotmès a una caracterització de l'efecte tèrmic fins a 225 °C i ha demostrat tenir una elevada resistència tèrmica, així com no s'han produït danys ni degradació significatius en el tub.
- El sensor s'ha pogut integrar en circuits electrònics comuns, sense requerir electrònica especialitzada. Aquest fet facilita la integració del sensor a qualsevol tecnologia IoT, ja que es pot tractar com un condensador variable.

Es pot concloure que s'han satisfet els requisits establerts per Venair Ibérica de poder integrar un sensor de pressió en els tubs de silicona. Amb aquest projecte, s'ha desenvolupat una tecnologia innovadora per Venair Ibérica, que li permetrà oferir solucions avançades així com canviar el paradigma d'ús dels tubs de silicona, aportant un valor afegit als productes.

Conclusiones

En esta tesis se ha abordado el desarrollo de un sensor de presión capacitivo para integrarse en un tubo de silicona. El objetivo se ha centrado en cumplir los requisitos técnicos y productivos de Venair Ibérica. Para alcanzar estos objetivos se ha adaptado la técnica de impedancia para caracterizar las propiedades eléctricas de los materiales necesarios para desarrollar los compuestos dieléctricos para el sensor, y finalmente se han fabricado prototipos funcionales para estudiar sus características técnicas. Las principales conclusiones que se han observado en cada uno de los tres capítulos son:

En relación con el capítulo 2, adaptación de la técnica de impedancia:

- Se han estudiado los factores que influyen en la calidad de las mediciones dieléctricas basadas en la ASTM D150. Este estudio ha permitido el diseño y validación de un prototipo funcional de celda de medición para el análisis de impedancia.
- Los estudios experimentales han demostrado que los electrodos de acero tienen un mejor rendimiento cuando se utiliza una silicona conductiva como interfaz de contacto con las muestras.
- El desarrollo de la célula de medición ha permitido la determinación precisa de ϵ' y $\tan(\delta)$ de la silicona de referencia Sylgard™ 184.

En relación con el capítulo 3, formulación de siliconas dieléctricas:

- El estudio reológico de los compuestos dieléctricos ha mostrado que el BaTiO₃ presenta una baja compatibilidad química con la silicona, siendo difícil su correcta dispersión en el polímero de silicona.
- A través de la reología también se ha observado que la matriz HCR permite un mayor grado de dispersión debido a la alta cizalla que se aplica en los procesos industriales estándar de mezclado.
- El estudio inicial de las propiedades dieléctricas ha mostrado que la propuesta de utilizar AM350, así como el uso de Fe₂O₃, no son adecuados para el desarrollo actual del compuesto dieléctrico, debido a la presencia significativa de fenómenos conductivos y de relajación dieléctrica que pueden interferir en el rendimiento del sensor. Por el contrario, el TiO₂, BaTiO₃ y ATO son aditivos adecuados para formular siliconas dieléctricas.
- Las partículas ATO han mostrado una eficiencia mucho mayor, logrando valores de constante dieléctrica de aproximadamente 12 a 100 Hz.
- En la evaluación mecánica se ha observado que la matriz con vinilos terminales propuesta en este proyecto presenta una alta flexibilidad, incluso a altas cargas de partículas. Esto ha permitido

Conclusions

obtener una silicona dieléctrica con 100 phr de ATO y un bajo módulo de Young cercano a 1 MPa, siendo ésta la formulación con la figura de mérito más alta, y, por lo tanto, óptima.

- La integridad mecánica se ha evaluado mediante la resistencia al desgarro, donde las matrices HCR han presentado valores significativamente superiores a la matriz LSR, incluso a altas cargas.
- El proceso de mezclado y fabricación de la formulación óptima es el estándar de Venair, por lo tanto, no es necesario adaptar ningún procedimiento.

En relación con el capítulo 4, prototipado e integración de los sensores:

- Se han desarrollado dos circuitos electrónicos de acondicionamiento de señal. El primer modelo transforma la variación de capacitancia del sensor en voltaje, mientras que el segundo circuito es más simple y obtiene una señal de frecuencia proporcional a la capacitancia.
- El sensor se ha integrado en un circuito electrónico con un consumo de 5 V, incluyendo el sistema Arduino®.
- Se han integrado los sensores en tubos comerciales de Venair durante el proceso de fabricación, de forma directa y sin etapas complejas.
- Los sensores fabricados no han modificado las especificaciones técnicas del tubo ni las normativas a las que están sujetos.
- El prototipo ha sido capaz de detectar de forma lineal la presión durante el ensayo en el banco de pruebas con una alta precisión y reproducibilidad, obteniendo parámetros técnicos similares a los sensores comerciales actuales.
- El prototipo se ha sometido a una caracterización del efecto térmico hasta 225 °C y ha demostrado tener una alta resistencia térmica, así como no se han producido daños ni degradación significativos en el tubo.
- El sensor se ha podido integrar en circuitos electrónicos comunes, sin requerir electrónica especializada. Este hecho facilita la integración del sensor en cualquier tecnología IoT, ya que se puede tratar como un condensador variable.

Se puede concluir que se han satisfecho los requisitos establecidos por Venair Ibérica para poder integrar un sensor de presión en los tubos de silicona. Con este proyecto, se ha desarrollado una tecnología innovadora para Venair Ibérica, que le permitirá ofrecer soluciones avanzadas y cambiar el paradigma de uso de los tubos de silicona, aportando un valor añadido a los productos.

Conclusions

This thesis addresses the development of a capacitive pressure sensor to be integrated into a silicone hose. The objective was to meet the technical and production requirements of Venair Ibérica. To achieve these goals, the impedance technique was adapted to characterize the electrical properties of the materials, necessary for developing the dielectric. Functional prototypes of the sensors were also manufactured to study their technical characteristics. The main conclusions seen in each of the three chapters are as follows:

Regarding Chapter 2, impedance technique adaptation:

- The factors influencing the quality of dielectric measurements based on ASTM D150 have been studied. This study has allowed the design and validation of a model, which in turn facilitated the design of a functional prototype of a measurement cell for the impedance analysis.
- The experimental study has shown that steel electrodes perform better when a conductive silicone is used as the contact interface with the sample.
- The developed design of the measurement cell has enabled the accurate determination of the ϵ' and $\tan(\delta)$ of the reference silicone Sylgard™ 184.

Regarding Chapter 3, formulation of dielectric silicones:

- Rheological studies of the dielectric composites showed that BaTiO₃ has low chemical compatibility with silicone, making its proper dispersion in the silicone polymer difficult.
- Rheology also revealed that the HCR matrix allows for higher dispersion due to the high shear applied in standard industrial processes.
- The initial study of dielectric properties showed that the proposed use of AM350 and Fe₂O₃ is not suitable for the current development of the dielectric composite due to the significant presence of conductive and dielectric relaxation phenomena that can interfere with sensor performance. On the other hand, TiO₂, BaTiO₃, and ATO are suitable additives for formulating dielectric silicones.
- ATO particles showed significantly higher efficiency, achieving dielectric constant values of approximately 12 at 100 Hz.
- Mechanical evaluation revealed that the proposed matrix with terminal vinyl groups shows high flexibility, even at high particle loadings. This allowed for the formulation of a dielectric silicone with 100 phr of ATO and a low Young's modulus close to 1 MPa, making it the formulation with the highest merit figure and therefore optimal.

Conclusions

- Mechanical integrity was assessed through strip resistance, where HCR matrices showed significantly higher values compared to LSR matrix, even at high loadings.
- The mixing and manufacturing process of the optimal formulation followed Venair's standard, requiring no procedure adaptation.

Regarding Chapter 4, prototyping and sensor integration:

- Two signal-conditioning electronic circuits were developed. The first model transforms the sensor's capacitance variation into voltage, while the second circuit is simpler and provides a frequency proportional to the capacitance.
- The sensor was integrated into an electronic circuit with a 5V power consumption, including the Arduino[®] system.
- The sensors were directly integrated into Venair's commercial hoses during the manufacturing process, without complex steps.
- The manufactured sensors did not change the technical specifications of the tube or the applicable regulations.
- The prototype was capable of linearly detecting pressure during testing on the test bench with high precision and reproducibility, achieving technical parameters similar to current commercial sensors.
- The prototype underwent thermal effect characterization up to 225°C and demonstrated high thermal resistance, with no considerable damage or degradation observed in the hose.
- The sensor could be integrated into common electronic circuits without requiring specialized electronics. This facilitates the sensor's integration into any IoT technology, as it can be treated as a variable capacitor.

It can be concluded that the established requirements of Venair Ibérica for integrating a pressure sensor into silicone tubes have been met. With this project, innovative technology has been developed for Venair Ibérica, allowing them to offer advanced solutions and change the paradigm of silicone tube usage, providing added value to their products.

Apèndix

Apèndix 1. Codi font per la mesura directa del voltatge.

```
1. int colDelay = 10;
2. int rowDelay = 100;
3.
4. void setup() {
5.     // Inicia la comunicació serial a 9600 bits/s.
6.     Serial.begin(9600);
7. }
8.
9. void loop() {
10.    // Llegeix el valor analògic del pin 0. (Entrada ADC)
11.    int sensorValue = analogRead(A0);
12.    // Converteix el valor analògic (0-1023) a voltatge (0-5V).
13.    float voltage = sensorValue * (5.00 / 1023.00);
14.
15.    //Imprimeix el valor de voltatge.
16.    Serial.println(++voltage,3);
17.    Serial.println("\t");
18.    Serial.println("a\t");
19.    Serial.print("\t");
20.
21.    delay(3000);
22. }
```

Apèndix 2. Codi font per a la lectura de voltatge emprant una referència externa.

```
1. //Assignació del ports analògics.
2. #define VrefPin 0 // Pin A0. Entrada de voltatge de referència.
3. #define VxPin 1 // Pin A1. Port de mesura x.
4. #define VyPin 2 // Pin A2. Port de mesura y.
5.
6. // Conversió de voltatge ADC
7. float vRef = 4.995; //Valor exacte del voltatge de referència.
8. long nX, nY, nRef; // Valors obtinguts del ADC.
9. float vX, vY; //Voltatge mesurats amb la correcció aplicada.
10.
11. // Paràmetres de mostreig
12. int nSamp = 20; // Nombre de mostres per cada lectura.
13. int nTimes = 15; // Nombre de vegades d'acumulació de mostres.
14. int interval = 2; //Temps entre mesures.
15.
16. // Realitza un grup de mesures en un temps específic.
17. long readInput(int pin, int count, int pause) {
18.     int n = analogRead( pin); // Lectura directa.
19.     n = 0;
20.     delay(pause);
21.
22.     for (int i = 0; i < count; i++ ) {
```

Apèndix

```
23.     n += analogRead( pin);
24.     delay(pause);
25.   }
26.
27.   return n;
28. }
29.
30. // Conversió de les lectures a voltatge.
31. float convReadings(long nZ, long nR, float vR)
32. {
33.   float ztrue = (vR * nZ) / nR; //Aplicació de la correcció.
34.   return (ztrue); //Retorna el valor de voltatge.
35. }
36.
37. void setup()
38. {
39.   Serial.begin(9600);
40.   nRef = analogRead(VrefPin);
41.   delay(5);
42. }
43.
44. void loop()
45. {
46.   nX=0; nY=0; nRef=0;
47.
48.   for(int m=0; m<nTimes; m++){
49.     nX += readInput(VxPin, nSamp, interval);
50.     nY += readInput(VyPin, nSamp, interval);
51.     nRef += readInput(VrefPin, nSamp, interval);
52.   }
53.
54.   vX = convReadings(nX, nRef, vRef);
55.   vY = convReadings(nY, nRef, vRef);
56.
57.   Serial.print((vX/0.4969)-0.08, 3);
58.   Serial.print('\t');
59.   Serial.print((vY/0.4969)-0.08, 3);
60.   Serial.print('\t');
61.   Serial.println(" ");
62.
63.   delay(500);
64. }
```

Apèndix 3. Implementació de codi font per a la mesura de freqüència en l'interval de 0.3 a 100 nF.

```
1. #include <FreqCount.h>
2.
3. //Paràmetres d'edició de mesura.
4. int ArraySize = 10; //Nº mostres.
5. int factorTime = 5; //Factor temps d'escalat de les mesures.
6. int timerNumber = 2; //1=0.03-1.0 nF;2=1-15 nF;3=3.5-100 nF.
7. int numSamples = 10; //Nombre de mesures línia base.
```

```
8. int data = 0;           //0 = Taula de dades ; 1 = Gràfic de
                           valors
9. int multiplier = 1000; //Multiplicador per senyal baixa.
10. int Scale = 5;
11. int i = 0;
12. float freqAverage = 0;
13.
14. //Factor escalat a temps.
15. //Factor = 10 ( Δt = 0.1 s)
16. //Factor = 8  ( Δt = 0.123 s)
17. //Factor = 5  ( Δt = 0.2 s)
18. //Factor = 4  ( Δt = 0.2525 s)
19. //Factor = 3  ( Δt = 0.3355 s)
20. //Factor = 2  ( Δt = 0.50 s)
21. //Factor = 1  ( Δt = 1 s)
22.
23. void setup() {
24.   Serial.begin(9600);
25.   FreqCount.begin(1000 / factorTime);
26.
27.   if (data == 0) {
28.     Serial.print("Using Timer number: ");
29.     Serial.println(timerNumber);
30.     Serial.print("Signal multiplier: ");
31.     Serial.println(multiplier);
32.
33.     if (timerNumber == 1) {
34.       Serial.println("Capacitance in pF");
35.     } else {
36.       Serial.println("Capacitance in nF");
37.     }
38.     Serial.print("Initializing base frequency measurement with
39.       a buffer of ");
40.     Serial.println(numSamples);
41.   } else {
42.     Serial.println("Relative_capacitance\tUpper_limit\tBottom
43.       _limit");
44.   }
45. }
46. void loop() {
47.   if (FreqCount.available()) {
48.     // Mesura de freqüència.
49.     unsigned long count = FreqCount.read() * factorTime;
50.
51.     while (i < numSamples) {
52.       //Inici del loop per a la mitjana de valors.
53.       delay(1000 / factorTime);
54.       unsigned long myArray[] = { count }; //Construcció de
55.         l'array.
56.       freqAverage += myArray[i] / numSamples; //Promig de
57.         valors
```

```
55.     i = i + 1; //Flag counter
56.
57.     if (i == numSamples) {
58.         if (data == 0) {
59.             Serial.println("Base frequency measured!");
60.             Serial.println(freqAverage);
61.         }
62.         delay(1000);
63.     }
64. }
65.
66. if (data == 0) {
67.     Serial.print(FreqCount.read() * factorTime);
68.     Serial.print('\t');
69. }
70.
71. // Mesura del sensor capacitiu.
72. float capacitance;
73. float capacitanceError;
74. float Relative_capacitance;
75. float Upper_limit;
76. float Bottom_limit;
77. float averageCapacitance;
78.
79. switch (timerNumber) {
80.     case 1: //Codi pel marge baix de capacitància.
81.         capacitance = 1 / ((count - 93) / 246);
82.         averageCapacitance = 1 / ((freqAverage - 93) / 246);
83.         Relative_capacitance = (((capacitance - averageCapaci
84.             tance) / averageCapacitance) * multiplier);
85.         Upper_limit = Scale;
86.         Bottom_limit = -Scale;
87.
88.         if (data == 0) {
89.             Serial.print((capacitance) * 1000, 3);
90.             Serial.print('\t');
91.             Serial.println(Relative_capacitance, 3);
92.             Serial.print('\t');
93.         } else {
94.             Relative_capacitance = (((capacitance - averageCapa
95.                 citance) / averageCapacitance) * multiplier);
96.             Upper_limit = Scale;
97.             Bottom_limit = -Scale;
98.             Serial.print(Relative_capacitance);
99.             Serial.print(" ");
100.            Serial.print(Upper_limit);
101.            Serial.print(" ");
102.            Serial.println(Bottom_limit);
103.            Serial.print(" ");
104.        }
105.        break;
106.    }
```

```
105.     case 2: //Codi pel marge mitjà de capacitància.
106.         capacitance = 1 / ((count - 289) / 17339);
107.         averageCapacitance =
108.             1 / ( (freqAverage - 289) / 17339);
109.         Relative_capacitance = (((capacitance - averageCapa
110.             cittance) / averageCapacitance) * multiplier);
111.         Upper_limit = Scale;
112.         Bottom_limit = -Scale;
113.
114.         if (data == 0) {
115.             Serial.print(capacitance, 3);
116.             Serial.print('\t');
117.             Serial.println(Relative_capacitance, 3);
118.             Serial.print('\t');
119.         } else {
120.             Relative_capacitance = (((capacitance - averageCa
121.             pacitance) / averageCapacitance) * multiplier);
122.             Upper_limit = Scale;
123.             Bottom_limit = -Scale;
124.             Serial.print(Relative_capacitance);
125.             Serial.print(" ");
126.             Serial.print(Upper_limit);
127.             Serial.print(" ");
128.             Serial.println(Bottom_limit);
129.             Serial.print(" ");
130.         }
131.         break;
132.
133.     case 3: //Codi pel marge alt de capacitància.
134.         capacitance = 1 / ((count - 83) / 73209);
135.         averageCapacitance = 1/((freqAverage - 83) / 73209);
136.         Relative_capacitance = (((capacitance - averageCapa
137.             cittance) / averageCapacitance) * multiplier);
138.         Upper_limit = Scale;
139.         Bottom_limit = -Scale;
140.
141.         if (data == 0) {
142.             Serial.print(capacitance, 3);
143.             Serial.print('\t');
144.             Serial.println(Relative_capacitance, 3);
145.             Serial.print('\t');
146.         } else {
147.             Relative_capacitance = (((capacitance - averageCa
148.             pacitance) / averageCapacitance) * multiplier);
149.             Upper_limit = Scale;
150.             Bottom_limit = -Scale;
151.             Serial.print(Relative_capacitance);
152.             Serial.print(" ");
153.             Serial.print(Upper_limit);
154.             Serial.print(" ");
155.             Serial.println(Bottom_limit);
156.             Serial.print(" ");
```


Apèndix

```
153.         }  
154.         break;  
155.     }  
156. }  
157. }
```

Apèndix 4. Esquema elèctric de la placa PCB pel condicionament del senyal de capacitància a voltatge.

