



Centro de Investigación Científica de Yucatán A. C.

Posgrado en Ciencias de Materiales Poliméricos

**“Auto-sensado eléctrico de deformación y presión en
películas y cilindros huecos elastoméricos utilizando
nanoestructuras híbridas de carbono”**

Tesis de maestría que presenta:

Ing. Mtc. César Antonio Pérez Aranda

Director de Tesis:

Dr. Francis Avilés Cetina

Codirector de Tesis:

Dr. Volodymyr Zozulya

Mérida, Yucatán, México, agosto 2019

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS MATERIALES POLIMÉRICOS



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de César Antonio Pérez Aranda titulado "Auto-sensado eléctrico de deformación y presión en películas y cilindros huecos elastoméricos utilizando nanoestructuras híbridas de Carbono", fue realizado en la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Francis Avilés Cetina y codirección del Dr. Volodymyr Zozulya, perteneciente al Programa de Posgrado en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente.

Dra. Clelia De la Peña Seaman
Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 27 de agosto de 2019

Dedicatoria

Dedico esta tesis a mis padres, hermanos y a mi novia por su constante apoyo y por estar siempre presentes.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento parcial de este trabajo a través de los proyectos 220513 (Dr. Francis Avilés Cetina), 256458 (Dr. Volodymyr Zozulya) y 1360 (Dr. Juan Valerio Cauich Rodríguez), así como por la beca otorgada No. 619298.

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. (CICY) y a la Unidad de Materiales Poliméricos por brindarme el uso de instalaciones y equipos para realizar la tesis.

A mi director de tesis, el Dr. Francis Aviles Cetina, por su asesoría, consejos y enseñanzas, así como por su apoyo durante el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Alejandro May Pat (CICY) por su asesoría técnica en los equipos y por su apoyo con parte de la caracterización fisicoquímica de las nanoestructuras de carbono.

A mi honorable comité tutorial conformado el Dr. Juan Valerio Cauich Rodríguez (CICY) y el Dr. Fidel Gamboa Perera (Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Mérida), así como a mis revisores, el Dr. Y el Dr. Emmanuel Alejandro Flores Johnson (CICY) y al Dr. Zarel Valdez Nava del “Centre National de la Recherche Scientifique” (CNRS, Toulouse, Francia), por sus valiosas observaciones y comentarios sobre el trabajo.

A la “Université Toulouse 3-Paul Sabatier” (UTP, Toulouse, Francia) y al “Laboratoire Plasma et Conversion d’Energie” (LAPLACE) por permitirme usar sus instalaciones y equipos para realizar las mediciones dieléctricas, así como al Dr. Zarel Valdez Nava (CNRS) por su asesoría, consejos y apoyo durante mi estancia en Toulouse, Francia. A la Ing. Céline Combettes (UTP) por su apoyo técnico con los equipos de las instalaciones de LAPLACE.

Al Dr. Mark Hermann Rummeli y al Dr. Ignacio González Martínez del “Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung” (IFW-Leibniz, Dresde Alemania) por las imágenes de microscopía electrónica de transmisión.

Al Ing. Santiago Duarte Aranda (CICY) por su apoyo con el MEB, y al M.C. Carlos Alfredo Sierra Chi por su apoyo con la caracterización fisicoquímica de las nanoestructuras.

Al Ing. Jhonatan Marcell Tzuc Pam por su apoyo en el desarrollo del software para el análisis de datos, así como a la Br. Perla Samantha Aranda Pérez por su apoyo la edición y estética de las imágenes de microscopía.

A los profesores del posgrado en Materiales Poliméricos del CICY por los conocimientos impartidos.

A mis amigos y compañeros del grupo del Dr. Avilés por sus consejos, que de una u otra manera aportaron a este trabajo.

A mis compañeros de maestría por su amistad durante mis estudios de posgrado.

Índice de contenido

Dedicatoria	i
Agradecimientos	ii
Lista de figuras	vi
Lista de tablas	x
Resumen	xi
Abstract	xiii
Introducción	xv
Hipótesis	xvii
Objetivos.....	xvii
Objetivo general	xvii
Objetivos específicos.....	xvii
Capítulo 1. Antecedentes.....	1
1.1. Nanoestructuras de carbono.....	1
1.1.1. Nanotubos de carbono	2
1.1.2. Grafeno y hojas grafénicas multicapa	4
1.2. Propiedades mecánicas, eléctricas y piezorresistivas de materiales compuestos poliméricos modificados con nanoestructuras de carbono	5
1.2.1. Elastómeros modificados con nanotubos de carbono.....	5
1.2.2. Elastómeros modificados con hojas grafénicas	8
1.2.3. Elastómeros modificados con híbridos de nanotubos de carbono y hojas grafénicas.....	9
1.3. Materiales compuestos poliméricos con geometría cilíndrica hueca para el sensado de presión interna y deformación.....	11
1.4. El método de correlación digital de imágenes y su aplicación en la caracterización de materiales compuestos	12
Capítulo 2. Materiales y métodos	15
2.1. Materiales.....	15
2.2. Fabricación de películas y tubos de materiales compuestos.....	16
2.3. Microscopia óptica y electrónica de barrido de los materiales compuestos	18
2.4. Medición de propiedades eléctricas de películas de materiales compuestos.....	19

2.4.1.	Medición de conductividad eléctrica en corriente directa	19
2.4.2.	Caracterización dieléctrica de banda ancha.....	22
2.5.	Ensayo piezorresistivo a tensión uniaxial de películas de materiales compuestos	26
2.6.	Ensayos mecánicos y piezorresistivos de tubos de materiales compuestos sometidos a presión interna	31
Capítulo 3.	Resultados.....	35
3.1.	Imágenes de microscopia óptica y electrónica de barrido de los nanocompuestos.....	35
3.1.1.	Imágenes de microscopia óptica.....	35
3.1.2.	Imágenes de microscopia eléctrica de barrido.....	36
3.2.	Propiedades eléctricas de películas de materiales compuestos.....	38
3.2.1.	Conductividad eléctrica en corriente directa	38
3.2.2.	Propiedades dieléctricas en corriente alterna.....	41
3.3.	Propiedades mecánicas de películas de materiales compuestos a tensión uniaxial	47
3.3.1.	Propiedades mecánicas de películas medidas con desplazamiento del cabezal	47
3.3.2.	Propiedades mecánicas de películas medidas con correlación digital de imágenes	51
3.4.	Propiedades piezorresistivas de películas de materiales compuestos a tensión uniaxial	58
3.4.1.	Propiedades piezorresistivas de películas medidas con desplazamiento de cabezal	58
3.4.2.	Propiedades piezorresistivas de películas medidas con correlación digital de imágenes	61
3.5.	Propiedades electromecánicas de tubos de materiales compuestos sometidos a presión.....	66
3.5.1.	Propiedades mecánicas de tubos sometidos a presión interna.....	66
3.5.2.	Propiedades piezorresistivas de tubos sometidos a presión interna	72
Conclusiones.....		77

Apéndices.....	80
A. Caracterización fisicoquímica de las nanoestructuras de carbono	80
A.1. Área superficial.....	80
A.2. Espectroscopía Raman.....	81
A.3. Difracción de rayos X.....	83
A.4. Medición directa del tamaño y número de capas por microscopia de transmisión	84
A.5. Estudio de sedimentación de las nanoestructuras de carbono en diferentes disolventes	87
B. Conductividad eléctrica en corriente directa de películas de materiales compuestos a otras concentraciones	90
C. Efecto de los materiales usados como electrodos en la conductividad eléctrica en corriente directa de películas de materiales compuestos	91
D. Representación polar y permitividad dieléctrica de las mediciones en corriente alterna de películas	93
Referencias	97

Lista de figuras

Introducción

Figura 1. Aplicaciones de sensores piezorresistivos flexibles. **a)** Piel electrónica, **b)** sensores portátiles para la ropa o la piel, **c)** dispositivos implantables para diagnóstico *in vivo*, **d)** sensores avanzados con funcionalidades adicionales. xv

Capítulo 1

Figura 1.1. Clasificación de las nanoestructuras de carbono..... 1

Figura 1.2. Clasificación de CNTs. **a)** MWCNT, **b)** SWCNT..... 2

Figura 1.3. Diferentes estructuras en los CNTs ejemplificados al enrollar una hoja de grafito en diferentes direcciones (representadas por las flechas). 3

Figura 1.4. Conceptualización de formación de nanoestructuras de carbono a partir de grafeno. 4

Figura 1.5. Medición de presión en tubos utilizando un sensor flexible. **a)** Esquema de medición, **b)** diagrama del sistema experimental de medición y fotografía del sensor de presión flexible adherido sobre el orificio del tubo flexible perforado. 12

Figura 1.6. Esquema de medición de campos de deformación con el método de DIC. 13

Capítulo 2

Figura 2.1. Fórmula química del Tecoflex SG-80A..... 15

Figura 2.2. Proceso de fabricación de películas del material compuesto. 18

Figura 2.3. Esquema de medición de la resistencia eléctrica. **a)** Probeta de muestras conductoras, **b)** probeta de muestras aislantes. Dimensiones en mm..... 20

Figura 2.4. Representación de la impedancia eléctrica (Z) en el plano complejo..... 23

Figura 2.5. Señal eléctrica AC de voltaje $V(t)$ y corriente $I(t)$ desfasadas un ángulo δ . .. 24

Figura 2.6. Sistema experimental utilizado para la medición de las propiedades dieléctricas de los nanocompuestos por impedancia espectroscópica (AC)..... 26

Figura 2.7. Esquema de medición del ensayo piezorresistivo a tensión uniaxial de las películas de los nanocompuestos. **a)** Dimensiones de la probeta, **b)** medición de resistencia eléctrica simultánea con la carga (F), **c)** fotografía del sistema experimental. Dimensiones en mm. 27

Figura 2.8. Máscara de DIC seleccionada en los especímenes para el ensayo piezorresistivo a tensión uniaxial. a) Probetas sin electrodos, b) probetas con electrodos. Dimensiones en mm.	29
Figura 2.9. Ensayo piezorresistivo de resistencia al estallido de tubos. a) Tubo de nanocompuesto y esquema de medición piezorresistiva, b) fotografía del sistema experimental del ensayo. Dimensiones en mm.	32
Figura 2.10. Máscara (patrón de puntos) usada para obtener los campos de deformación de los tubos de nanocompuestos con DIC.	33
Capítulo 3	
Figura 3.1. Imágenes de microscopía óptica de los nanocompuestos.	36
Figura 3.2. Imágenes SEM de los nanocompuestos. La barra de escala es de 1 μm	37
Figura 3.3. Conductividad eléctrica (σ_e) de los nanocompuestos y del polímero. a) Comparación con los modelos de regla de mezclas y el semi-empírico, b) ajuste con el modelo de Boltzman.	39
Figura 3.4. Esquema conceptual de zonas de interacción sinérgica y colaborativa entre los MWCNTs y las MLGSs.	40
Figura 3.5. Conductividad eléctrica en AC de los nanocompuestos y del polímero. a) Componente real de la conductividad (σ_e'), b) componente imaginaria de la conductividad (σ_e'').	42
Figura 3.6. Frecuencia crítica (f_c) de los nanocompuestos híbridos.	43
Figura 3.7. Esquema de polarización interfacial (efecto MWS) de los nanocompuestos ante AC.	44
Figura 3.8. Comparación de la conductividad eléctrica medida en DC (σ_e) y AC (σ_e') de los materiales investigados.	47
Figura 3.9. Comportamiento mecánico a tensión uniaxial de los nanocompuestos y del polímero medido con MU.	48
Figura 3.10. Propiedades mecánicas de los nanocompuestos a tensión uniaxial medidas con desplazamiento de cabezal. a) E_I , b) E_{II} , c) E_{III} , d) ε_x^{Max} , e) σ_x^{Max}	49
Figura 3.11. Comportamiento mecánico a tensión uniaxial de los especímenes medidos con DIC.	51

Figura 3.12. Comportamiento mecánico a tensión uniaxial y campos de deformación de los nanocompuestos y del polímero obtenidos de la MU usando diferente L_0 y con DIC. a) TF, b) NT75, c) NT50, d) NT25, e) NT100, f) GS25, g) GS50, h) GS75, i) GS25.....	53
Figura 3.13. Deformación longitudinal (ε_x) contra deformación transversal (ε_y) y campos de deformación de los nanocompuestos y del polímero, obtenidas de la MU usando diferente L_0 y con DIC. a) TF, b) NT75, c) NT50, d) NT25, e) NT100, f) GS25, g) GS50, h) GS75, i) GS25.....	56
Figura 3.14. Comparación de las propiedades mecánicas a tensión uniaxial de los nanocompuestos y del polímero medidas con MU (usando $L_0 = \text{ESA, LSR y } L_{Cat}$) y con DIC. a) E_I , b) E_{II} , c) E_I^{MU}/E_I^{DIC} , d) E_{II}^{MU}/E_{II}^{DIC} , e) ν_{xy}	57
Figura 3.15. Propiedades piezorresistivas bajo tensión uniaxial de los nanocompuestos con ε_x medida con el desplazamiento del cabezal de la MU. a) Comportamiento piezorresistivo, b) GF_I , c) GF_{II}	60
Figura 3.16. Comportamiento piezorresistivo a tensión uniaxial y campos de deformación de los nanocompuestos medidos con DIC. a) NT50, b) NT25, c) NT100, d) GS25, e) GS50.	62
Figura 3.17. Comportamiento piezorresistivo bajo tensión uniaxial de los nanocompuestos midiendo ε_x con DIC.	63
Figura 3.18. Comportamiento piezorresistivo a tensión uniaxial de los nanocompuestos medido con el desplazamiento del cabezal de la MU (con $L_0 = \text{ESA, LSR y } L_{Cat}$) y con DIC. a) NT50, b) NT25, c) NT100, d) GS25, e) GS50.....	64
Figura 3.19. Propiedades piezorresistivas bajo tensión uniaxial medidas con DIC. a) GF_I , b) GF_{II} , c) GF_I^{MU}/GF_I^{DIC} , d) $GF_{II}^{MU}/GF_{II}^{DIC}$	66
Figura 3.20. Comportamiento mecánico de los tubos sometidos a presión interna.	67
Figura 3.21. Campos de deformación de los tubos sometidos a presión interna. a) TF, b) NT100, c) GS25, d) GS50, e) GS75, f) GS100.	70
Figura 3.22. Propiedades mecánicas de los tubos de nanocompuestos y del polímero sometidos a presión interna. a) Presión de estallido, b) complianza.....	72

Figura 3.23. Comportamiento piezorresistivo de los tubos de nanocompuestos y del polímero sometidos a presión interna. a) $\Delta R/R_0$ en función de ε_θ , b) $\Delta R/R_0$ en función de P	73
Figura 3.24. Factores de galga y factores de presión de los tubos de nanocompuestos y del polímero sometidos a presión interna. a) GF^T_I , b) GF^T_{II} , c) PF_I , d) PF_{II}	75
Apéndice A	
Figura A.1. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de las MLGSs.	81
Figura A.2. Espectros Raman de las nanoestructuras de carbono. a) MWCNTs, b) MLGSs.	82
Figura A.3. XRD de las MLGSs.	84
Figura A.4. Esquema de medición de las dimensiones laterales y número de capas gráficas de las MLGSs a partir de las imágenes TEM.	85
Figura A.5. Imágenes TEM de las MLGSs. a) Dimensiones laterales, b) número de capas.	86
Figura A.6. Dimensiones de las MLGSs. a) Frecuencia de las longitudes de los ejes de menor (a) y mayor (b) tamaño, b) frecuencia del número de capas gráficas.	87
Figura A.7. Experimentos de sedimentación de MWCNTs, O-MWCNTs y MLGSs en $CHCl_3$ y THF. a) Inicialmente, b) después de 3 días, b) después de 10 días.	89
Apéndice B	
Figura B.1. Conductividades eléctricas (σ_e) de nanocompuestos con MWCNTs y MLGSs con TF a diferentes concentraciones en peso.	91
Apéndice C	
Figura C.1. Fijación de acrílico para la medición de resistencia eléctrica. Dimensiones en mm.	92
Figura C.2. Conductividad eléctrica (σ_e) de los nanocompuestos NT100 y GS25, con electrodos de oro y de pintura conductora.	93
Apéndice D	
Figura D.1. Impedancia eléctrica de los nanocompuestos y el polímero. a) Módulo de la impedancia eléctrica ($ Z $), b) ángulo de fase (δ).	94
Figura D.2. Permitividad eléctrica de los nanocompuestos y del polímero. a) Módulo real (ε_e'), b) módulo de pérdidas (ε_e'').	95

Lista de tablas

Capítulo 1

Tabla 1.1. Propiedades de los CNTs y del grafeno. 3

Tabla 1.2. Umbral de percolación eléctrica (Φ_c) y conductividad eléctrica (σ_e) de nanocompuestos fabricados con poliuretano y MWCNTs. 7

Tabla 2.1. Características fisicoquímicas de los MWCNTs y las MLGSs. 16

Tabla 2.2. Nomenclatura y concentraciones de MWCNTs y MLGSs en los nanocompuestos. La cantidad total de cada nanocompuesto es 2 g. 17

Apéndice A

Tabla A.1. Parámetros Raman de los MWCNTs y las MLGSs. 83

Tabla A.2. Parámetros estructurales de las MLGSs obtenidos por XRD. 84

Resumen

Se investigó el comportamiento eléctrico, mecánico y piezorresistivo de películas y tubos de nanocompuestos fabricados de un poliuretano alifático segmentado comercial (Tecoflex SG-80A, TF) modificado con nanoestructuras de carbono. Para ello se utilizaron nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) y hojas grafénicas multicapa (MLGSs) en una concentración en peso (% p/p) total del 5% p/p, ya sea de MWCNTs, MLGSs o una combinación híbrida de ambas (MWCNT+MLGS). Los nanocompuestos (NCs) híbridos se fabricaron con diferentes concentraciones relativas en peso de MLGSs respecto al total de nanoestructuras, usando como concentraciones relativas (Φ_R) 25%, 50% y 75% de MLGSs. En corriente directa, se encontró que el logaritmo de la conductividad de los NCs varía de forma sigmoideal (Boltzmann), presentado mayor conductividad aquellos con mayor concentración relativa de MWCNTs. Los resultados experimentales y el uso de modelos de micromecánica sencillos del tipo regla de mezclas indican que la conductividad es dominada por la red de MWCNTs, y que se obtiene un efecto colaborativo en la conductividad para NCs híbridos con $\Phi_R = 25\%$. Las pruebas de impedancia dieléctrica indican que los NCs presentan efectos predominantemente capacitivos a frecuencias mayores a los cientos de Hz, lo cual es explicado mediante la teoría de la polarización interfacial por el mecanismo Maxwell-Wagner-Sillars. Respecto a las propiedades mecánicas, las únicas variaciones estadísticamente significativas estuvieron en la rigidez, siendo esta mayor para los NCs con solo nanotubos ($\Phi_R = 0\%$) seguidos de los híbridos con 25% de hojas grafénicas ($\Phi_R = 25\%$). Los NCs mostraron sensibilidades piezorresistivas con factores de galga ente 200 y 350 para deformaciones menores al 10%, siendo esta respuesta dominada por los MWCNTs. Del mismo modo, se encontró que las propiedades mecánicas y factores de galga obtenidos con el desplazamiento del cabezal de la máquina universal para estas películas delgadas pueden tener un error de aproximadamente entre el 20 y 40%, dependiendo de la selección de la longitud calibrada para calcular la deformación, pero este error puede ser prácticamente eliminado si la longitud calibrada de la probeta de tensión se selecciona basada en una calibración previa obtenida con la técnica de correlación digital de imágenes. Finalmente, se caracterizó la resistencia al estallido y piezorresistividad de cilindros huecos (tubos) fabricados con las películas de los NCs híbridos. Se encontró que estos tubos presentan una mayor presión de estallido (P_{Max}) y rigidez circunferencial (caracterizado por la complianza,

C) a medida que la concentración relativa de MLGSs disminuye, alcanzando presiones de estallido de hasta $P_{Max} = 311$ kPa y $C = 4.7 \times 10^{-4}$ kPa⁻¹, para el NC con solo nanotubos. Por otro lado, la respuesta piezorresistiva de los tubos fabricados con los dos NCs que presentaron la mayor conductividad ($\Phi_R = 0$ y 25% se midió en función de la deformación circunferencial y de la presión. Se encontró que los tubos presentaron una respuesta piezorresistiva no lineal ante grandes deformaciones, siendo más sensibles los NCs híbridos con $\Phi_R = 25\%$. Estos compuestos alcanzaron factores de presión de hasta 4.59 kPa⁻¹ para presiones de entre 150 y 200 kPa (deformaciones circunferenciales de entre 15 y 25%). Esto hace que los tubos fabricados con nanoestructuras de carbono sean prometedores para usarse en aplicaciones de sensado de presión y deformación en campos como la medicina, la robótica y la industria aeroespacial.

Abstract

The electrical, mechanical and piezoresistive behavior of nanocomposite (NC) films and tubes manufactured with a commercial segmented aliphatic polyurethane (Tecoflex SG-80A, TF) modified with carbon nanostructures was investigated. Multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) and multilayer graphene sheets (MLGSs) were used with a total weight concentration of 5 wt.%, either of MWCNTs, MLGSs or a hybrid combination of both (MWCNT+MLGS). The hybrid NCs were manufactured with various relative weight concentration of MLGSs with respect to the total weight of nanostructures, using relative weight concentrations (Φ_R) of 25%, 50% and 75%. In direct current, it was found that the logarithm of the NC's conductivity varies as a sigmoidal (Boltzmann) function, with the highest conductivity for NCs with only MWCNTs. The experimental results and the use of simple micromechanical models of the rule of mixtures type indicated that the conductivity is dominated by the MWCNTs network, and that a collaborative effect is obtained for $\Phi_R = 25\%$. Dielectric impedance spectroscopy indicates that all NCs display predominantly capacitive effects at frequencies higher than tens of Hz, which is explained by the interfacial polarization theory and the Maxwell-Wagner-Sillars mechanism. Regarding mechanical properties, the only statistically significant variations were found in the stiffness of the films. The stiffness was higher for NCs with only MWCNTs ($\Phi_R = 0\%$) followed by the hybrids with $\Phi_R = 25\%$. The NCs showed piezoresistive sensitivity, with gage factors ranging between 200 and 350 for strains less than 10%, being their piezoresistive response dominated by the MWCNTs. By using digital image correlation (DIC), it was found that the mechanical properties and gage factors obtained with the cross-head displacement of the universal testing machine can have an error of approximately 20% to 40% for these thin films, depending on the selection of the calibrated length used to compute strain; this error can be practically eliminated if the calibrated length of the tensile coupon is chosen based on a calibration obtained through DIC. Finally, the burst strength and piezoresistivity of hollow cylinders (tubes) manufactured with the NC films were characterized. It was found that these tubes have a higher burst pressure (P_{Max}) and circumferential stiffness (characterized by their compliance, C) as the relative concentration of MLGSs decreases, reaching $P_{Max} = 311$ kPa and $C = 4.7 \times 10^{-4}$ kPa⁻¹ for the NC with only MWCNTs. On the other hand, the piezoresistive response of the tubes fabricated with the two most electro-conductive films ($\Phi_R = 0$ and 25%)

was measured as a function of the circumferential strain and pressure. It was found that the tubes display a nonlinear response upon large strains, being more sensitive the hybrid NCs with $\Phi_R = 25\%$. These NCs ($\Phi_R = 25\%$) reached pressure factors of 4.59 kPa^{-1} for pressure between 150 and 200 kPa (circumferential strain between 15 and 25%). This makes the composite tubes manufactured with carbon nanostructures promising candidates for pressure and deformation sensing applications in a variety of fields such as medicine, robotics and aerospace.

Introducción

En las últimas décadas, los materiales inteligentes que pueden experimentar cambios en sus propiedades físicas o fisicoquímicas como resultado de un estímulo mecánico, térmico o eléctrico han atraído gran interés por parte de la comunidad científica e industrial. Entre los materiales inteligentes que más potencialidad muestran se encuentran los materiales compuestos basados en una matriz polimérica y refuerzo o relleno de alguna nanoestructura de carbono, como los nanotubos de carbono (CNT) o las hojas grafénicas (GS). Esto se debe a que las propiedades eléctricas y mecánicas de los compuestos poliméricos pueden ser mejorados en gran medida utilizando dichas nanoestructura de carbono [1,2]. Un ejemplo de esto es el desarrollo de sensores piezorresistivos flexibles, los cuales son usados en aplicaciones biomédicas y de robótica. Entre estas aplicaciones destacan la “piel electrónica”, la cual encuentra utilidad en pantallas, robots y prótesis biomédicas (Figura 1a), dispositivos textiles electrónicos y portátiles que se adhieren a la ropa o a la piel como una herramienta de monitoreo de señales corporales (Figura 1b), dispositivos implantables para órganos o tejidos humanos usados para diagnóstico *in vivo* u operaciones quirúrgicas en el cerebro o el corazón (Figura 1c), y los sensores avanzados que han incorporado varias características innovadoras como transparencia óptica, capacidades de autocuración y recolección de energía (Figura 1d) [3].

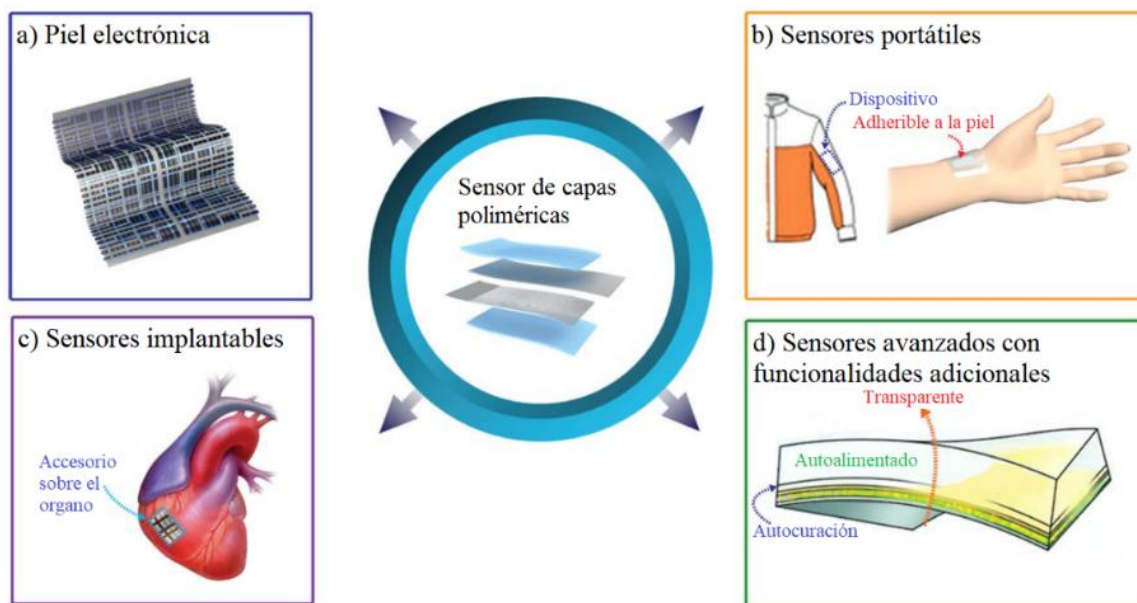


Figura 1. Aplicaciones de sensores piezorresistivos flexibles. **a)** Piel electrónica, **b)** sensores portátiles para la ropa o la piel, **c)** dispositivos implantables para diagnóstico *in vivo*, **d)** sensores avanzados con funcionalidades adicionales [3].

Los sensores piezorresistivos flexibles pueden también ser usados como sensores de presión de fluidos en tuberías flexibles [4], con aplicaciones como por ejemplo, en los trajes de los astronautas que llevan un sistema de soporte vital; este tipo de trajes incluye una red de tubos que se encargan del suministro de oxígeno y eliminación de dióxido de carbono, así como del control de la temperatura del traje [5,6]. Los tubos de dicha red deben ser flexibles y pequeños para permitir el movimiento del astronauta, pero también deben ser capaces de resistir presión, por lo que materiales de tipo polimérico son muy atractivos para su uso. Sin embargo, estos tubos no están exentos de fallas, por lo que es importante monitorearlos en todo momento para programar su mantenimiento y daños, lo cual podría hacerse utilizando materiales piezorresistivos inteligentes. Otro ejemplo de posible aplicación de materiales poliméricos piezorresistivos flexibles ocurre en injertos vasculares que sean fabricados a partir de elastómeros con nanoestructuras de carbono, lo cual proporcionaría flexibilidad y la capacidad de auto-monitorear su deformación y su presión interna. Si bien es cierto que la introducción de nanoestructuras en el cuerpo humano es un tema muy debatido, se han realizado estudios que demuestran que algunos compuestos con nanoestructuras de carbono son biocompatibles [7–9]. Dada esta motivación, en este trabajo de tesis se estudian las propiedades electromecánicas de películas y tubos (cilindros huecos) fabricados de un material compuesto de matriz polimérica elastomérica y nanoestructuras de carbono híbridas. Se estudió la conductividad eléctrica en corriente directa y alterna de las películas de nanocompuestos y se caracterizó la piezorresistividad a tensión uniaxial, donde se usó la técnica de correlación digital de imágenes para medir la deformación de los especímenes a fin de obtener una medición más precisa. Para el caso de los tubos de nanocompuestos, se caracterizaron sus propiedades mecánicas y piezorresistivas con el ensayo de resistencia al estallido en donde se aplica presión interna, a fin de estudiar su posible aplicación como sensores tubulares flexibles. Todas estas respuestas electromecánicas se estudiaron usando dos tipos de nanoestructuras de carbono, CNTs y GSs. Estas nanoestructuras de carbono se añadieron por separado en una sola concentración fija (5% en peso) y juntas (híbridas) usando la misma concentración total fija, pero a diferentes proporciones relativas de cada una. Esto con el fin de mejorar las propiedades electromecánicas de los nanocompuestos, ya que se espera que la combinación híbrida de estas nanoestructuras presente interacciones que modifiquen la morfología de la red electroconductora formada en los nanocompuestos.

Hipótesis

La combinación híbrida de una geometría unidimensional (nanotubos) y bidimensional (hojas grafénicas) de nanoestructuras de carbono modificando un poliuretano alifático segmentado mejorará las propiedades eléctricas, mecánicas y/o piezorresistivas efectivas respecto a la inclusión de un solo tipo de nanoestructura.

Objetivos

Objetivo general

Estudiar el efecto de la concentración híbrida de nanoestructuras de carbono (nanotubos y hojas) en las propiedades eléctricas, mecánicas y piezorresistivas de nanocompuestos elastoméricos modificados con dichas nanoestructuras, tanto en geometría de película como en geometría de cilindros huecos de diámetro interno pequeño (~6 mm) sometidos a presión interna.

Objetivos específicos

- Determinar el impacto de la concentración relativa de hojas grafénicas a una concentración total de relleno fija en la morfología de la red conductora y propiedades efectivas de películas fabricadas de un poliuretano alifático segmentado (Tecoflex SG-80A) modificado con una combinación híbrida de nanotubos de carbono de pared múltiple y hojas de grafénicas multicapa.
- Determinar el tipo de interacción (sinérgico o colaborativo) entre nanotubos de carbono y hojas de grafénicas en películas del poliuretano modificado con una combinación híbrida de las nanoestructuras, mediante la medición de las propiedades eléctricas en corriente directa y en corriente alterna (espectroscopia dieléctrica), variando la concentración relativa de hojas grafénicas.
- Caracterizar la respuesta mecánica y piezorresistiva a tensión de películas del poliuretano modificado nanoestructuras híbridas de carbono, midiendo la deformación de campo completo con el método de correlación digital de imágenes, con el fin de cuantificar el posible error incurrido con las mediciones de la máquina de pruebas universales.

- Obtener la resistencia al estallido y la flexibilidad (“complianza”) de cilindros huecos fabricados del poliuretano modificado con una combinación híbrida de nanotubos de carbono de pared y hojas gráficas.
- Caracterizar la respuesta piezorresistiva durante el ensayo de resistencia al estallido de cilindros huecos del poliuretano modificado con una combinación híbrida de nanotubos de carbono de pared y hojas gráficas, con el fin de investigar su utilidad como sensores de presión.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1. Nanoestructuras de carbono

Las nanoestructuras de carbono pueden definirse como materiales de carbono que son producidos de manera que su tamaño o su estructura sea controlada en la escala nanométrica (0.1 - 100 nm) en al menos una de sus dimensiones [10]. La amplia variedad de estructuras de carbono que existen (Figura 1.1) se debe a la capacidad de éste para formar configuraciones electrónicas entre las hibridaciones sp^2 y sp^3 con energías casi idénticas, que pueden dividirse en dos grandes grupos [10]. El primer grupo son las formas mixtas de carbono de orden de corto alcance, con átomos regularmente ordenados y de diferente tipo de hibridación, por ejemplo, carbones tipo diamante, carbón vítreo, hollín y negro de humo. El segundo grupo son formas transicionales de carbono de orden de hibridación intermedio conocidas como sp^n . El subgrupo con $1 < n < 2$ incluye estructuras de carbono monocíclicas, mientras que para $2 < n < 3$ se engloban nanoestructuras cerradas tales como fullerenos y CNTs.

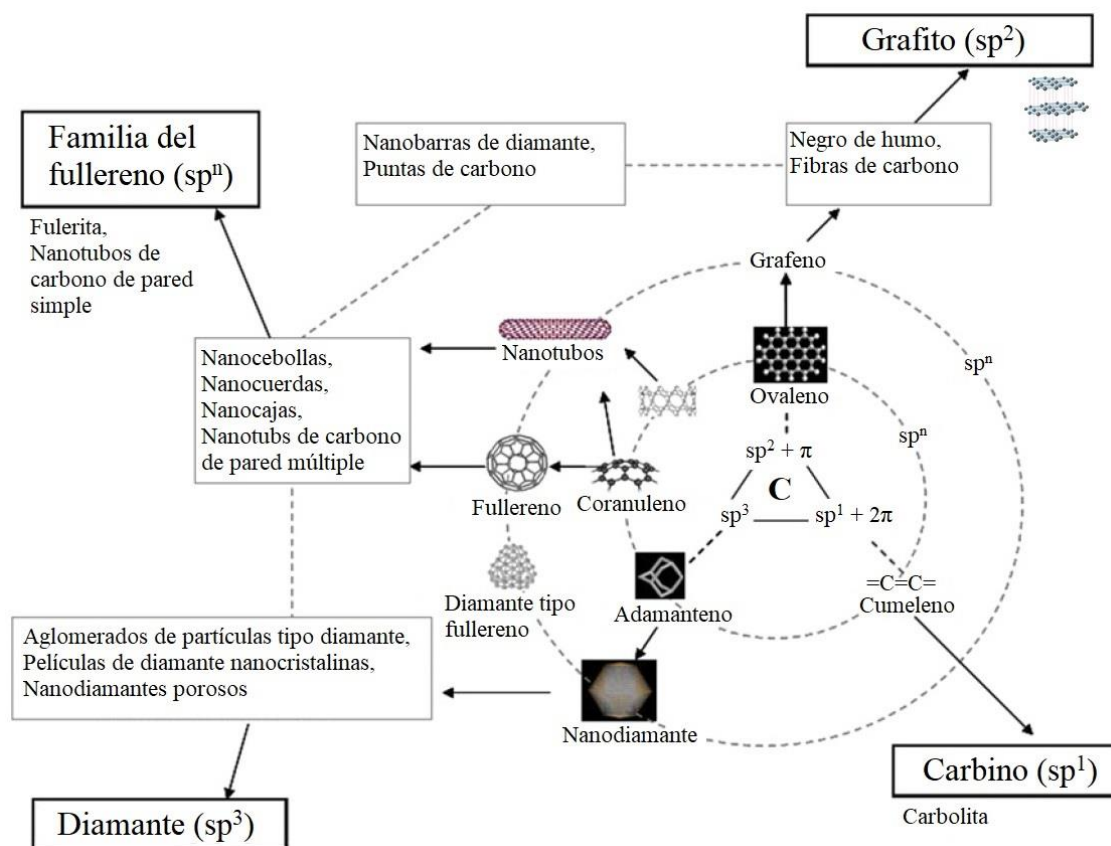


Figura 1.1. Clasificación de las nanoestructuras de carbono [10].

Un primer esquema de clasificación considera la naturaleza del enlace químico en las estructuras de carbono, donde cada estado de valencia corresponde a cierta forma o sustancia simple [11]. Una segunda propuesta, basada también en la hibridación del carbono, se ha realizado considerando cuatro formas básicas de carbono (carbino, grafito, fullerenos y diamante) haciendo énfasis además en las relaciones a escala molecular entre moléculas de carácter orgánico e inorgánico [10]. La combinación de los esquemas previamente descritos ha dado lugar al cuadro de clasificación que se presenta en la Figura 1.1 [10].

1.1.1. Nanotubos de carbono

Los CNTs son una forma alotrópica del carbono, como el diamante, el grafito o los fullerenos. Conceptualmente, su estructura puede visualizarse como una lámina de grafito (grafeno) enrollada sobre sí misma formando una estructura cilíndrica hueca. El descubrimiento de los CNTs de pared múltiple se atribuye a Iijima en 1991 [12], quien reportó la existencia de microtúbulos de carbono helicoidales generados durante la descarga por arco para la síntesis de fullereno. Existen dos tipos de CNT, los nanotubos de pared simple (SWCNT) y los nanotubos de pared múltiple (MWCNT). El primer tipo de CNT descubierto fueron los de pared múltiple (Figura 1.2a) y dos años más tarde se descubrieron los de pared simple (Figura 1.2b) [13].

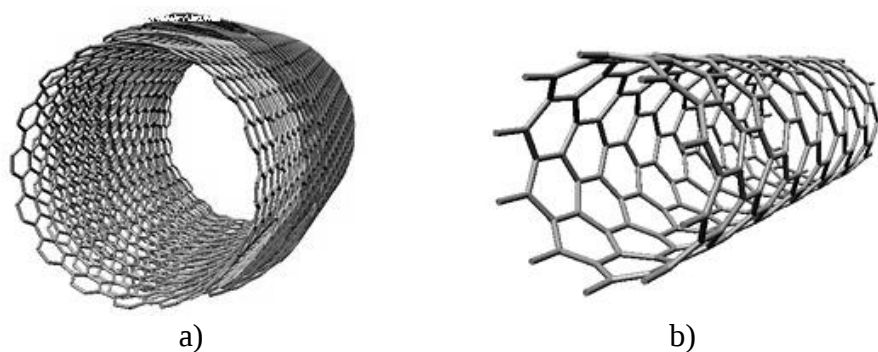


Figura 1.2. Clasificación de CNTs. **a)** MWCNT, **b)** SWCNT.

Existen diferentes arreglos en la estructura de los CNTs de acuerdo a su helicidad o “quiralidad”, los cuales les otorgan diversas propiedades electrónicas; estas estructuras son armchair, zigzag y quiral [14], ver Figura 1.3.

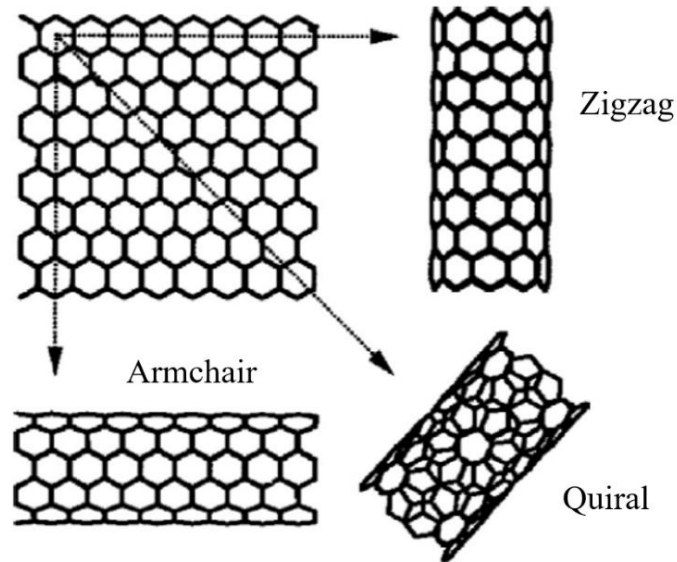


Figura 1.3. Diferentes estructuras en los CNTs ejemplificados al enrollar una hoja de grafeno en diferentes direcciones (representadas por las flechas) [14].

El diámetro típico de un SWCNT es de aproximadamente 1 nm, y dependiendo de su quiralidad, puede ser metálico, semimetálico o semiconductor. Por otra parte, los MWCNTs pueden tener diferentes quiralidades entre sus capas, lo que les confiere un carácter predominantemente metálico [15]. Muchos de los fenómenos únicos que presentan los MWCNTs son atribuidos a las interacciones que ocurren en su superficie. La conductividad eléctrica de los MWCNTs es atribuida principalmente al transporte de electrones en su capa externa [16,17]. Por otra parte, los defectos en los MWCNTs afectan significativamente las propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas [18,19]. En la Tabla 1.1 se muestran algunas propiedades importantes de los CNTs y del grafeno, obtenidas de referencias en el título de la tabla.

Tabla 1.1. Propiedades de los CNTs y del grafeno [2,20,29,21–28].

Propiedad	Grafeno	SWCNT	MWCNT
Modulo elástico (TPa)	0.80 - 1.20	0.64 - 1.47	0.78 – 1.78
Resistencia a la tensión (GPa)	120 – 140	150 - 180	11 - 150
Densidad (g/cm ³)	2	0.80 - 1.00	1.80 - 2.10
Conductividad eléctrica (S/m)	7200	10 ² - 10 ⁶	10 ³ - 10 ⁷
Conductividad térmica (kW/m·K)	4.40 – 5.78	1.75 – 5.80	> 0.30

1.1.2. Grafeno y hojas grafénicas multicapa

El grafeno es una forma bidimensional del carbono cuyos átomos forman una red hexagonal con enlaces sp^2 . Aunque es de esperar que el grafeno sea una lámina perfectamente plana, puede presentar algunos pliegues debido a fluctuaciones térmicas o defectos relacionados con la presencia de anillos de carbono pentagonales o hexagonales; conceptualmente, el grafeno se considera la unidad fundamental de muchas nanoestructuras de carbono, ya que en teoría puede envolverse hasta formar los fullerenos (considerados como de dimensión-0), enrollarse para formar CNTs (unidimensionales), o compactarse en la forma tridimensional del grafito, tal como se muestra en la Figura 1.4 [30]. Dado que el grafeno es difícil de obtener, mantener en equilibrio y procesar como tal, para cuestiones prácticas en el argot de los nanomateriales se suele referir al grafeno de acuerdo al número de capas que este presenta, es decir, grafeno (monocapa), hojas grafénicas de pocas capas (FLGS, hasta 5 capas) y grafeno multicapa (MLGS, hasta 10 capas) [31].

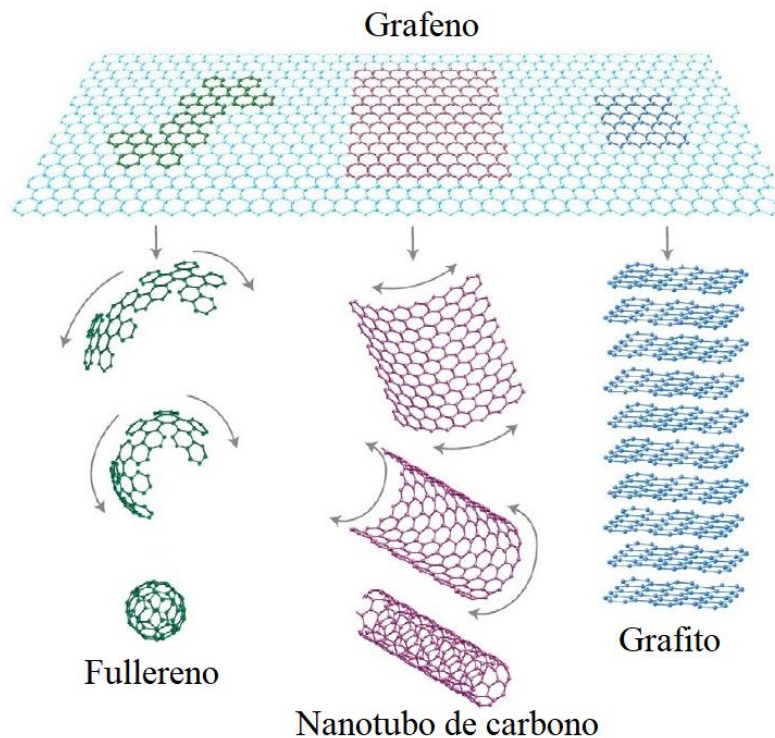


Figura 1.4. Conceptualización de formación de nanoestructuras de carbono a partir de grafeno [30].

En 2004, Geim y Novoselov [32,33] presentaron estudios de las propiedades de una hoja grafénica (grafeno) que aislaron a partir del grafito usando un método de exfoliación mecánico. Estos autores fueron galardonados con el Premio Nobel de Física en el 2010, por

sus estudios sobre el grafeno. En la actualidad, las técnicas para la producción de grafeno incluyen exfoliación mecánica de grafito [34], crecimiento epitaxial de una lámina de grafeno sobre un sustrato mediante deposición química de vapor (CVD) [35], síntesis solvotérmica y pirólisis [36], síntesis de química húmeda a partir de partículas de grafito [37], exfoliación en fase líquida [38], descomposición térmica de una oblea de carburo de silicio (SiC) en condiciones de ultra alto vacío [39] y oxidación de grafito [40].

Los átomos que forman el grafeno están unidos entre sí mediante enlaces covalentes con hibridación sp^2 , donde cada átomo contribuye con tres electrones a los orbitales sp^2 . El electrón de valencia restante está en un orbital atómico p_z perpendicular al plano de los orbitales sp^2 . El solapamiento de los orbitales p_z no hibridados da lugar a orbitales π en los que los electrones están deslocalizados al plano del grafeno. Estos electrones determinan en gran medida las excepcionales propiedades electrónicas del grafeno, entre ellas el hecho de ser un semiconductor de brecha de energía cero y su relativamente elevada conductividad eléctrica, debido a que la deslocalización electrónica produce una elevada movilidad de carga ($\sim 20 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) [41]. La calidad estructural del grafeno afecta su conductividad eléctrica, debido a que en general, las impurezas y defectos estructurales actúan como centros de dispersión que inhiben la movilidad de los portadores de carga. Similar a los CNTs (Figura 1.3), el grafeno puede clasificarse de acuerdo con su borde como zigzag o armchair. Los grafenos con borde zigzag muestran propiedades metálicas, mientras que los grafenos con borde armchair pueden tener naturaleza metálica o semiconductor [42]. En la Tabla 1.1 se presentan algunas propiedades típicas del grafeno.

1.2. Propiedades mecánicas, eléctricas y piezorresistivas de materiales compuestos poliméricos modificados con nanoestructuras de carbono

1.2.1. Elastómeros modificados con nanotubos de carbono

Las propiedades mecánicas de un nanocompuesto elastomérico modificado con CNTs dependen en gran medida de diversos parámetros, como lo son la concentración en peso (p/p) o en volumen (v/v) de los CNTs empleada, el método de fabricación, el tamaño y tipo de los CNTs, el estado de dispersión y distribución de los CNTs, así como las interacciones entre la matriz y los CNTs [25,43]. En los nanocompuestos CNT/elastómero se ha observado un aumento significativo de la rigidez en comparación con el elastómero puro [43–45]. Un ejemplo de esto es el trabajo realizado por Bhattacharyya y colaboradores [46], donde se

observó un incremento de ~ 10 veces la rigidez de nanocompuestos de caucho natural (NR) modificados con MWCNTs funcionalizados en concentración del 8.3% p/p, en comparación con el NR puro. A pesar de haberse encontrado mejoras en la rigidez de los elastómeros al modificarlos con CNTs, se ha observado que la deformación máxima de los nanocompuestos disminuye respecto a la del polímero puro con la inclusión de los CNTs [25,47,48]. Una propiedad que es de gran interés para el desarrollo de nuevos materiales inteligentes es el comportamiento piezorresistivo. Para estudiar la piezorresistividad es necesario trabajar por encima del umbral de percolación eléctrica. A partir de este punto se forman caminos conductores, que son esenciales para que el fenómeno piezorresistivo ocurra. Por esta razón, muchos investigadores reportan la percolación eléctrica al momento de estudiar la piezorresistividad de sus compuestos. Por ejemplo, Lozano-Pérez y colaboradores [47] midieron las propiedades piezorresistivas de compuestos de poliuretanos segmentados (SPU) con MWCNTs, con 15, 30 y 50% p/p de segmentos rígidos, a diferentes concentraciones de MWCNTs. Ellos encontraron percolación eléctrica al 2% p/p de MWCNTs y observaron que los nanocompuestos con 50% de segmentos rígidos presentaban una mayor conductividad eléctrica, muy similar a los nanocompuestos con 15% de segmentos rígidos, mientras que los nanocompuestos con 30% de segmentos rígidos presentaban la menor conductividad eléctrica. Otro trabajo similar es el de Bautista-Quijano y colaboradores [49,50], quienes caracterizaron las propiedades eléctricas y piezorresistivas de películas elastómeras fabricadas con un SPU comercial (Tecoflex SG-80A) y MWCNTs. Ellos midieron la conductividad eléctrica del material a diversas concentraciones (1 a 10% p/p), encontrando la percolación eléctrica a una concentración del $\sim 1\%$ p/p de MWCNTs. También observaron que el nanocompuesto con concentración del 3% p/p de MWCNTs era el que presentaba la mayor sensibilidad piezorresistiva. Otro parámetro que suele reportarse al estudiar la piezorresistividad es el llamado factor de galga (GF). Este parámetro es importante cuando se comparan sensores piezorresistivos, ya que representa la sensibilidad del nanocompuesto, es decir, que tanto cambia su resistencia eléctrica con la deformación. Por ejemplo, Costa y colaboradores [51], estudiaron las propiedades piezorresistivas a tensión uniaxial de nanocompuestos de copolímero de butadieno/estireno modificando con MWCNTs en concentraciones del 4% p/p. Ellos reportaron un GF de ~ 18 a un 20% de deformación en sus nanocompuestos. Uno de los factores que determina la concentración a la que tendrá lugar la

percolación eléctrica es la razón de aspecto (largo entre diámetro, L/D) de los MWCNTs. Se ha observado que mientras mayor sea esta razón de aspecto, mayores son las probabilidades de encontrar la percolación eléctrica a bajas concentración. Por ejemplo, Kim y colaboradores [52] reportaron el umbral de percolación eléctrica a bajas concentraciones (0.018% p/p) para nanocompuestos de un poliuretano termoplástico (TPU) comercial con MWCNTs. Esto también lo atribuyeron, en parte, a la buena dispersión que los MWCNTs tuvieron sobre la matriz. Otro investigadores como Koerner y colaboradores [53] estudiaron la conductividad eléctrica de un nanocompuesto a base de poliuretano (PU) con MWCNTs. Ellos reportaron percolación eléctrica a concentraciones del 1% p/p para los MWCNTs y midieron una conductividad máxima de 2×10^3 S/m cuando la concentración de MWCNTs fue del 15% p/p. En la Tabla 1.2 se muestra un breve resumen del umbral de percolación eléctrica y de la conductividad eléctrica de nanocompuestos fabricados con poliuretano y MWCNTs. Como dato adicional, se muestra la razón de aspecto de los MWCNTs, así como el método de dispersión de los MWCNTs sobre la matriz polimérica.

Tabla 1.2. Umbral de percolación eléctrica (Φ_c) y conductividad eléctrica (σ_e) de nanocompuestos fabricados con poliuretano y MWCNTs.

Matriz	Razón de aspecto de MWCNTs	Método de dispersión	Φ_c (% p/p)	σ_e (S/m)	Ref.
SPU	~88	Dispersión ultrasónica	2	3.12×10^{-2} a 4% p/p	[47]
SPU	~192	Dispersión ultrasónica y agitación mecánica	1	0.42 a 10% p/p	[49]
SPU (Tecoflex SG-80A)	~192	Dispersión ultrasónica y agitación mecánica	1	0.91 a 10% p/p	[49]
TPU	~1000	Dispersión ultrasónica, agitación mecánica y calandrado	0.018	8 a 8% p/p	[52]
PU	>100	Agitación mecánica	1	2×10^3 a 15% p/p	[53]

1.2.2. Elastómeros modificados con hojas grafénicas

Con el fin de hacer frente a la necesidad de nuevos materiales inteligentes, se han estudiado diversos materiales compuestos basados en hojas grafénicas (GS). Existen diversos estudios en la literatura sobre las propiedades mecánicas de los nanocompuestos a base de GS/elastómeros [54–56]. La gran mayoría de estos estudios muestran mejoras significativas en la rigidez de los nanocompuestos en comparación con el elastómero puro. Sin embargo, no es extraño encontrar una disminución del esfuerzo máximo y de la elongación máxima que sufre el material al momento de fractura; esto depende en gran medida del tipo de fabricación de las muestras, así como del procesamiento, dispersión, tamaño y características fisicoquímicas de las GSs. Por ejemplo, Song y colaboradores [56] observaron un incremento de alrededor del 32% en la rigidez y una disminución del 18% en el esfuerzo máximo de nanocompuestos de caucho estireno-butadieno (SBR) modificado con grafito exfoliado (plaquetas de grafito oxidado), en comparación con el polímero sin modificar. Otra propiedad importante que se ha logrado mejora con la incorporación de GSs es la conductividad eléctrica [54,55]. La dispersión de las GSs juega un papel importante en la conductividad eléctrica del nanocompuesto. La dispersión de un nanocompuesto polimérico conductor basado en GSs implica la formación de una red en la que las GSs estén cerca una de la otra para que pueda darse el contacto o permitir el efecto túnel y, de esta manera, se formen los caminos conductores. Una de las principales aplicaciones para la cual se estudian nanocompuestos elastoméricos basados en GSs, es el desarrollo de sensores flexibles. Esto debido a la gran utilidad que tienen en aplicaciones de diversas áreas como la medicina (implantes flexibles) o la robótica (piel electrónica o pantallas). En estudios recientes, Boland y colaboradores [57] desarrollaron sensores piezorresistivos basados en GS/NR y demostraron su utilidad como sensores de movimiento corporal. Ellos encontraron que la resistencia eléctrica de sus nanocompuestos era $< 100 \text{ k}\Omega$ y que su conductividad eléctrica era $\sim 0.1 \text{ S/m}$. También reportaron un factor de galga de 35. En otro estudio, Niu y colaboradores [58] fabricaron nanocompuestos de PDMS modificados con nanoplaquetas de grafeno (GNP) para usarlos como sensores piezorresistivos flexibles, usando concentraciones del 2, 3.5, 5 y 8% p/p. Ellos encontraron que los nanocompuestos de GNP/PDMS con 5% p/p de GNPs presentaron la mayor sensibilidad piezorresistiva, siendo esta de hasta $\sim 130\%$ al 20% de deformación. A este valor le siguieron los nanocompuestos con 8, 3.5 y 2% p/p

(en este orden descendente), con ~ 100 , ~ 90 y $\sim 60\%$ de sensibilidad al 20% de deformación, respectivamente. La disminución de la sensibilidad piezorresistiva de los nanocompuestos a medida que la concentración fue aumentada de 5 a 8% p/p, fue atribuida a la mayor densidad de caminos conductores redundantes que este posee, lo que implica que (después de cierto límite) al romperse no se afecte significativamente a la resistencia eléctrica del nanocompuesto.

1.2.3. Elastómeros modificados con híbridos de nanotubos de carbono y hojas grafénicas

Los materiales inteligentes fabricados con una matriz elastomérica modificados con nanoestructuras híbridas de carbono prometen un mejor desempeño y sensibilidad que los modificados con una única nanoestructura de carbono, siempre que su arquitectura pueda ser controlada. Por ejemplo, Aguilar-Bolados y colaboradores [59] investigaron el comportamiento mecánico, la conductividad eléctrica y la piezorresistividad de nanocompuestos de NR modificados con óxido de grafito reducido térmicamente (TRGO), MWCNTs y una combinación híbrida de ambos (TRGO+MWCNT). Ellos usaron una concentración del 4% p/p de las nanoestructuras. Para el caso de los nanocompuestos híbridos, usaron una concentración relativa del 50/50 de TRGOs y MWCNTs (2% p/p de TRGOs y 2% p/p de MWCNTs). Ellos observaron un comportamiento mecánico no lineal a tensión por parte de los nanocompuestos, donde la rigidez del NR aumentó con la presencia de las nanoestructuras. El nanocompuesto híbrido (TRGO+MWCNT/NR) presentó una mayor rigidez, seguido del nanocompuesto MWCNT/NR y finalmente el nanocompuesto TRGO/NR. También observaron que el nanocompuesto TRGO+MWCNT/NR obtuvo una conductividad eléctrica de alrededor de 13 órdenes de magnitud (~ 2.5 S/m) mayor que el polímero puro (10^{-14} S/m). Este incremento de conductividad eléctrica fue mucho mayor que el obtenido con solo TRGO, donde se observó un incremento de solo 7 órdenes de magnitud (4.9×10^{-2} S/m) con respecto al NR. Sin embargo, para el caso del nanocompuesto MWCNT/NR, se obtuvo una conductividad eléctrica similar a la del nanocompuesto híbrido. La mayor conductividad eléctrica exhibida por el nanocompuesto MWCNT/NR fue atribuida principalmente a la alta razón de aspecto y a la morfología de los MWCNTs, lo que favoreció la formación de una red de relleno altamente interconectada dentro de la matriz de NR. Para el caso del comportamiento piezorresistivo, ellos observaron que los nanocompuestos TRGO+MWCNT/NR y MWCNT/NR tuvieron un cambio de resistencia eléctrica

normalizado similar, de alrededor de 6 veces la resistencia inicial de los nanocompuestos a una deformación del 250%, mientras que para el nanocompuesto TRGO/NR el cambio de resistencia eléctrica fue de alrededor de 300 a la misma deformación. Este comportamiento fue atribuido a la mayor cantidad de caminos conductores que se rompen al deformarse el nanocompuesto, dado el mayor volumen excluido que presentan las TRGOs en comparación con los MWCNTs. En otro trabajo, Liu y colaboradores [60] estudiaron el posible efecto sinérgico entre GSs y MWCNTs con base en la teoría de volumen excluido. Ellos fabricaron nanocompuestos de MWCNT/TPU, GS/TPU y GS+MWCNT/TPU. Para este último nanocompuesto híbrido, la concentración de los MWCNTs se fijó a 0.255% v/v, mientras que la concentración de GSs se varió de 0 a 0.051% v/v. Ellos compararon la conductividad eléctrica de los nanocompuestos híbridos (GS+MWCNT/TPU) con los de un único tipo de nanoestructura (MWCNT/TPU y GS/TPU), encontrando mejoras en la conductividad eléctrica de los nanocompuestos híbridos de hasta 7 órdenes de magnitud. De igual manera, observaron que los nanocompuestos híbridos presentaban percolación eléctrica a menores concentración en comparación con los nanocompuestos de MWCNT/TPU y GS/TPU. Ellos argumentan que las GSs actúan como un "espaciador" que separa a los MWCNTs entrelazados; mientras tanto, los MWCNTs cierran la gran brecha entre las GSs que están dispersas por la matriz, favoreciendo la formación de caminos conductores más efectivos. Por lo tanto, la adición de una pequeña cantidad de hojas gráficas podría mejorar la conductividad de los nanocompuestos MWCNT/TPU y reducir el umbral de percolación eléctrica. En otros trabajos, Tarawneh y colaboradores [61] fabricaron nanocompuestos de caucho natural termoplástico (TPNR) con hojas gráficas oxidadas (GSO) y MWCNTs. Los nanocompuestos MWCNT/TPNR, GSO/TPNR y GSO+MWCNT/TPNR tuvieron concentraciones de 0.5% p/p de MWCNTs, 0.5% p/p de GSOs y 0.25% p/p de GSOs + 0.25% p/p de MWCNTs. Ellos observaron que los nanocompuestos híbridos de GSO+MWCNT/TPNR tenían una rigidez mayor que los nanocompuestos de GSO/TPNR, pero menor que los de MWCNT/TPNR. Por otro lado, la conductividad eléctrica de los nanocompuestos MWCNT/TPNR (3.39×10^{-11} S/m) fue mayor que la de los compuestos de GSO/TPNR (4.48×10^{-13} S/m) y GSO+MWCNT/TPNR (8.66×10^{-12} S/m), siendo este último mayor que el de GSO/TPNR. Este es un indicativo de que la combinación híbrida de GSs y MWCNTs puede mejorar la conductividad eléctrica de nanocompuestos basados solo en GSs,

pero no necesariamente la de los compuestos con MWCNTs. Una combinación híbrida de GSs y MWCNTs con igual concentraciones relativas (50/50) quizá no sea la mejor opción para mejorar la conductividad eléctrica de los nanocompuestos basados solo con MWCNTs, y la concentración relativa de ambas nanoestructuras de carbono puede tener un efecto dominante en su morfología y propiedades efectivas [60,62,63].

1.3. Materiales compuestos poliméricos con geometría cilíndrica hueca para el sensado de presión interna y deformación

En la actualidad se busca desarrollar sensores de presión y deformación flexibles que puedan ser usados en distintas aplicaciones como dispositivos o prótesis biomédicas, tuberías industriales, piel inteligente, robótica, etc. [3]. Para ello se requiere que dichos sensores tengan gran flexibilidad, alta sensibilidad y espesores más delgados, así como bajo consumo energético. Por ejemplo, Yao y colaboradores [4] fabricaron un sensor de presión piezorresistivo flexible para la detección de presión de fluidos en microtubos flexibles, cuyo elemento sensor es una película de PDMS biocompatible con una capa conductora de SWCNTs (ver Figura 1.5a). Ellos caracterizaron el sensor usando un sistema como el que se ilustra en la Figura 1.5b, donde se observa que el sensor fue adherido sobre un orificio en la superficie del microtubo flexible. Este grupo encontró que el sensor es capaz de medir la presión interna del microtubo incluso cuando este se encuentra flexionado, con una sensibilidad de $4.7 \times 10^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ para gases y $5.6 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1}$ para líquidos, con un bajo consumo energético ($< 180 \mu\text{W}$). En otro trabajo, Nakamura y colaboradores [64] fabricaron un sensor piezorresistivo compuesto por fibras de grafeno de tubo hueco (TGF) con recubrimiento de PDMS para aplicaciones de detección de deformación/flexión a escala de milímetros. Los denominados “TGFs” son películas de grafeno de pocas capas plegadas de forma continua sobre un tubo de PDMS. Los TGFs fueron sintetizados a través de películas de grafeno de pocas capas crecidas en alambre de níquel (Ni) por CVD. Ellos caracterizaron estos nanocompuestos a tensión, encontrando que el sensor de TGF tenía una mayor sensibilidad piezorresistiva que los nanocompuestos de MWCNT/PDMS al 15% p/p de MWCNTs. Se reportaron varios factores de galga, para sus nanocompuestos, ya que estos presentaron cambios piezorresistivos no lineales. Para el caso del sensor tubular de TGFs, reportaron un GF de 48.9 para deformaciones de entre 6 y 8%. Un ejemplo más del desarrollo de sensores flexibles tubulares para aplicaciones biomédicas es el realizado por Loew y

colaboradores [65]. En este trabajo, los autores fabricaron un sensor de presión no invasivo para la inyección de fluido, basado en un transductor de membrana de elastómero dieléctrico. Este elastómero dieléctrico es esencialmente un capacitor altamente deformable, que consiste en una membrana delgada de elastómero cubierta con electrodos compatibles. En este caso ellos estudiaron los cambios de capacitancia del sensor al deformarse y encontraron un comportamiento no lineal de los cambios capacitivos de los sensores en función de la presión. Estos cambios de capacitancia llegaron a ser de hasta ~ 110 para presiones de 62 bar (6200 kPa).

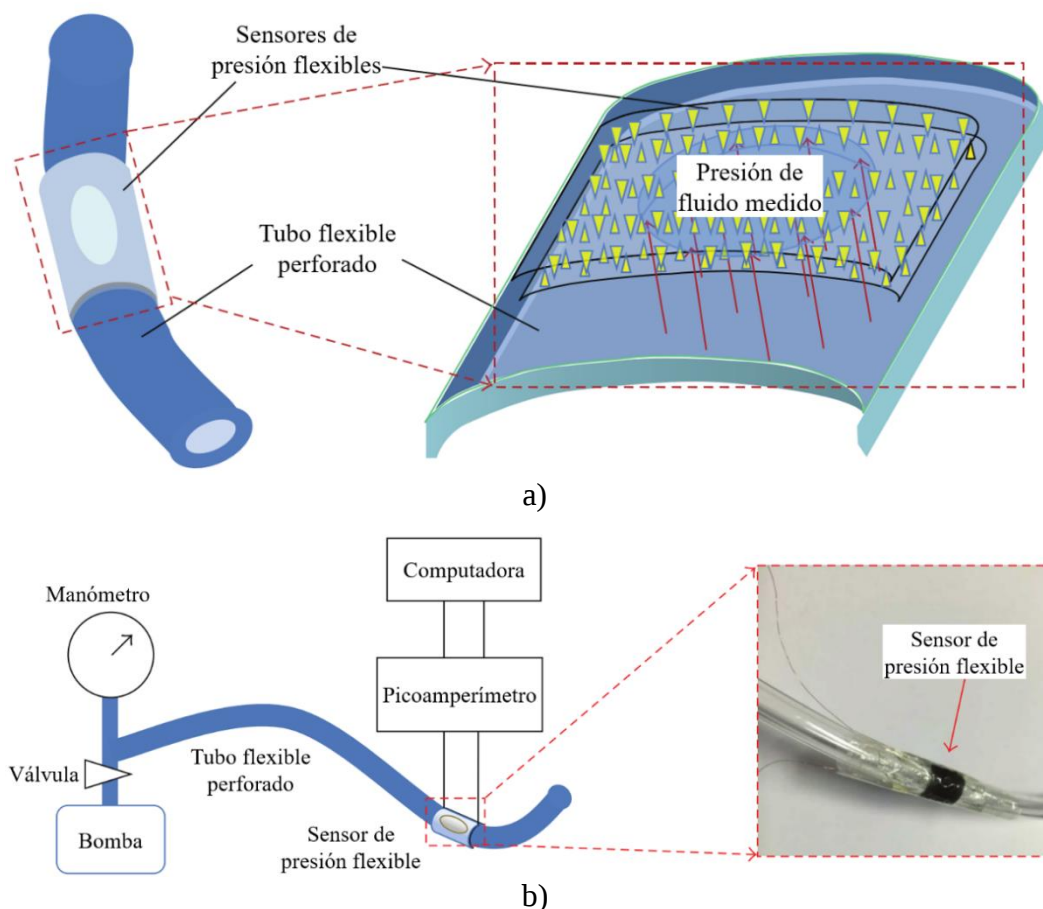


Figura 1.5. Medición de presión en tubos utilizando un sensor flexible. **a)** Esquema de medición, **b)** diagrama del sistema experimental de medición y fotografía del sensor de presión flexible adherido sobre el orificio del tubo flexible perforado [4].

1.4. El método de correlación digital de imágenes y su aplicación en la caracterización de materiales compuestos

En materiales blandos (como los elastómeros o los hidrogeles), una medición de la deformación sin contacto es preferible a usar métodos de contacto como las galgas

extensiométricas, ya que estas pueden conducir a resultados poco fiables. Al adherir sensores para la medición de deformación a películas delgadas flexibles, el peso del dispositivo, así como el refuerzo mecánico en el área de contacto o en la sujeción, pueden influir fuertemente en las mediciones realizadas [66]. Como una alternativa a los métodos de contacto, se han desarrollado métodos ópticos para medir la deformación de campo completo sin necesidad de tener contacto con la muestra, como lo es el método de correlación digital de imágenes (DIC, por sus siglas en inglés) [67,68]. Esta técnica permite, entre otras cosas, realizar mediciones de campo completo a materiales con heterogeneidad espacial, particularmente cuando la heterogeneidad espacial no se conoce a priori (por ejemplo, concentración de esfuerzos, propagación de grietas, etc.). También permite de manera más precisa obtener propiedades mecánicas del material como el módulo de elasticidad y la razón de Poisson, y validar modelos constitutivos.

El método de DIC consiste en la toma consecutiva de imágenes digitales del espécimen (probeta, muestra, pieza) durante el ensayo, desde su estado inicial (usado como referencia) hasta su estado final (deformado). Previo al ensayo, los especímenes son preparados para poder aplicar el método de DIC. Por lo general se aplica una base de pintura blanca sobre la superficie del espécimen y se genera un moteado aleatorio de color negro [67]. Para la medición de la deformación, la probeta se divide en subconjuntos virtuales denominados facetas; mediante la aplicación de algoritmos de correlación [68], se busca una faceta de la imagen de referencia en la imagen deformada y se determina el vector de desplazamientos en cada conjunto de facetas procesadas (ver Figura 1.6).

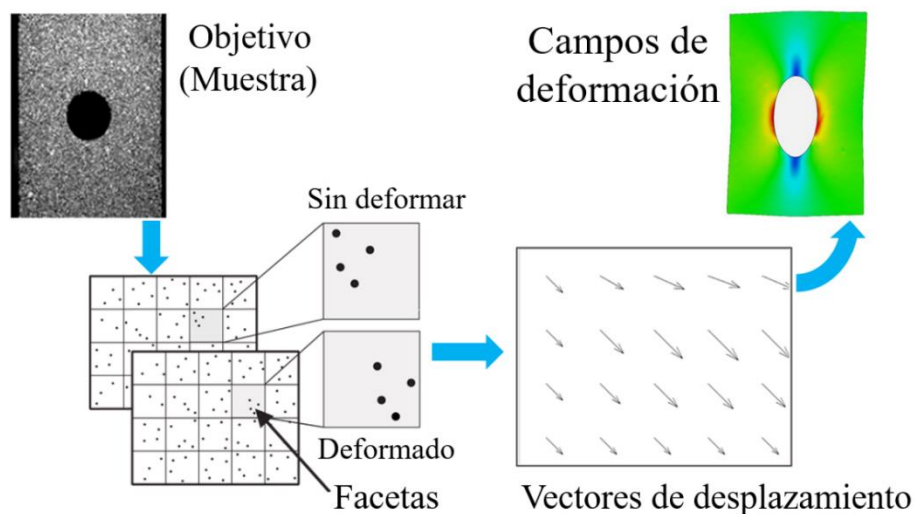


Figura 1.6. Esquema de medición de campos de deformación con el método de DIC.

Como argumentan Pan et al. [67], esta técnica presenta varias ventajas respecto a otros métodos ópticos interferométricos para la medición de desplazamientos y deformaciones; a saber, el montaje necesario es relativamente sencillo (una cámara digital y los elementos mecánicos para fijarla), la técnica no es invasiva, es versátil (pudiendo aplicarse a diferentes problemas), y puede presentar hasta 0.01 píxeles de precisión para la medida de desplazamientos y 0.01% para la medida de deformaciones. Igualmente, la técnica presenta algunas desventajas como es la dependencia a imágenes de alta calidad tomadas en los ensayos, no se puede medir la deformación donde la superficie presente rupturas ya que conllevan pérdida de información y se requiere de pericia del operador y un tiempo considerable de calibración del equipo.

Varios investigadores han utilizado y desarrollado el método de DIC, en particular cuando las técnicas de medición tradicionales encuentran dificultades, ya sea por las características de los ensayos o de los especímenes. Por ejemplo, Bahlouli et al. [69] usaron este método para caracterizar la respuesta mecánica a tensión de un poliuretano (Tecoflex SG-93A). Haj-Ali y colaboradores [70] caracterizaron aerogeles de sílice con DIC. Abshirini y colaboradores [71] investigaron el modo I de fractura de disco brasileño con polimetacrilato de metilo usando el método de DIC. Pritchard y colaboradores [66] usaron el método de DIC para medir la deformación y la razón de Poisson de nanocompuestos elastoméricos basados en polidimetilsiloxano (PDMS) con MWCNTs. Ellos demostraron que el método de DIC es una técnica confiable con la cual es posible medir las propiedades mecánicas de nanocompuestos elastoméricos con bastante precisión.

Capítulo 2. Materiales y métodos

2.1. Materiales

La fabricación de los especímenes (películas y tubos) de nanocompuestos se llevó a cabo usando un poliuretano alifático segmentado llamado Tecoflex SG-80A (TF) de Lubrizol (Wickliffe, Estados Unidos), cuya fórmula química se describe en la Figura 2.1. Como disolvente se usó cloroformo (CHCl_3) de Sigma-Aldrich (Darmstadt, Alemania).



Figura 2.1. Fórmula química del Tecoflex SG-80A [72].

Se usaron nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) comerciales, sintetizados por Cheap Tubes Inc. (Vermont, Estados Unidos), con pureza $> 95\%$, diámetro interno de entre 4 y 6 nm, diámetro externo de entre 20 y 40 nm (con diámetro promedio de $d_{CNT} = 29.1$ nm), distancia entre capas de ~ 0.34 nm y longitud de entre 1 y 6 μm (con longitud promedio de $L_{CNT} = 2.59$ μm) [73], por lo que tienen un número de capas grafénicas ligeramente mayor de 20. En la Tabla 2.1 se presenta un resumen de las características fisicoquímicas de los MWCNTs y las MLGSs. Los MWCNT presentan una razón Raman de intensidades de bandas D y G (I_D/I_G) de 0.71, la cual fue medida con láser verde a 532 nm (ver Apéndice A). De igual manera, los MWCNTs presentan una relación atómica carbono/oxígeno (C/O) de ~ 15.1 [73] que fue obtenida mediante espectroscopia de fotoelectrones (XPS, por sus siglas en inglés) y un área específica de ~ 110 m^2/g [73], obtenida mediante isothermas de adsorción usando el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Para el caso de las hojas grafénicas, también se usaron del tipo comercial, fabricadas por la misma compañía (Cheap Tubes Inc.). Las hojas grafénicas fueron producidas por exfoliación con plasma a partir de grafito natural en una atmosfera de argón para reducir su funcionalización. El número de capas grafénicas en las muestras como se reciben del proveedor varía entre 3 y 32 (ver Apéndice A), por lo que en lo sucesivo se denominarán como “hojas grafénicas multicapas” (MLGS), de acuerdo con las recomendaciones internacionales [31]. Estas tienen una razón Raman I_D/I_G de 0.25 (medida con láser verde a 532 nm), relación atómica C/O de ~ 17.2 (obtenida con XPS) y un área específica de ~ 183 m^2/g (obtenida mediante isothermas de

adsorción usando el modelo de BET). Las características fisicoquímicas de las nanoestructuras se discuten a mayor detalle en el Apéndice A.

Tabla 2.1. Características fisicoquímicas de los MWCNTs y las MLGSs.

Propiedad	MWCNT	MLGS
Longitud (μm)	1 – 6	-
Diámetro externo (nm)	20 – 40	-
Dimensiones laterales (μm)	-	1 – 2.5
Número de capas grafénicas	> 20	3 – 32
Relación atómica C/O (obtenido con XPS)	15.1	17.2
Razón Raman I_D/I_G	0.71 ± 0.05	0.25 ± 0.04
Área específica (m^2/g) (obtenido con BET)	110	183

2.2. Fabricación de películas y tubos de materiales compuestos

Los nanocompuestos híbridos se prepararon dispersando MWCNTs y MLGSs en TF. Se usó una concentración en peso (% p/p) fija de las nanoestructuras de carbono (Φ_T) del 5% p/p (ya sea de MWCNT, MLGS o combinadas), definida por,

$$\Phi_T = \frac{m_{MWCNT} + m_{MLGS}}{m_T} \quad (2.1)$$

donde m_{MWCNT} y m_{MLGS} son las masas de los MWCNTs y las MLGSs (respectivamente), y m_T es la masa total del compuesto (polímero, MWCNTs y MLGSs). Del mismo modo, para los materiales híbridos, para una Φ_T fija se definió una concentración relativa en peso (Φ_R) como,

$$\Phi_R = \frac{m_{MLGS}}{m_{MWCNT} + m_{MLGS}} \quad (2.2)$$

Además, también se prepararon nanocompuestos con solo MWCNTs con el fin de comparar sus propiedades eléctricas, mecánicas y piezorresistivas con los nanocompuestos híbridos. Se usaron concentraciones totales (Φ_T) de MWCNTs de 1.25% p/p, 2.5% p/p y 3.75% p/p para servir de contraparte o comparación con los nanocompuestos híbridos con 75% p/p, 50%

p/p y 25% p/p de concentración relativa de MLGS, respectivamente, ya que ambos poseen la misma cantidad de MWCNTs en peso.

En la Tabla 2.2 se presenta la nomenclatura usada para los nanocompuestos, así como las concentraciones de MWCNTs y MLGSs utilizadas para 2 g de nanocompuesto. Por simplicidad en las leyendas, se usará la etiqueta “GS” para referirse a los nanocompuestos híbridos, y la etiqueta “NT” para los nanocompuestos con solo MWCNTs. En la nomenclatura de la Tabla 2.2, los números que le siguen a las etiquetas de los nanocompuestos híbridos (GS#) indican la concentración relativa de GSs que contiene el nanocompuesto (en porcentaje); para el caso de los nanocompuestos con solo MWCNTs (NT#), los números indican a que nanocompuesto híbrido corresponden como contraparte. Por ejemplo, la etiqueta GS75 indica que es un nanocompuesto híbrido con un 75% de MLGSs y 25% MWCNTs de la concentración total (5% p/p), y la etiqueta NT75 indica que es un nanocompuesto con solo MWCNTs que tiene la concentración total equivalente a la concentración relativa de MWCNTs (1.25% p/p) en el nanocompuesto GS75.

Tabla 2.2. Nomenclatura y concentraciones de MWCNTs y MLGSs en los nanocompuestos. La cantidad total de cada nanocompuesto es 2 g.

Compuesto	m_{CNT} (mg)	m_{GS} (mg)	Φ_T (% p/p)	Φ_R (% p/p)	Descripción
TF	0	0	0	-	Tecoflex SG-80A.
GS100	0	100	5	100	Solo MLGSs.
GS75	25	75	5	75	Concentración híbrida con 75% de MLGSs y 25% de MWCNTs.
GS50	50	50	5	50	Concentración híbrida con 50% de MLGSs y 50% de MWCNTs.
GS25	75	25	5	25	Concentración híbrida con 25% de MLGSs y 75% de MWCNTs.
NT100	100	0	5	0	Solo MWCNTs.
NT25	75	0	3.75	0	Solo MWCNTs en la misma concentración que GS25.
NT50	50	0	2.5	0	Solo MWCNTs en la misma concentración que GS50.
NT75	25	0	1.25	0	Solo MWCNTs en la misma concentración que GS75.

Para fabricar los materiales compuestos (Figura 2.2), la mezcla de MWCNTs y MLGSs se dispersó en 15 ml de CHCl_3 con punta ultrasónica a 225 W y 20 kHz por 1 min, y posteriormente con baño ultrasónico a 110 W y 40 kHz por 2 h. En paralelo, se disolvió TF en 15 ml de cloroformo dejándolo en agitación a 125 rpm por 2 h. Seguidamente, la mezcla de MWCNT+ MLGS/ CHCl_3 se vertió en la disolución de TF/ CHCl_3 y se dejó en agitación a 700 rpm por 2 h. Después, la solución de MWCNT+MLGS/TF/ CHCl_3 se dispersó en un baño ultrasónico a 110 W y 40 kHz por 5 min y se dejó en agitación por 15 min a 700 rpm. Finalmente, la solución de MWCNT+MLGS/TF/ CHCl_3 se depositó en un molde rectangular de vidrio, cubriéndose con un embudo para permitir la evaporación lenta y homogénea del disolvente, dejándolo secar por 24 h. Todo el proceso de fabricación fue realizado a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$). Del molde de vidrio se obtuvieron películas de materiales compuestos y TF solo con dimensiones de $110 \times 110 \text{ mm}^2$ y espesor de $\sim 120 \mu\text{m}$. Finalmente, las películas fueron secadas gradualmente en un horno de convección. Para ello se calentó de temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) a 60°C en 4 h y se mantuvo en 60°C por 20 h; posteriormente se calentó de 60°C a 80°C en 4 h y se mantuvo en 80°C por otras 20 h, para después ser retiradas del horno.

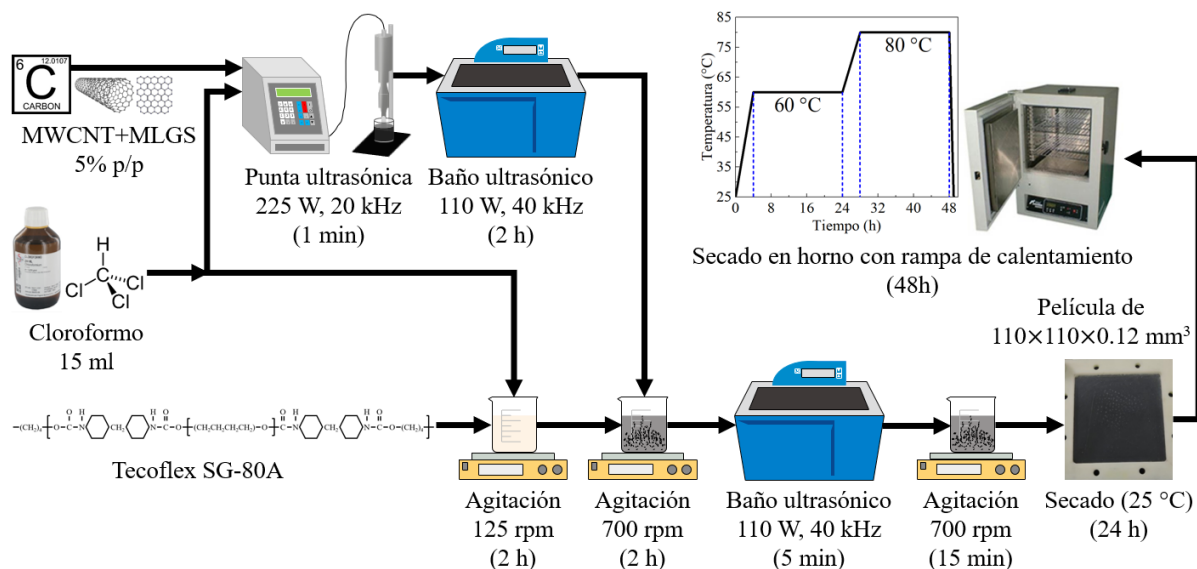


Figura 2.2. Proceso de fabricación de películas del material compuesto.

2.3. Microscopia óptica y electrónica de barrido de los materiales compuestos

La microscopia óptica se llevó a cabo con un microscopio óptico DM LM de Leica Microsystems (Wetzlar, Alemania) usando luz transmitida para obtener la imagen. Las

muestras se tomaron a partir de una gota del compuesto antes de ser vertido en el molde durante el proceso de fabricación de los nanocompuestos (ver sección 2.2), depositando la gota del compuesto entre dos portaobjetos.

La microscopia electrónica de barrido (SEM) se llevó a cabo usando un microscopio JSM-6360-LV de JEOL (Tokio, Japón). Se estudio la superficie de las películas de los nanocompuestos híbridos (ver sección 2.2) a partir de muestras cuadradas con ~3 mm de lado cortadas a partir de dichas películas. Las muestras se colocaron en el microscopio sin ser acondicionadas, es decir, sin realizar el típico metalizado de oro, y se observaron bajo presión de vacío, con voltaje de aceleración de 20 kV y distancia de trabajo de entre 10 y 12 mm.

2.4. Medición de propiedades eléctricas de películas de materiales compuestos

2.4.1. Medición de conductividad eléctrica en corriente directa

La conductividad eléctrica de los nanocompuestos se obtuvo a partir de probetas cortadas de las películas (ver sección 2.2), con las dimensiones que se muestran en la Figura 2.3a. Se colocaron electrodos en los extremos de las probetas usando pintura conductora de “Bare Conductive” (Londres, Inglaterra). Se midió la resistencia eléctrica de las muestras (R_0) en corriente directa (DC) con un medidor de alta impedancia 6517B de Keithley Instruments (Cleveland, Estados Unidos). La conductividad eléctrica del material a DC (σ_e) se obtuvo mediante la fórmula,

$$\sigma_e = \frac{L_e}{R_0 A} \quad (2.3)$$

donde L_e es la distancia entre los electrodos ($L_e = 10$ mm), y A es el área transversal de la muestra. Para el caso de los especímenes más aislantes como lo son el polímero puro (TF) y los nanocompuestos NT75, GS75 y GS100, se usó un aditamento especial (guarda) del equipo para medir alta impedancia modelo 8009 de Keithley Instruments. Las muestras fueron cortadas en forma circular con diámetro de 90 mm (ver Figura 2.3b). Para calcular σ_e se usó el área de los electrodos del aditamento cuyo diámetro es de 50.8 mm, y L_e tomo el valor del espesor de las películas (~0.12 mm). Se midieron 40 muestras de cada una de las configuraciones de los nanocompuestos; las muestras se obtuvieron a partir de 4 películas de nanocompuestos por configuración (10 muestras por película). Se reporta el promedio de la conductividad eléctrica del nanocompuesto y una desviación estándar. La conductividad eléctrica de los nanocompuestos a otras concentraciones es mostrada en el Apéndice B, y el

efecto de los materiales usados en los electrodos en la medida de la conductividad es presentada y discutida en el Apéndice C.

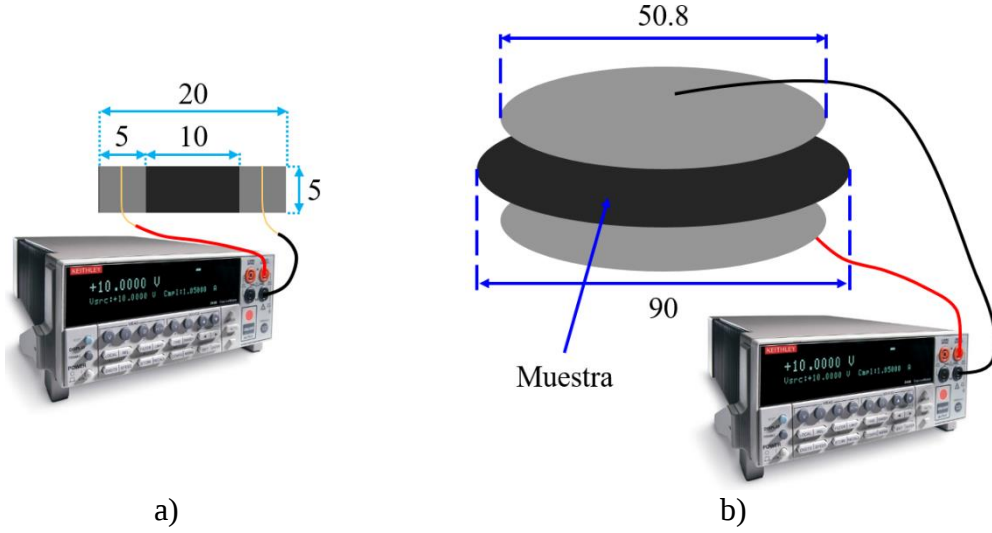


Figura 2.3. Esquema de medición de la resistencia eléctrica. **a)** Probeta de muestras conductoras, **b)** probeta de muestras aislantes. Dimensiones en mm.

Los resultados fueron comparados con los modelos de regla de mezclas en serie (Voigt) y en paralelo (Reuss) [74] a fin de obtener los límites superior e inferior (respectivamente) de la conductividad eléctrica de los nanocompuestos híbridos, dadas las características idealizadas de los modelos. Estos modelos utilizan las propiedades intrínsecas de las nanoestructuras y del polímero para calcular la conductividad eléctrica del compuesto (σ_e). Así, los modelos de regla de mezclas en serie (RDM-S) y en paralelo (RDM-P) utilizados son, respectivamente,

$$\sigma_e = \sigma_{eMWCNT}(1 - \phi_{VR})\phi_{VT} + \sigma_{eMLGS}\phi_{VR}\phi_{VT} + \sigma_{eTF}(1 - \phi_{VT}) \quad (2.4a)$$

$$\sigma_e = \left(\frac{(1 - \phi_{VR})\phi_{VT}}{\sigma_{eMWCNT}} + \frac{\phi_{VR}\phi_{VT}}{\sigma_{eMLGS}} + \frac{(1 - \phi_{VT})}{\sigma_{eTF}} \right)^{-1} \quad (2.4b)$$

donde σ_{eMWCNT} , σ_{eMLGS} y σ_{eTF} son las conductividades eléctricas de los MWCNTs (1000 S/m [23]), de las MLGSs (7200 S/m [24]) y del TF (3.16×10^{-13} S/m, ver resultados en sección 3.2.1), respectivamente. ϕ_{VT} es la concentración en volumen (v/v) total y ϕ_{VR} la concentración en volumen relativa de MLGSs, es decir,

$$\phi_{VT} = \frac{V_{MWCNT} + V_{MLGS}}{V_{MWCNT} + V_{MLGS} + V_{TF}} \quad (2.5a)$$

$$\phi_{V_R} = \frac{V_{MLGS}}{V_{MWCNT} + V_{MLGS}} \quad (2.5b)$$

Las fracciones volumétricas fueron obtenidas por medio de las correspondientes densidades de los materiales involucrados, esto es, $V_{MWCNT} = m_{MWCNT}/\rho_{MWCNT}$, $V_{MLGS} = m_{MLGS}/\rho_{MLGS}$ y $V_{TF} = m_{TF}/\rho_{TF}$, siendo ρ_{MWCNT} , ρ_{MLGS} y ρ_{TF} las densidades de los MWCNTs (2.1×10^6 g/m³ [75]), de las MLGSs (2.2×10^6 g/m³ [75]) y del TF (1.04×10^6 g/m³), respectivamente. Adicionalmente, se propuso un modelo de ajuste semi-empírico que fue basado en los modelos de regla de mezclas. Este modelo usa los datos experimentales de los nanocompuestos a concentraciones extremas de 0% y de 100% de MLGSs (NT100 y GS100) para estimar la conductividad eléctrica de los nanocompuestos híbridos, como una interpretación en serie o paralelo. De esta manera, los modelos semi-empíricos propuestos para nanocompuestos híbridos en serie (MNC-S) y en paralelo (MNC-P) están dados respectivamente por,

$$\sigma_e = \sigma_{e_{NT100}}(1 - \phi_{V_R}) + \sigma_{e_{GS100}}\phi_{V_R} \quad (2.6a)$$

$$\sigma_e = \left(\frac{(1 - \phi_{V_R})}{\sigma_{e_{NT100}}} + \frac{\phi_{V_R}}{\sigma_{e_{GS100}}} \right)^{-1} \quad (2.6b)$$

donde $\sigma_{e_{NT100}}$ y $\sigma_{e_{GS100}}$ son las conductividades eléctricas de los nanocompuestos NT100 y GS100, respectivamente. De igual manera, se ajustó el comportamiento del logaritmo de la conductividad eléctrica de los nanocompuestos ($\log[\sigma_e]$) en función de la concentración relativa de MLGSs (ϕ_R), dando como resultado un ajuste de tipo sigmoideal dado por la función de Boltzmann [76,77],

$$\sigma_e = A_2 + \frac{A_1 + A_2}{1 + e^{(\phi_R + B_1)/B_2}} \quad (2.7)$$

donde A_1 , A_2 , B_1 y B_2 son los parámetros de ajuste. El modelo de Boltzmann es utilizado en otras disciplinas para describir fenómenos de transiciones dinámicas desde un estado transitorio hasta otro más estable a otro. Por ejemplo, en algunos crecimientos bacterianos, los alimentos permiten una reproducción exponencial (transición); cuando la comida es suficiente para alimentar solo a un cierto número de individuos, finalmente se llega a un valor estable de población. En nuestro caso, A_1 y A_2 representan los valores de equilibrio de la variable dependiente (en este caso ϕ_R), antes (A_1) y después (A_2) de la transición (percolación), B_1 es un punto de inflexión y B_2 es un coeficiente que describe el

comportamiento de la pendiente del proceso durante la transición e identifica la continuidad o discontinuidad del proceso [76].

Para explicar los resultados de conductividad eléctrica de los nanocompuestos, se usó la teoría del volumen excluido. La teoría del volumen excluido considera que el parámetro más relevante en la formación de redes percolativas eléctricas al azar no es el volumen real del relleno sólido, sino el volumen alrededor de dicho relleno en el que el centro de otro objeto de forma similar no puede penetrar, es decir, su volumen excluido. De acuerdo con esta teoría, un MWCNT se puede representar como una geometría de cilindro sólido, mientras que una MLGS se representa como un disco (considerando a las MLGSs como muy delgadas). Así, el volumen excluido de los MWCNTs ($V_{EXC_{CNT}}$) y de las MLGSs ($V_{EXC_{GS}}$) individualmente puede estimarse con [59,78–80],

$$V_{EXC_{CNT}} = \left(\frac{\pi}{2}\right) L_{CNT}^2 d_{CNT} + 2\pi L_{CNT} d_{CNT}^2 + \left(\frac{4}{3}\right) \pi d_{CNT}^3 \quad (2.8a)$$

$$V_{EXC_{GS}} = \pi^2 r_{GS}^3 \quad (2.8b)$$

donde L_{CNT} y d_{CNT} son la longitud y diámetro del MWCNT (respectivamente), y r_{GS} es el radio de la MLGS.

2.4.2. Caracterización dieléctrica de banda ancha

La impedancia eléctrica (Z) es una medida de oposición que presenta un material o circuito al paso de una corriente eléctrica alternante. La impedancia es una extensión del concepto de resistencia eléctrica (R) a los circuitos con corriente alterna (AC), ya que, a diferencia de la resistencia que solo posee magnitud, la impedancia posee magnitud y fase; cuando un circuito es alimentado con corriente directa (DC), su impedancia es igual a la resistencia, lo que puede ser interpretado como la impedancia con fase cero. La impedancia se representa comúnmente en el plano complejo (ver Figura 2.4), donde la componente del eje real ($\mathbb{R}$) representa a la resistencia eléctrica R (oposición al paso de la corriente eléctrica en fase con el voltaje) y la componente del eje imaginario ($\mathbb{I}$) representa a la reactancia X . La reactancia puede definirse como la oposición al paso de la corriente alterna que presentan los inductores y condensadores, y que ocasiona un retraso o adelanto entre la señal de corriente y la de voltaje.

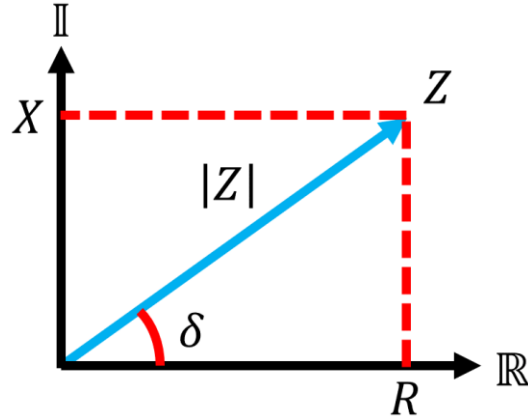


Figura 2.4. Representación de la impedancia eléctrica (Z) en el plano complejo.

El ángulo que se forma entre la impedancia y el eje real se conoce como ángulo de fase (δ) y representa el desfase entre la señal de corriente eléctrica (I) y la señal de voltaje (V) debido a los efectos de la reactancia. La forma rectangular de representar matemáticamente a la impedancia en el plano complejo es,

$$\mathbf{Z} = Z' + iZ'' \quad (2.9)$$

donde $Z' = R$, $Z'' = X$, $i = \sqrt{-1}$ y donde el formato en negrita indica que es un número complejo. Dado que la impedancia es una generalización de la resistencia, esta también cumple con la ley de Ohm en su forma compleja [81,82],

$$\mathbf{Z} = \frac{\mathbf{V}}{\mathbf{I}} \quad (2.10)$$

donde la corriente $\mathbf{I}$ y el voltaje $\mathbf{V}$ están expresados como números complejos, es decir, $\mathbf{I} = I' + iI''$ y $\mathbf{V} = V' + iV''$. Otra manera de representar a la impedancia compleja es en su forma polar,

$$\mathbf{Z} = |Z|e^{i\delta} \quad (2.11)$$

donde $|Z|$ y δ están dados por,

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (2.12a)$$

$$\delta = \text{Tan}^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (2.12b)$$

En la práctica no es posible medir directamente la impedancia (como variable compleja) de un material, por lo que se tiene que hacer indirectamente, aplicando la ley de Ohm, Ec. (2.10). Para ello se aplica un voltaje sinusoidal $V(t)$ con voltaje pico V_m y frecuencia f al material y se mide la corriente $I(t)$ con corriente pico I_m que se genera sobre el material, así como el

desfase (ángulo de fase, δ) de señal de $I(t)$ respecto a la de $V(t)$, tal como se muestra en la Figura 2.5. Este desfase de la señal de corriente respecto la señal de voltaje puede ser de retraso ($-90^\circ < \delta < 0^\circ$) o de adelanto ($0^\circ < \delta < 90^\circ$). Si δ es de retraso, la reactancia será de tipo capacitiva; por el contrario, si δ es de adelanto, la reactancia será de tipo inductiva. De esta manera, las señales de voltaje y corriente están dadas por [81,82],

$$V(t) = V_m \sin(\omega t) \quad (2.13a)$$

$$I(t) = I_m \sin(\omega t + \delta) \quad (2.13b)$$

donde $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular y t es el tiempo. Aplicando la Ec. (2.10) en tiempos de período completo ($\omega t = n\pi$, con n siendo par), es posible obtener el módulo de la impedancia $|Z|$ como,

$$|Z| = \frac{V_m}{I_m} \quad (2.14)$$

Conociendo $|Z|$ y δ es posible calcular los componentes de la impedancia (resistencia y reactancia, ver Figura 2.4).

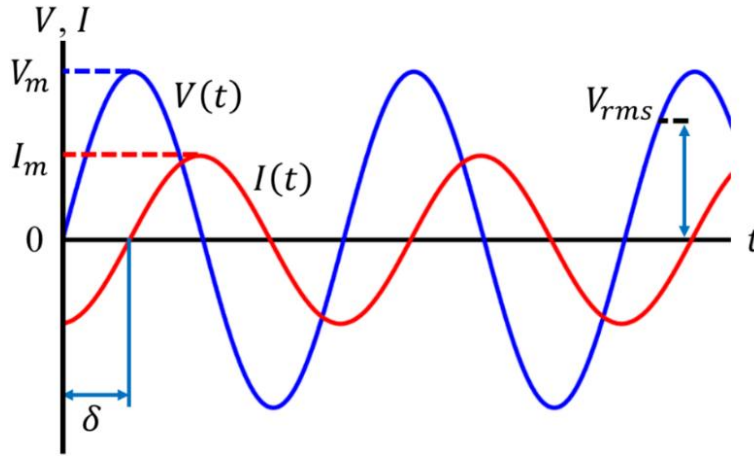


Figura 2.5. Señal eléctrica AC de voltaje $V(t)$ y corriente $I(t)$ desfasadas un ángulo δ .

La medición de la impedancia eléctrica está influenciada por la frecuencia a la que se mide y por la permitividad compleja del material (ϵ_e). Si expresamos la impedancia de un material como una conexión en serie de una resistencia y un capacitor (asumiendo que no hay inductancia), entonces la relación entre la impedancia y la permitividad está dada por [83],

$$\epsilon_e = -\frac{i}{\omega C_c Z} \quad (2.15)$$

donde $C_c = \varepsilon_{e_0} A_e / l_e$ es la capacitancia de la celda de medición vacía con área de electrodos A_e y separación de electrodos l_e (capacitor de placas paralelas), y ε_{e_0} es la permitividad dieléctrica del del vacío ($\varepsilon_{e_0} = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m). La permitividad compleja puede expresarse como [83],

$$\boldsymbol{\varepsilon}_e = \varepsilon_e' - i\varepsilon_e'' \quad (2.16)$$

donde ε_e' es la permitividad dieléctrica (parte real) relativa al vacío y ε_e'' es la permitividad dieléctrica imaginaria (atribuida a las pérdidas); el signo negativo de la Ec. (2.16) se ha definido por conveniencia en el tratamiento matemático. La permitividad eléctrica ($\boldsymbol{\varepsilon}_e$), también llamada constante dieléctrica, es una propiedad que está determinada por la tendencia de un material a polarizarse ante la aplicación de un campo eléctrico y de esa forma anular parcialmente el campo interno del material. La razón $\varepsilon_e' / \varepsilon_e''$, también conocida como tangente de pérdidas, expresa directamente la razón entre la corriente de conducción respecto a la corriente de desplazamiento en el material dieléctrico, es decir [83],

$$\frac{\varepsilon_e''}{\varepsilon_e'} = \frac{\sigma_e'}{\omega \varepsilon_{e_0} \varepsilon_e'} \quad (2.17)$$

donde σ_e' es la parte real de la conductividad eléctrica compleja ($\boldsymbol{\sigma}_e$). En términos de variable compleja, la $\boldsymbol{\sigma}_e$ puede expresarse a partir de la Ec. (2.17) como [83],

$$\boldsymbol{\sigma}_e = i\omega \varepsilon_{e_0} (\boldsymbol{\varepsilon}_e - 1) \quad (2.18)$$

donde $\boldsymbol{\sigma}_e = \sigma_e' + i\sigma_e''$.

En nuestro caso, las propiedades eléctricas en corriente alternan (AC) de los nanocompuestos se obtuvieron mediante el análisis del desfase de las señales de voltaje y de corriente de las muestras en un intervalo de frecuencia de 10^{-1} a 10^7 Hz a una fuerza electromotriz de 1 V, tal como se esquematiza en la Figura 2.6. Para ello se utilizó un analizador de impedancia espectroscópica de banda ancha modelo Alpha-A de Novocontrol Technologies (Montabaur, Alemania). Las películas de nanocompuestos (~ 120 μm de espesor) se cortaron en probetas circulares de 35 mm de diámetro y se cubrió con oro ambas caras de las muestras (ver Figura 2.6), formando un círculo de 25 mm de diámetro. El oro se depositó durante 500 s a una razón de ~ 0.1 nm/s mediante el método de pulverización catódica (“sputtering”). Todas las muestras de este análisis se ensayaron a temperatura ambiente (~ 25 °C).

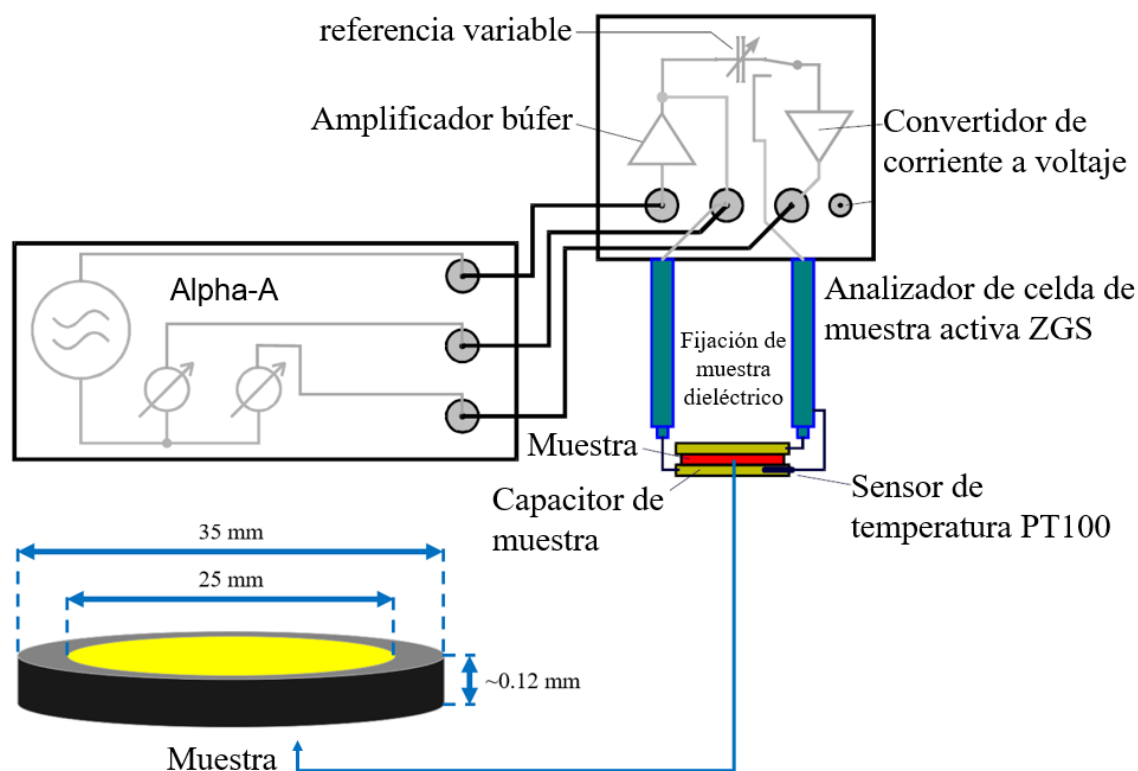


Figura 2.6. Sistema experimental utilizado para la medición de las propiedades dieléctricas de los nanocompuestos por impedancia espectral (AC).

2.5. Ensayo piezorresistivo a tensión uniaxial de películas de materiales compuestos

El ensayo piezorresistivo a tensión uniaxial se llevó a cabo usando una máquina universal (MU) modelo AGS-X de Shimadzu (Kioto, Japón) utilizando una celda de carga de 1 kN y una velocidad de desplazamiento de cabezal de 50 mm/min. Se usaron especímenes basados en una versión escalada 3:1 de la probeta tipo III de la norma ASTM D638-10 [84] (ver Figura 2.7a), las cual se cortaron a partir de las películas de nanocompuestos (ver sección 2.2). A estas probetas se le colocaron alambres de cobre calibre 40 de tal manera que rodearon ambos lados de la probeta; estos alambres fueron cementados con pintura conductora de “Bare Conductive”, formando electrodos de ~5 mm, separados a una distancia de 10 mm, como se muestra en la Figura 2.7b, donde también se ilustra la dirección de la carga (F). La resistencia eléctrica de los especímenes fue medida con un electrómetro de alta impedancia 6517B de Keithley Instruments. Dado que el TF y los nanocompuestos NT75, GS75 y GS100 tienen una baja conductividad eléctrica, estos se caracterizaron únicamente mecánicamente, sin medir piezorresistividad; se caracterizó la piezorresistividad de los demás nanocompuestos (NT25, NT50, NT100, GS25 y GS50). Se ensayaron 20 muestras de cada

configuración, las cuales fueron cortadas de 4 películas de nanocompuestos (5 muestras por cada película). Los resultados (módulo elástico, esfuerzo máximo, deformación máxima y factor de galga) son presentados promediados usando la desviación estándar como medida de dispersión. La deformación de los especímenes a tensión se midió por dos métodos, para después ser comparados. En el primer método (el más común), la deformación del espécimen se midió con el desplazamiento del cabezal de la MU y en el segundo se usó el método de DIC.

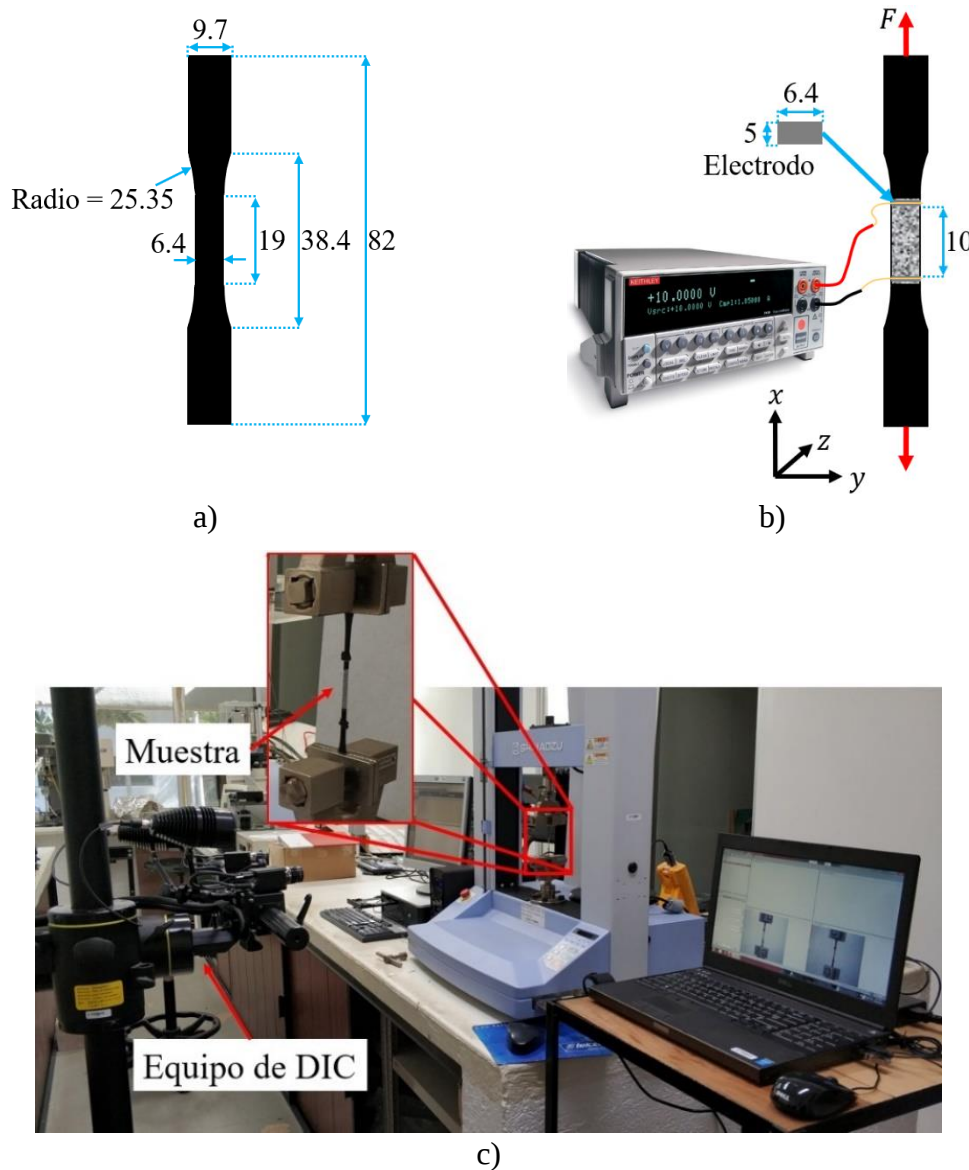


Figura 2.7. Esquema de medición del ensayo piezorresistivo a tensión uniaxial de las películas de los nanocompuestos. **a)** Dimensiones de la probeta, **b)** medición de resistencia eléctrica simultánea con la carga (F), **c)** fotografía del sistema experimental. Dimensiones en mm.

El método de DIC permite medir la deformación tridimensional de los especímenes durante el ensayo, esto lo hace con la ayuda de dos cámaras (ver sección 1.4). Para medir por DIC se pintó un patrón de puntos blancos y negros aleatorios en una de las caras de la probeta como se observa en la Figura 2.7b. Se usó un equipo de DIC modelo ARAMIS 5M de GOM (Brunswick, Alemania) para medir el campo de deformación del espécimen durante el ensayo. La deformación se midió con cámaras de 2448×2050 píxeles (5 Mpx) con lentes Schneider de 35mm, usando un campo de visión de 150×130 mm. La distancia de la cámara se eligió de 70 cm para maximizar el tamaño de la muestra en el campo de visión del equipo de DIC. El sistema experimental del ensayo piezorresistivo a tensión uniaxial se muestra en la Figura 2.7c. Dado que el método de DIC proporciona los campos completos de deformación de los especímenes en una sección predeterminada (ver Figura 2.8), se realizó un análisis para convertir los valores del campo en valores puntuales de la deformación en dirección de la carga (ϵ_x) y la deformación transversal (ϵ_y) de los especímenes y de esta forma obtener sus propiedades mecánicas a tensión uniaxial (módulos de rigidez y razón de Poisson). El análisis de punto a punto consistió en marcar dos pares de puntos sobre los ejes centrales de la probeta (puntos rojos en la Figura 2.8), un par sobre el eje horizontal y el otro par sobre el eje vertical, separados para una distancia de 3 mm. De esta manera, se obtiene la distancia entre los puntos en cada momento de la medición, con lo que se obtiene la deformación de la probeta, tal como se obtendría de una galga extensiométrica (hipotética) de 3 mm de largo. Es importante señalar que los valores obtenidos de este modo representan un promedio u homogeneización de los valores medidos a lo largo de esa línea. La sección (máscara) usada para medir la deformación de los especímenes ensayados a tensión uniaxial se muestra en la Figura 2.8a. Se observa que la máscara de DIC abarca casi todo el ancho de la probeta (~ 6 mm) y tiene un largo de ~ 30 mm. Para el caso de los especímenes usados en el ensayo piezorresistivo a tensión uniaxial, se usó una máscara de DIC con largo de ~ 10 mm que nuevamente ocupa casi todo el ancho de la probeta (~ 6 mm), tal como se muestra en la Figura 2.8b. La deformación de los nanocompuestos y del polímero obtenida con DIC solo se midió hasta $\epsilon_x = 150\%$ debido a limitaciones instrumentales, ya que para mayores deformaciones las deformaciones de los especímenes exceden el cuadro de visión de la cámara.

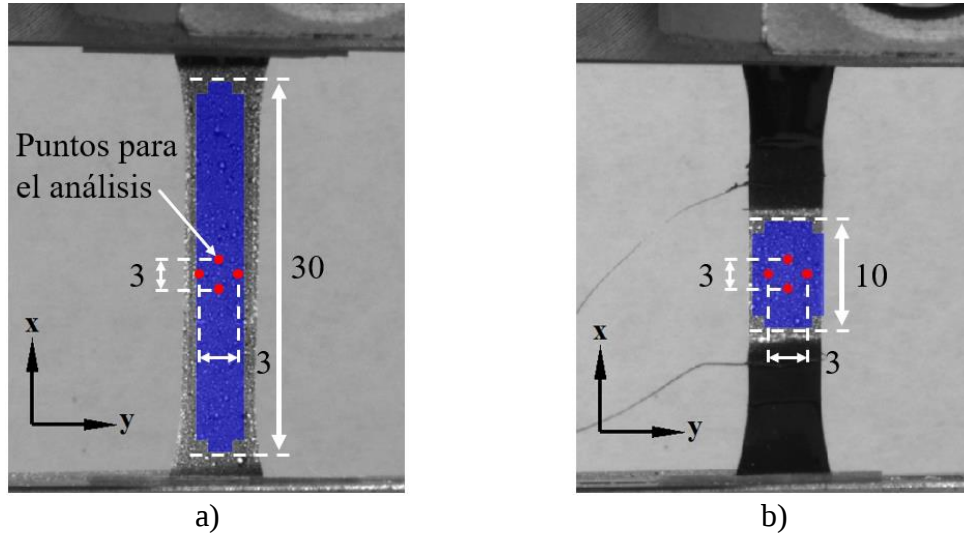


Figura 2.8. Máscara de DIC seleccionada en los especímenes para el ensayo piezorresistivo a tensión uniaxial. **a)** Probetas sin electrodos, **b)** probetas con electrodos. Dimensiones en mm.

Dado que las curvas de respuesta fueron no lineales, y con el objeto de una mejor cuantificación de la rigidez de los materiales, las curvas se dividieron en tres secciones conteniendo zonas aproximadamente lineales usando al esfuerzo (σ_x) como parámetro divisor; la primera sección (I) se encuentra entre 0 y 1.5 MPa (aproximadamente $0 < \epsilon_x < 30\%$), la segunda sección (II) se encuentra entre 3 y 5 MPa (aproximadamente $90 < \epsilon_x < 230\%$) y la tercera sección (III) en esfuerzos de 10 a 20 MPa (aproximadamente $300 < \epsilon_x < 510\%$). En estas secciones (I, II, III) se midieron los módulos de rigidez (E_n , $n = I, II, III$) correspondientes a cada sección. El módulo E_I se obtuvo a partir de la regresión lineal (pendiente), forzando la intersección al origen. Para el caso de los módulos E_{II} y E_{III} , la pendiente se calculó con la intersección libre (diferente del origen). La selección de los módulos basados en intervalos de esfuerzo y no en intervalos de deformación (como es quizá más común) se discute en la sección 3.3.2. Para obtener la razón de Poisson, se usó a la deformación en dirección de la carga (ϵ_x) como intervalo, el cual fue de 0 a 35%. El factor de galga (GF) de los nanocompuestos se obtuvo en dos intervalos de esfuerzo, a fin de tener un mejor medio de comparación de la sensibilidad piezorresistivas de dichos nanocompuestos. Los intervalos se tomaron con base a niveles de esfuerzo que fueron correlacionados con la deformación. De esta manera, el primer intervalo (I) para la cuantificación de GF fue de 0 a 0.5 MPa (ϵ_x entre 0 y $\sim 10\%$), y el segundo intervalo (II) fue de 1.5 a 2 MPa (ϵ_x entre $\sim 40\%$ y $\sim 50\%$). Estos intervalos corresponden a GF_I y GF_{II} ,

respectivamente, donde cada GF es calculado como la pendiente de la curva piezorresistiva, es decir,

$$GF = \frac{\Delta R/R_0}{\varepsilon_x} \quad (2.19)$$

donde $\Delta R/R_0$ es el cambio de resistencia eléctrica normalizado con el valor a cero de deformación (R_0).

Las mediciones de ε_x por medio del desplazamiento del cabezal de la MU (Δx) requieren de la definición de una longitud de medición inicial sobre la probeta (L_0), la cual puede ser ambigua. De este modo, en la zona inicial elástica, la ley de Hook [85,86] puede escribirse como,

$$\sigma_x^{MU} = E_I^{MU} \left(\frac{\Delta x}{L_0} \right) \quad (2.20)$$

donde σ_x^{MU} y E_I^{MU} son el esfuerzo y el módulo de rigidez en la sección I (entre 0 y 1.5 MPa) medidos con la MU, respectivamente. La técnica de DIC, en cambio, proporciona un valor directo del campo de deformaciones, el cual se hace converger a un valor puntual de ε_x^{DIC} . Ya que se espera que este valor sea uniforme en la sección media de la probeta, para el caso del DIC puede asumirse que la deformación unitaria longitudinal (ε_x^{DIC}) puede también expresarse en términos de una longitud calibrada arbitraria (L_{cal}) de modo que,

$$\varepsilon_x^{DIC} = \frac{\Delta x}{L_{cal}} \quad (2.21)$$

Asumiendo elasticidad lineal,

$$\sigma_x^{DIC} = E_I^{DIC} \left(\frac{\Delta x}{L_{cal}} \right) \quad (2.22)$$

donde σ_x^{DIC} y E_I^{DIC} son el esfuerzo y el módulo de rigidez en la sección I medidos con DIC, respectivamente. Dado que el esfuerzo medido para la MU y el DIC en cada instante de deformación es el mismo ($\sigma_x^{MU} = \sigma_x^{DIC}$), igualando las Ecs. (2.20) y (2.22) puede encontrarse la longitud calibrada para DIC como,

$$L_{cal} = \left(\frac{E_I^{DIC}}{E_I^{MU}} \right) L_0 \quad (2.23)$$

La Ec. (2.23) nos permite calcular, a través del módulo elástico medido por DIC, una longitud calibrada de la probeta que hace que las mediciones de módulo elástico E_I por DIC y la MU sean teóricamente iguales. De esta manera, se obtuvo una L_{cal} para cada configuración de

los nanocompuestos y del polímero, las cuales se promediaron para obtener una sola L_{cal} promedio. Los valores de L_0 , además del de la L_{cal} , fueron seleccionados de dos dimensiones de la geometría de la probeta (ver Figura 2.7): el espacio entre la sección amplia (ESA = 38.4 mm) y el largo de la sección reducida (LSR = 19 mm).

2.6. Ensayos mecánicos y piezorresistivos de tubos de materiales compuestos sometidos a presión interna

Cilindros huecos (tubos) de 80 mm de largo, diámetro interior de 6 mm y espesor de pared nominal de 1 mm (ver Figura 2.9a) fueron fabricados a partir de las películas de los nanocompuestos NT100, GS25, GS50, GS75 y GS100, como se describe en la sección 2.2. Los nanocompuestos GS50, GS50 y GS100 únicamente se ensayaron mecánicamente, ya que su conductividad eléctrica en geometría de tubos no fue la suficiente para caracterizar su piezorresistividad. El ensayo de resistencia al estallido se realizó con un equipo específicamente diseñado y fabricado para este tipo de pruebas [87], el cual se observa en la Figura 2.9b. Este equipo inyecta aire a los especímenes incrementando su presión interna (P) de forma continúa a 1 psi/s (~ 6.9 kPa) al mismo tiempo que mide el desplazamiento radial (u_r) de las paredes de los especímenes. El desplazamiento radial u_r se midió con un micrómetro de cortina láser optoCONTROL 1200-30 de Micro-Epsilon (Ortenburg, Alemania), el cual obtiene el diámetro de los especímenes en función de la sombra que estos dejan en la cortina laser. De esta manera, se obtiene la deformación circunferencial de los especímenes (ε_θ) por medio de la expresión [85,86],

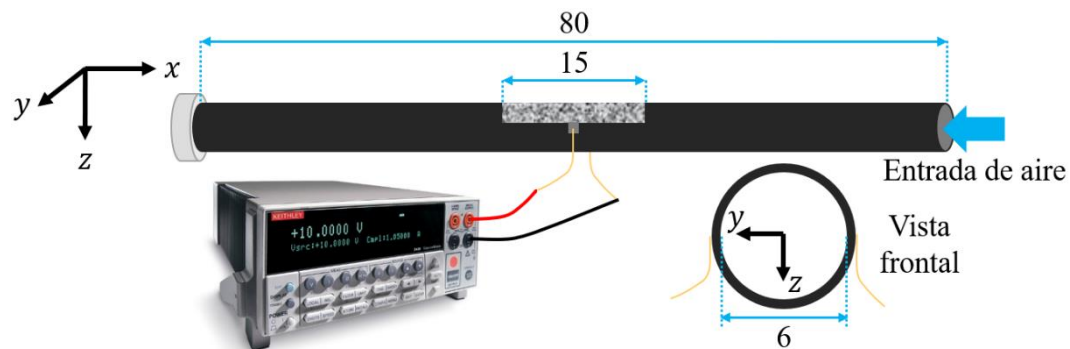
$$\varepsilon_\theta = \frac{2u_r}{D} \quad (2.24)$$

donde D es el diámetro del tubo. Con esto se obtuvieron las curvas P contra ε_θ , cuya pendiente lineal a bajas deformaciones se definió como la complianza (C). La complianza se midió hasta $\varepsilon_\theta = 5\%$ con la regresión lineal (pendiente con ordenada al origen en 0), es decir,

$$C = \frac{P}{\varepsilon_\theta} \quad (2.25)$$

Para los ensayos piezorresistivos en tubos de los nanocompuestos NT100 y GS25, se colocaron alambres de cobre calibre 40 en dos caras opuestas de la circunferencia de los tubos (ver Figura 2.9a), los cuales se fueron cementados con pintura conductora de “Bare Conductive”, formando electrodos cuadrados con lados de ~ 5 mm. Esta configuración

circunferencial de electrodos fue seleccionada sobre otra configuración de electrodos longitudinal (separados a 10 mm) debido a que presento mayor sensibilidad piezorresistiva (resultados no mostrados). Las propiedades mecánicas y piezorresistivas se obtuvieron de modo simultaneo de los mismos especímenes ensayados. La resistencia eléctrica fue medida con un electrómetro de alta impedancia 6517B de Keithley Instruments. En total se ensayaron 5 especímenes tubulares por cada tipo de nanocompuesto (NT100, GS25, GS50, GS75 y GS100) y se reportan los resultados (compliance, presión de estallido, factor de galga de los tubos y factor de presión) promedio, usando la desviación estándar como medida de dispersión.



a)



b)

Figura 2.9. Ensayo piezorresistivo de resistencia al estallido de tubos. **a)** Tubo de nanocompuesto y esquema de medición piezorresistiva, **b)** fotografía del sistema experimental del ensayo. Dimensiones en mm.

También se usó un equipo de DIC modelo ARAMIS 5M de GOM para medir el campo de deformación del espécimen durante el ensayo, para lo cual se pintó un área con un patrón de

puntos aleatorios en la superficie del tubo con un largo de 15 mm (ver Figura 2.9a). La deformación (x,y,z) se midió con cámaras de 2448×2050 pixeles (5 Mpx) con lentes Schneider de 35mm, usando un campo de visión de 35×29 mm, con una distancia de la cámara de 21.5 cm, como se muestra en la Figura 2.9b. En la Figura 2.10 se muestra la máscara (patrón aleatorio de puntos) de DIC usada para medir los campos de deformación de los tubos de nanocompuestos y del polímero durante el ensayo piezorresistivo de resistencia al estallido (sometidos a presión interna). La máscara se encuentra entre los electrodos (ver Figura 2.9a) y posee una longitud aproximada de 50 mm y un ancho en arco de alrededor de 6 mm. Estas mismas dimensiones de máscara se usaron para los nanocompuestos únicamente ensayados mecánicamente. En esta zona se midieron los campos de deformación en los ejes x , y , z (ε_x , ε_y y ε_z), de acuerdo con los ejes en la misma figura.

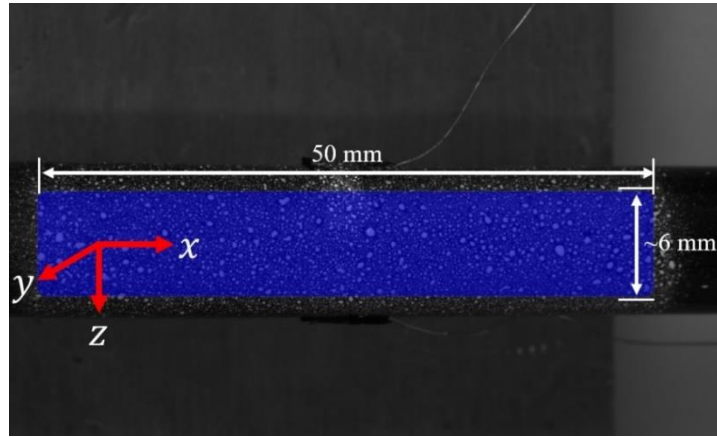


Figura 2.10. Máscara (patrón de puntos) usada para obtener los campos de deformación de los tubos de nanocompuestos con DIC.

Para cuantificar la sensibilidad piezorresistiva de los tubos (T) ante deformación circunferencial (ε_θ), se usó un factor de galga (GF^T) definido por,

$$GF^T = \frac{\Delta R/R_0}{\varepsilon_\theta} \quad (2.26)$$

Debido a que la respuesta piezorresistiva fue no lineal, se calculó el GF^T en dos zonas de las curvas de $\Delta R/R_0$ contra ε_θ . Para ello se usaron los intervalos de ε_θ de 0 a 5% y de 15 a 20% de deformación circunferencial, para obtener los factores de galga GF^T_I y GF^T_{II} , respectivamente. De igual manera, se obtuvo un factor de presión (PF) de los tubos de

nanocompuestos en función de la presión aplicada (P), con el fin de determinar sus propiedades como sensores de presión. El factor de presión está dado por,

$$PF = \frac{\Delta R/R_0}{P} \quad (2.27)$$

De modo análogo a los GF^T , se midieron los factores de presión en dos intervalos, de 0 a 35 kPa (PF_I) y de 150 a 200 kPa (PF_{II}).

Capítulo 3. Resultados

3.1. Imágenes de microscopia óptica y electrónica de barrido de los nanocompuestos

3.1.1. *Imágenes de microscopia óptica*

En la Figura 3.1 se muestran las imágenes de microscopia óptica de los nanocompuestos con una magnificación de 10×. Se observa que las nanoestructuras forman redes interconectadas dentro de la matriz polimérica, con nanoestructuras distribuidas en grupos. Los nanocompuestos presentan aglomeraciones de nanoestructuras con tamaños que varían de acuerdo con la composición de los nanocompuestos. Los aglomerados encontrados en los nanocompuestos con un único tipo de nanoestructuras (NT100 y GS100) son de menor tamaño que los encontrados en los nanocompuestos híbridos (GS25, GS50 y GS75), siendo el tamaño de aglomerado más pequeño para NT100. En el nanocompuesto NT100 se observa que los aglomerados tienden a estar mejor dispersos y más cerca entre sí, presentando zonas con una distribución más homogénea de aglomerados que para los nanocompuestos híbridos y GS100. La morfología del compuesto y distribución de nanoestructuras es muy diferente para el caso de los nanocompuestos híbridos, evidenciando islas de ambas nanoestructuras de mayor tamaño y morfología variable, distribuidos en la matriz. Dada la escasez de grupos de funcionales en la superficie de las nanoestructuras (ver sección 2.1), la formación de aglomerados puede ser atribuido a las atracciones de van der Waals y de Coulomb [88], pudiendo estas ser más fuertes entre MWCNTs y MLGSs dadas sus geometrías diferentes. Dada la geometría y flexibilidad de las MLGSs, estas son propensas a plegarse o doblarse al ser dispersadas en una matriz polimérica, hecho que fue confirmado en algunas micrografías SEM (no mostradas). Por otro lado, la geometría elongada y alta razón de aspecto de los MWCNTs provoca que estos se enreden entre sí, dificultando su dispersión [88]. El hecho que la combinación híbrida de MWCNTs y MLGSs presente aglomerados más grandes que los nanocompuestos con un único tipo de nanoestructura, indica que existen interacciones, atracciones y contacto físico entre MWCNTs y MLGSs en la formación de redes.

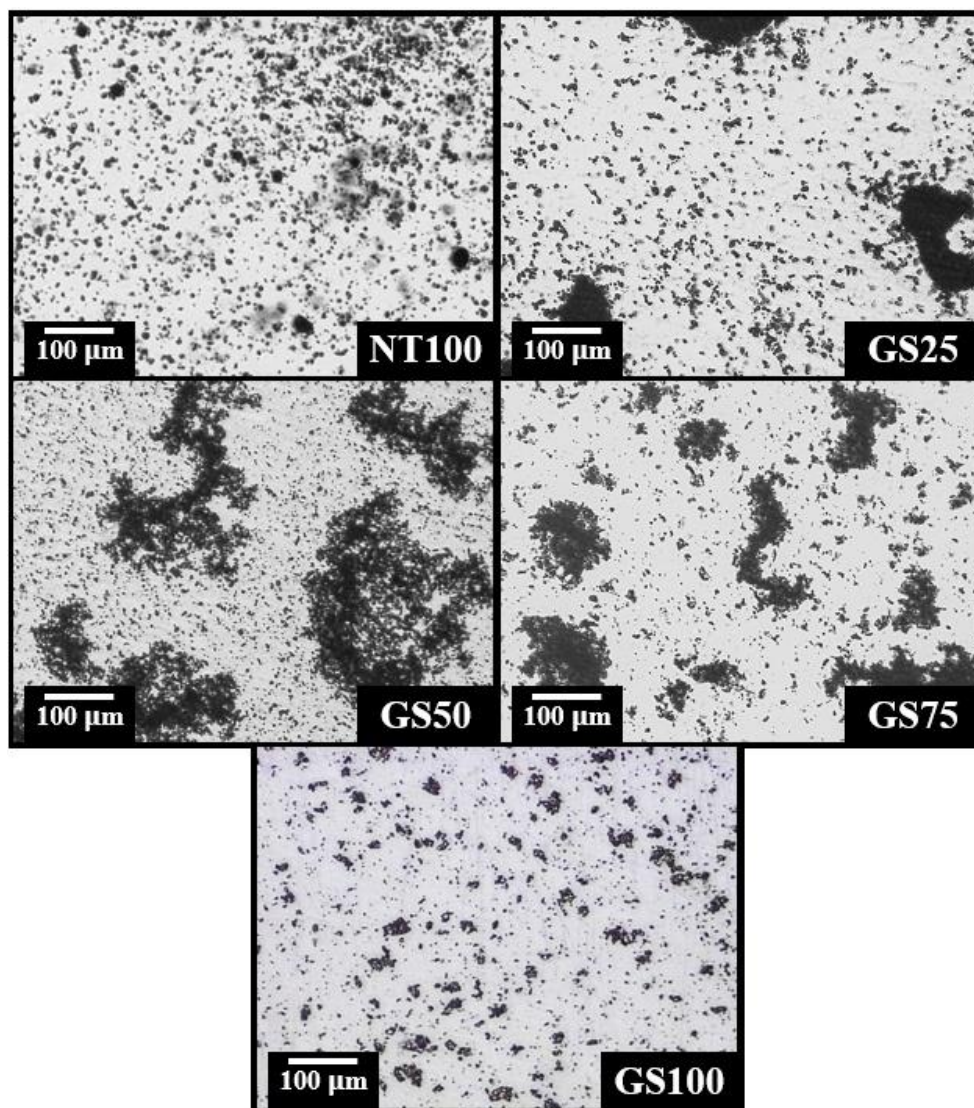


Figura 3.1. Imágenes de microscopía óptica de los nanocompuestos.

3.1.2. *Imágenes de microscopía eléctrica de barrido*

En la Figura 3.2 se muestran las imágenes SEM de la superficie de los nanocompuestos con una magnificación de 10,000×. Para el nanocompuesto NT100 se observa que los MWCNTs lucen como pequeños filamentos blancos enredados entre sí y distribuidos en la matriz polimérica, formando aglomerados que se interconectan. La morfología de los nanocompuestos cambia con la inclusión de las MLGSs en los nanocompuestos híbridos. En el caso del nanocompuesto GS25, se observan pequeños aglomerados formados por MWCNTs y MLGSs, donde las MLGSs lucen como pequeñas hojuelas; en ellos se logra observar cómo algunos MWCNTs eventualmente se intercalan entre las MLGs y el polímero. Algo similar se observa en los nanocompuestos GS50 y GS75, en donde se observan con

mayor claridad las MLGs con dimensiones laterales de algunas pocas micras, confirmando las dimensiones obtenidas por microscopía de transmisión en el apéndice A. Se observa también algunas hojas con geometría irregular, características elongadas y dimensiones significativamente más pequeñas que las reportadas en el apéndice A, indicando que estas pueden doblarse o enrollarse en sí mismas durante el procesamiento. La morfología de los nanocompuestos híbridos (GS25, GS50 y GS75) evoluciona hacia la del nanocompuesto GS100 conforme aumenta la concentración de hojas grafénicas. Las MLGSs tienen mayor tendencia que los MWCNTs a la formación de aglomerados, lo cual puede atribuirse su elevada área superficial específica (~183, ver Tabla 2.1) y al hecho que el proceso de dispersión no fue optimizado para MLGSs.

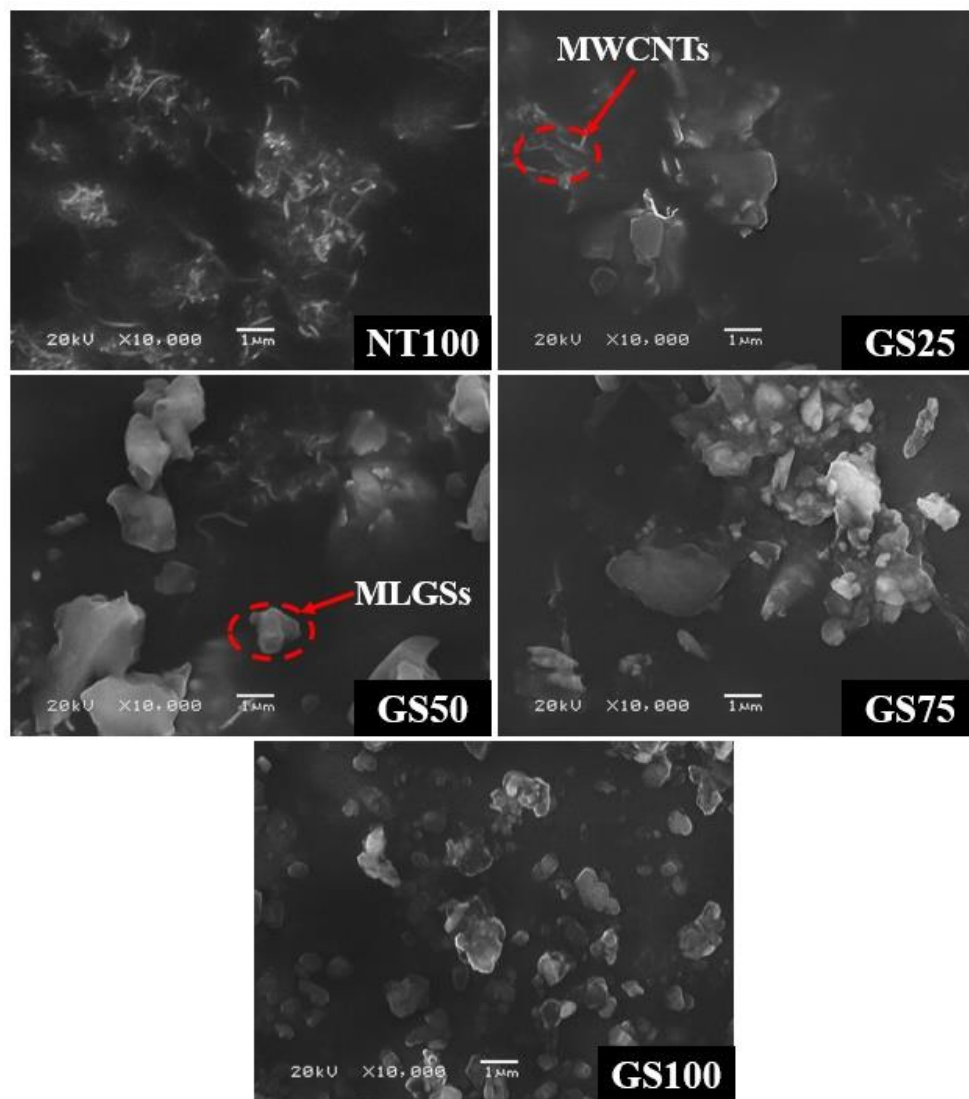


Figura 3.2. Imágenes SEM de los nanocompuestos. La barra de escala es de 1 μm .

3.2. Propiedades eléctricas de películas de materiales compuestos

3.2.1. Conductividad eléctrica en corriente directa

En la Figura 3.3a se muestra la conductividad eléctrica (σ_e) en DC medida de los nanocompuestos en función de Φ_R , así como la del polímero solo (TF). Los resultados de los cuatro modelos establecidos en las Ecs. (2.4)-(2.6) son también incluidos en esta gráfica. Se observa que la conductividad del TF ($\sigma_{e_{TF}} = 3.16 \times 10^{-13}$ S/m) aumenta varios órdenes de magnitud con la inclusión de las nanoestructuras de carbono (MWCNTs y MLGSs). También se observa que σ_e varía de acuerdo con la concentración relativa (Φ_R) de las MLGSs, siendo mayor para los nanocompuestos con solo MWCNTs ($\sigma_{e_{NT100}} = 1.33 \times 10^{-3}$ S/m), y disminuyendo conforme los MWCNTs son sustituidos por las MLGSs, hasta llegar al menor valor para GS100 ($\sigma_{e_{GS100}} = 1.01 \times 10^{-9}$ S/m). Esta disminución de la conductividad eléctrica de los nanocompuestos a medida que se incrementa la concentración relativa de MLGSs no es lineal, mostrando un comportamiento tipo sigmoideal (para $\log[\sigma_e]$). El ajuste matemático de este comportamiento se muestra en la Figura 3.3b, el cual fue capturado exitosamente con la función sigmoideal de Boltzmann (Ec. (2.7) en la sección 2.4.1), usando los parámetros de ajuste $A_1 = -2.895$, $A_2 = -8.047$, $B_1 = 51.52$ y $B_2 = 8.866$. La función de ajuste de Boltzmann se ha usado con éxito para describir los comportamientos exhibidos por sistema cuando un factor desencadena una transición de un estado a otro con una magnitud diferente, como es la conductividad eléctrica de un material cuando pasa de ser conductor a aislante [76,77]. En este caso se modeló un sistema de nanocompuestos (con relleno de MWCNTs y MLGSs en una matriz de TF) donde el comportamiento estudiado es la transición de la conductividad eléctrica cuando se varia la concentración relativa de MLGSs (Φ_R), que representa el factor desencadenante de la transición. La mayor conductividad eléctrica de los nanocompuestos con MWCNTs respecto a la de los nanocompuestos con MLGSs puede explicarse por la geometría, morfología (tubular contra hojuela), y dimensiones de ambas nanoestructuras, y sustentarse por la teoría de volumen excluido [78] (ver sección 2.3). Usando las dimensiones listadas en la Tabla 2.1 para los MWCNTs ($L_{CNT} = 2.59 \mu\text{m}$ y $d_{CNT} = 29.1 \text{ nm}$) y MLGSs ($r_{GS} = 1.5 \mu\text{m}$), se tiene que los MWCNTs presentan un volumen excluido de $V_{EXC_{CNT}} = 3.20 \times 10^{-19} \text{ m}^3$ (Ec. (2.8a), sección 2.3), mientras que las MLGSs tienen $V_{EXC_{GS}} = 3.33 \times 10^{-17} \text{ m}^3$ (Ec. (2.8b), sección 2.3). De esta forma, el volumen excluido de la red de MWCNTs es

dos órdenes de magnitud menor que el de la red de MLGSs, lo que significa una mayor densidad de empaquetamiento para la red de los MWCNTs.

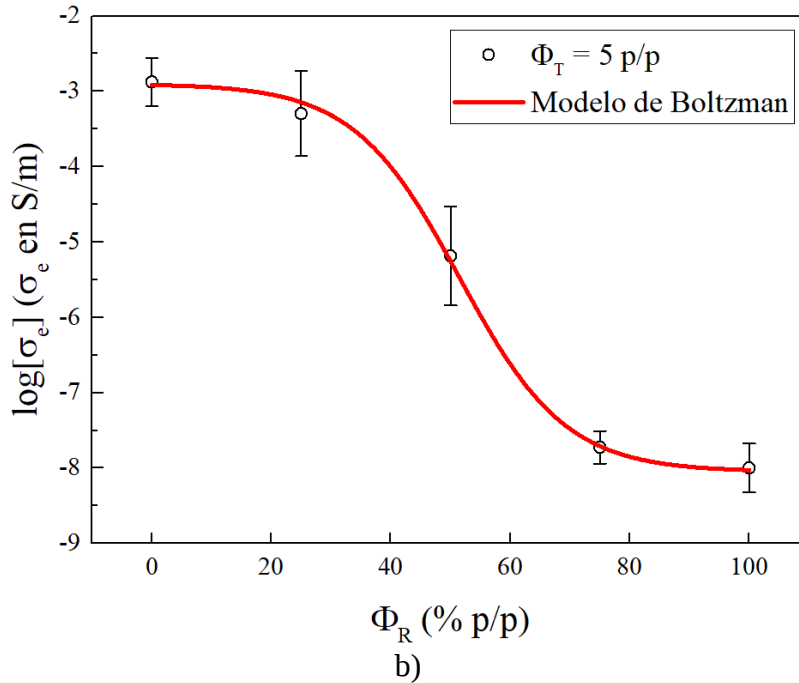
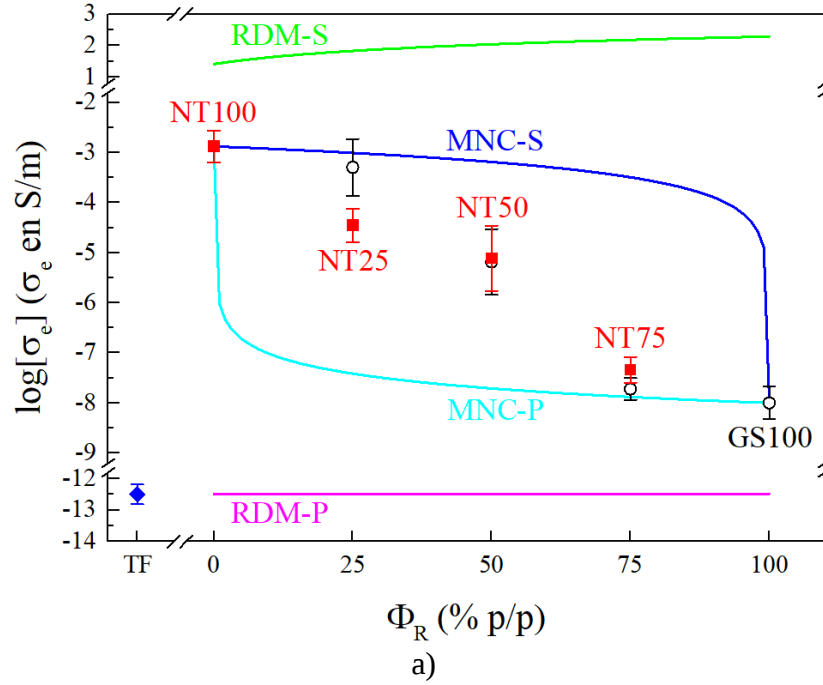


Figura 3.3. Conductividad eléctrica (σ_e) de los nanocompuestos y del polímero. **a)** Comparación con los modelos de regla de mezclas y el semi-empírico, **b)** ajuste con el modelo de Boltzman.

Los modelos de regla de mezclas que usan las propiedades intrínsecas de las nanoestructuras (RDM-S y RDM-P, Ec. (2.4), sección 2.3), producen valores muy alejados de los resultados

medidos, como era de esperarse, por la idealización de los mismos. Esto se debe a que la conductividad eléctrica de los nanocompuestos depende no solo de las propiedades intrínsecas de los materiales y las nanoestructuras que los forman, sino también de otros fenómenos como la interacción entre la matriz y los rellenos, el estado de la dispersión y distribución de los nanomateriales y el método de fabricación empleado, entre otros [89], los cuales no son considerados en la regla de mezclas, o bien son idealizados. Para el caso de los modelos de conductividad semi-empíricos calibrados con la conductividad de NT100 y GS100 (MNC-S y MNC-P, Ecs. (2.6)), estos se acercan mucho más a los valores experimentales, formando una envolvente que encierra los datos experimentales de buena manera. El modelo en serie MNC-S (Ec. (2.6a)) representa un límite superior que puede ser utilizado para diferenciar y categorizar la interacción entre las nanoestructuras híbridas, al menos en cuanto a las propiedades eléctricas de sus compuestos, tal como se muestra en la Figura 3.4. Es decir, cuando la conductividad eléctrica de los nanocompuestos está por encima la adición ponderada de la conductividad eléctrica de los nanocompuestos con un único tipo de nanoestructura (modelo MNC-S), se dice entonces que las nanoestructuras presentan efectos sinérgicos entre ellas.

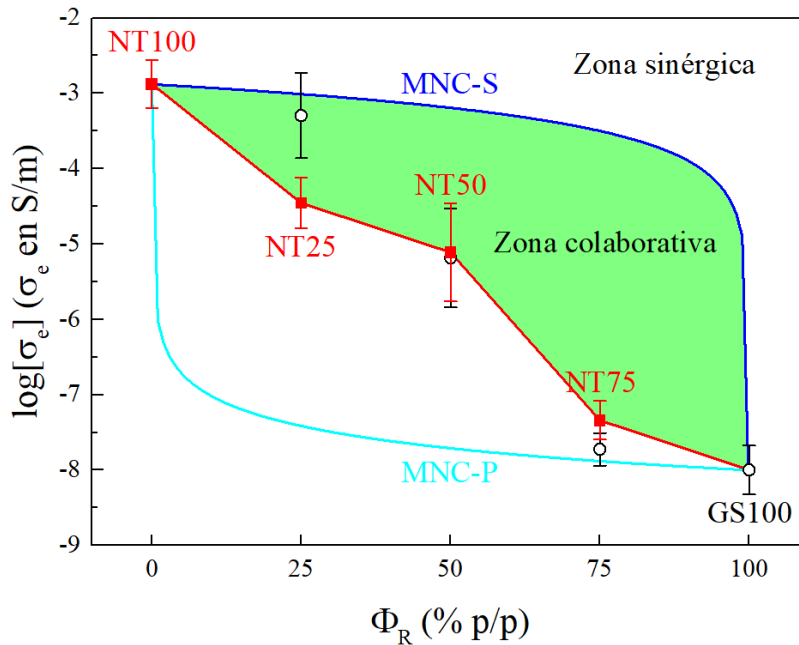
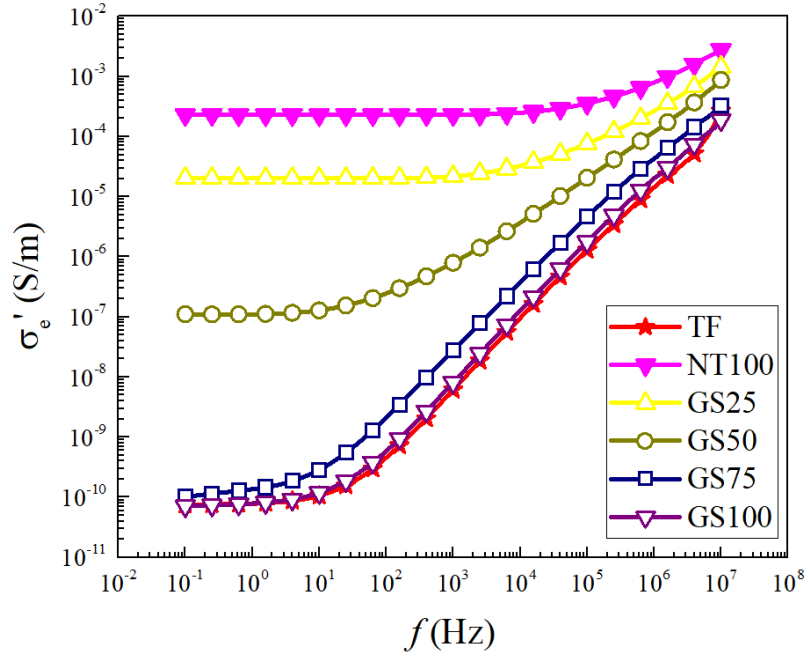


Figura 3.4. Esquema conceptual de zonas de interacción sinérgica y colaborativa entre los MWCNTs y las MLGSs.

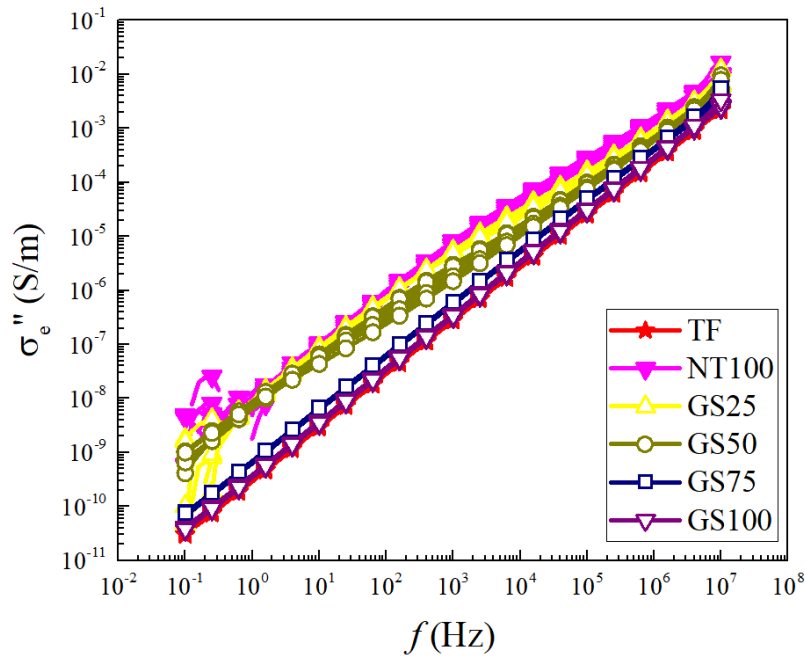
La conductividad eléctrica de los nanocompuestos híbridos estudiados se encuentra por debajo de este límite sinérgico por lo que este efecto se descarta y solo se tienen efectos colaborativos (ver Figura 3.4). Sin embargo, estos efectos colaborativos solo son notorios en los nanocompuestos GS25, donde se observa que la conductividad de estos es hasta un orden de magnitud mayor que la de con su contraparte, el nanocompuesto NT25. El área superficial de los MWCNTs y de las MLGSs (ver Tabla 2.1), así como su compatibilidad con el disolvente (cloroformo), son factores determinantes en su estado de dispersión [62,90–94]. En comparación con los MWCNTs, las MLGSs tienen una mayor área superficial, lo que implica una mayor facilidad y rapidez de aglomeración. Esto tiene un gran impacto en la morfología de redes conductoras [88] (ver Figura 3.1 y Figura 3.2), y por lo tanto, impacta negativamente en la conductividad eléctrica de los nanocompuestos [95]. Estos resultados indican que los tiempos de secado de los nanocompuestos (ver sección 2.2) no fueron lo suficientemente rápidos para evitar aglomeraciones, por lo que un estudio más profundo de éste, así como de otras variables de la fabricación de los nanocompuestos con MLGSs, podría beneficiar la conductividad eléctrica de los nanocompuestos híbridos. Es también posible que la resistencia de contacto entre las MLGSs y los MWCNTs sea muy alta y la conductividad eléctrica no pueda mejorarse más allá de los efectos colaborativos.

3.2.2. *Propiedades dieléctricas en corriente alterna*

En la Figura 3.5 se presentan la componente real (σ_e' , Figura 3.5a) e imaginaria (σ_e'' , Figura 3.5b) de la conductividad eléctrica de los nanocompuestos y del polímero en función de la frecuencia (f). De la Figura 3.5a se observa que los nanocompuestos presentan una mayor conductividad σ_e' a medida que la concentración de MWCNTs aumenta en las configuraciones híbridas, hasta llegar al máximo en los nanocompuesto con solo MWCNTs (NT100); el TF y los nanocompuestos que tienen en su mayoría MLGSs (GS100 y GS75), presentan conductividades similares, siendo estas las más bajas. El nanocompuesto con igual concentración de MWCNTs y MLGSs (GS50), presenta una conductividad intermedia. Esta tendencia es consistente con los resultados de la conductividad en DC de la Figura 3.3.



a)



b)

Figura 3.5. Conductividad eléctrica en AC de los nanocompuestos y del polímero. **a)** Componente real de la conductividad (σ'_e), **b)** componente imaginaria de la conductividad (σ''_e).

Para todos los nanocompuestos, σ'_e se mantiene constante (comportamiento puramente óhmico) a bajas frecuencias y en altas frecuencias aumenta de forma lineal, hasta el punto en que todos los nanocompuestos convergen a casi la misma conductividad al acercarse a 10^7

Hz. La frecuencia en la que σ_e' deja de ser constante varía de acuerdo con cada muestra, mostrando una relación con la concentración relativa de MWCNTs. Esta frecuencia a la cual σ_e' deja de ser constante se ha definido como la frecuencia crítica (f_c). En la Figura 3.6 se presenta la frecuencia crítica de los nanocompuestos híbridos en función de Φ_R . Esta f_c se obtuvo a partir de la intersección de las rectas pendientes de las zonas lineales de las curvas de σ_e' contra f (ver inserto en la Figura 3.6). Se observa que el nanocompuesto NT100 es el que presenta la frecuencia critica más alta, con $f_c = 166$ kHz; los nanocompuestos GS75 y G100 fueron los que presentaron la menor frecuencia critica, con f_c entre 6.5 y 8.7 Hz. El nanocompuesto GS50 presenta una $f_c = 789$ Hz con una dispersión (desviación estándar) de 858 Hz, marcando una clara transición entre el dominio de los MWCNTs y las MLGSs en las propiedades eléctricas. La alta dispersión se debe a la inestabilidad de la red de este compuesto en la vecindad de percolación.

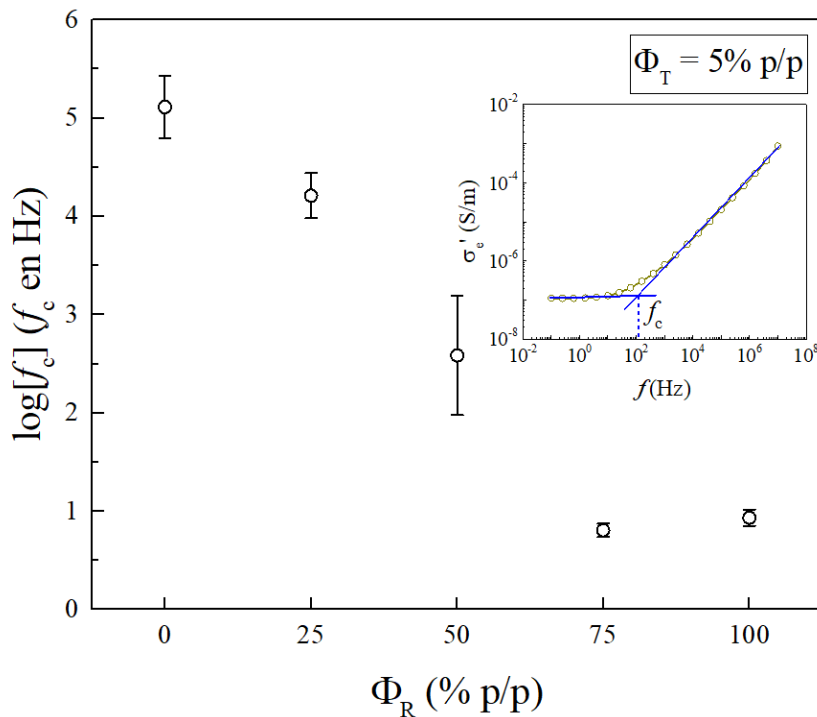


Figura 3.6. Frecuencia critica (f_c) de los nanocompuestos híbridos.

Es sabido que la frecuencia de AC tiene una gran influencia en las propiedades eléctricas efectivas de los nanocompuestos basados en nanoestructuras de carbono (MWCNTs y MLGSs) [96,97]. La enorme diferencia en la conductividad eléctrica de las nanoestructuras de carbono y la matriz polimérica conduce a una gran acumulación de carga en la interfase

relleno/matriz, ya que la corriente no fluye libremente a través de ella. Las cargas acumuladas son directamente proporcionales a esta diferencia de conductividades y ocasionan que la interfase pueda comportarse como un nanocapacitor [97]. Este fenómeno de formación de numerosos nanocapacitores en las interfaces entre un polímero modificado con una nanoestructura conductora se conoce como polarización interfacial y puede ser explicada por el mecanismo Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) [97]. El comportamiento del sistema material se puede representar como un conjunto de resistencias, capacitores e inductores, ya sea en serie, en paralelo o una combinación de ambos [97]. En la Figura 3.7 se observa una representación esquemática de la conductividad eléctrica efectiva de los nanocompuestos como una conexión de resistencias (R_i) y capacitores (C_i) en serie y paralelo, inspirado en el trabajo de Xia y colaboradores [97]. Nótese que los electrodos también presentan este fenómeno en la interfase con los nanocompuestos, sin embargo, el efecto de los electrodos se espera que sea muy similar (constante) para todos los sistemas materiales investigados.

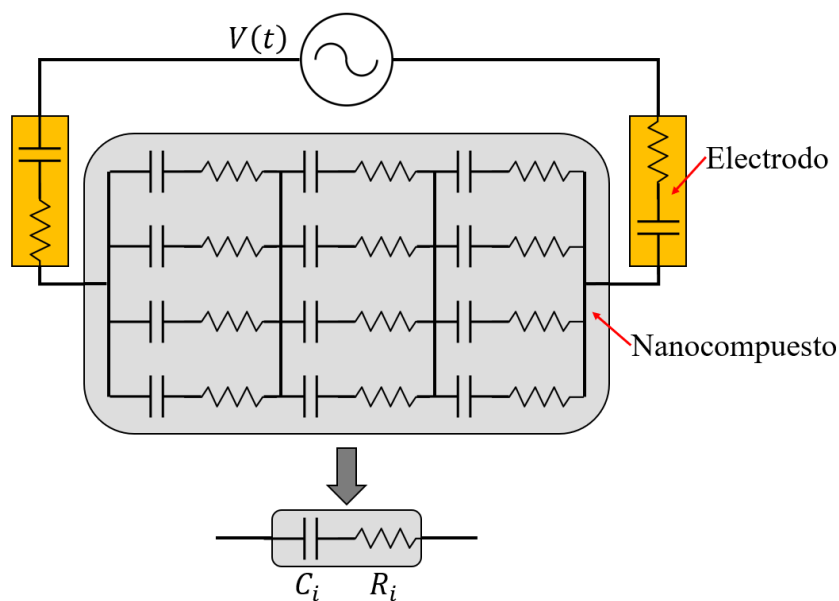


Figura 3.7. Esquema de polarización interfacial (efecto MWS) de los nanocompuestos ante AC.

Un modelo efectivo para obtener la conductividad eléctrica de nanocompuestos poliméricos con hojas gráficas y que representa un sistema de nanocapacitores en una conexión en serie de con la resistencia efectiva eléctrica efectiva (ver Figura 3.7) fue propuesta por Xia y colaboradores [97]. En este caso, el capacitor modela la acumulación de cargas eléctricas entre las nanoestructuras y el polímero (a través de la interfase), mientras que la resistencia modela la dificultad al paso de la corriente. Existe dos efectos principales de la interfase que

afectan a la conductividad eléctrica de este tipo de nanocompuestos: el primero es un efecto estático que es independiente de la frecuencia, y el segundo es el efecto MWS que es dependiente de la frecuencia [97]. El efecto de interfaz estático esta dado por la unión imperfecta entre las nanoestructuras de carbono y la matriz polimérica, que tiende a disminuir la conductividad eléctrica y la permitividad dieléctrica de las regiones de interfase, y por el tunelamiento electrónico interfacial. Por otro lado, el efecto MWS ocurre a medida que aumenta la frecuencia de AC. Con el aumento de la frecuencia, los electrones adicionales saltan a través de la interfaz de nanoestructura-polímero, lo que lleva a una mayor conductividad [97]. De esta manera, la f_c de los nanocompuestos depende en gran medida del tipo dominante de nanocapacitores (interfases) en la red conductora. En nuestro caso, se tienen una o dos nanoestructuras conductoras en una matriz polimérica, con diferente dispersión y morfología (ver Figura 3.1 y Figura 3.2). Por lo tanto, es de esperar que se formen muy distintas interfases entre cada uno de los componentes examinados, lo cual explica la distinta contribución de la polarización interfacial a σ_e' , y, por lo tanto, el corrimiento de f_c en función de Φ_R observado en la Figura 3.6. Esto se ha observado en otros estudios relacionados con nanocompuestos híbridos basados en nanoestructuras de carbono con elastómeros [98,99]. Dado el mayor tamaño de área interfacial de las MLGSs en comparación de los MWCNTs, estos proveen un mayor número de sitios para que el efecto MWS ocurra. Esto provoca que la f_c disminuya en función de la concentración relativa de MLGS. Así, los nanocompuestos GS75, GS100 y el polímero son los que presentan una menor f_c . Para el caso del nanocompuesto GS100, la f_c es similar a la del TF, ya que la concentración única de MLGSs que contiene el nanocompuesto no ha percolado. Para el caso de la componente imaginaria de la conductividad eléctrica (σ_e''), mostrada en la Figura 3.5b, se presenta un incremento lineal de σ_e'' a medida que la frecuencia aumenta, tanto para los nanocompuestos como para el polímero solo. Los nanocompuestos NT100, GS25 y GS50 presentan una σ_e'' de aproximadamente un orden de magnitud mayor con respecto a los nanocompuestos GS75, GS100 y el TF, con diferencias particularmente importantes a frecuencias por debajo de 10^4 Hz. El incremento de σ_e'' con el incremento de f indica un dominio del comportamiento capacitivo sobre la impedancia de los nanocompuestos [100,101]. Esto nuevamente se debe al efecto MWS (polarización interfacial) que se presenta en los nanocompuestos cuando se les aplica AC, ya que σ_e'' representa la dificultad con la

que los portadores de carga responden a cambios rápidos en el campo eléctrico. Esto se puede observar más claramente examinando la respuesta de los nanocompuestos en AC es a través de su impedancia eléctrica (Z) y ángulo de fase (δ). Para ello, y como alternativa de presentación de los resultados, en el Apéndice D se presenta la impedancia eléctrica (Z) en su representación polar (módulo y argumento), así como la permitividad dieléctrica (ϵ_e) de los nanocompuestos y el polímero.

Para un mejor análisis comparativo entre las mediciones en DC y AC, en la Figura 3.8 se muestra la comparación de la conductividad eléctrica medida en DC (σ_e) y AC (σ_e') a la frecuencia más baja, $f = 0.1$ Hz. Se observa que la tendencia de la conductividad eléctrica es muy similar para DC o AC; sin embargo, la conductividad de los nanocompuestos en AC es menor que la conductividad en DC. Esta diferencia entre la conductividad AC y DC es mayor en los nanocompuestos menos conductores (GS75 y GS100), llegando a ser de dos órdenes de magnitud, mientras que para los más conductores la diferencia es de un orden de magnitud. Para el caso del polímero (TF), la diferencia es de dos órdenes de magnitud, siendo mayor para la conductividad AC. El hecho que la conductividad DC difiera de la conductividad AC puede deberse a varios factores, tales como la diferencia entre los métodos de medición que se emplearon para medir la conductividad (ver sección 2.3), los diferentes equipos e instrumentación utilizada, la resistencia de contacto entre los electrodos y las muestras, y una posible anisotropía eléctrica de los nanocompuestos; este último factor debido a que la direccionalidad del flujo de corriente aplicado a los nanocompuestos no fue el mismo. Las mediciones de conductividad eléctrica en DC capturan los efectos de la conductividad superficial y volumétrica juntos, mientras que las mediciones de conductividad en AC solo presentan los efectos de conductividad volumétrica. Un factor que se puede descartar es el efecto del material de los electrodos que se colocó en las muestras (pintura conductora y depósito de oro), ya que su contribución en la medición de la conductividad eléctrica de los nanocompuestos es despreciable (ver Apéndice C).

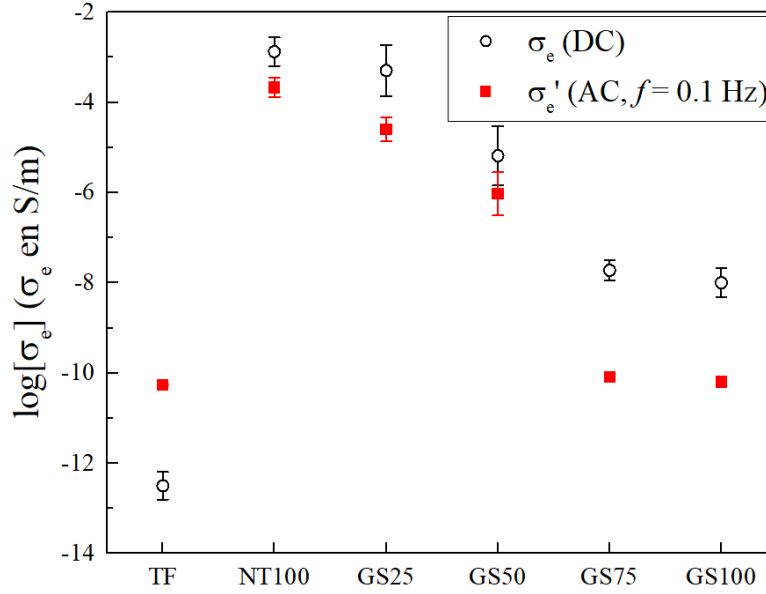


Figura 3.8. Comparación de la conductividad eléctrica medida en DC (σ_e) y AC (σ'_e) de los materiales investigados.

3.3. Propiedades mecánicas de películas de materiales compuestos a tensión uniaxial

3.3.1. Propiedades mecánicas de películas medidas con desplazamiento del cabezal

En esta sección se discuten las propiedades mecánicas de películas cargadas a tensión uniaxial obtenidas con el desplazamiento de cabezal de la MU, considerando el valor típico de $L_0 = \text{ESA}$ (38.4 mm) (Figura 2.7) para la determinación de la deformación unitaria longitudinal (ε_x). En la Figura 3.9 se muestran las curvas características de esfuerzo (σ_x) contra deformación axial ($\varepsilon_x = \Delta x/L_0$) de las películas, donde Δx fue medida con el desplazamiento del cabezal de la MU. Se observa que todos los nanocompuestos presentan un comportamiento mecánico no lineal similar entre sí, con sutiles diferencias en su rigidez. La diferencia más notoria del comportamiento mecánico de los nanocompuestos se observa en el esfuerzo máximo (σ_x^{Max}) y en su deformación máxima ($\varepsilon_x^{\text{Max}}$). Con el objetivo de una mejor cuantificación de la rigidez de los materiales, se obtuvieron los módulos de rigidez de tres zonas aproximadamente lineales de las curvas usando al esfuerzo como parámetro divisor (ver sección 2.5): E_I entre 0 y 1.5 MPa (aproximadamente $0 < \varepsilon_x < 30\%$), E_{II} entre 3 y 5 MPa (aproximadamente $90 < \varepsilon_x < 230\%$) y E_{III} entre 10 y 20 MPa (aproximadamente $300 < \varepsilon_x < 510\%$).

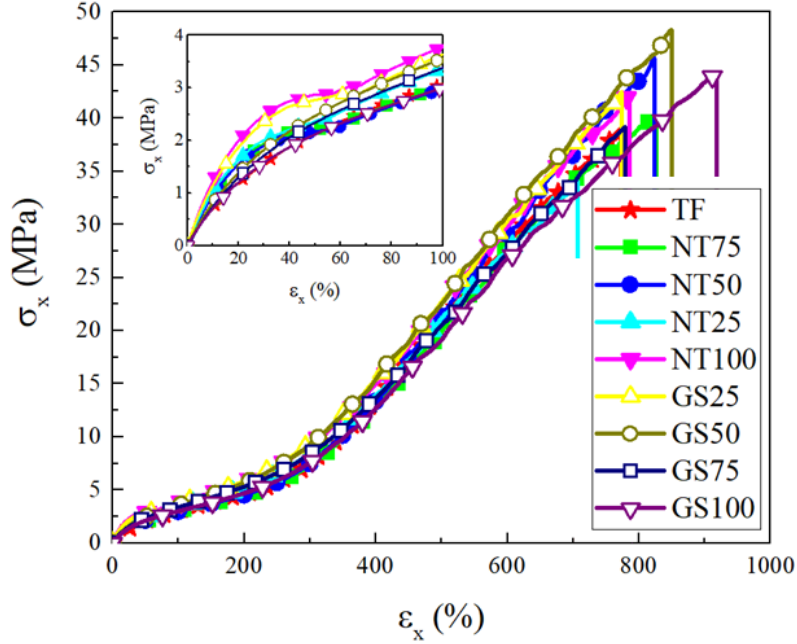


Figura 3.9. Comportamiento mecánico a tensión uniaxial de los nanocompuestos y del polímero medido con MU.

En la Figura 3.10 se presenta un resumen de las propiedades mecánicas (módulos de rigidez, deformación y esfuerzo máximos) de los materiales investigados. En la Figura 3.10a se observa que el módulo promedio E_I del TF ($E_I = 4.89$ MPa) aumenta con la incorporación de las nanoestructuras de carbono (MWCNTs y/o MLGSs). El módulo E_I de los nanocompuestos aumenta conforme se incrementa la concentración de MWCNTs. Esto sucede tanto en los nanocompuestos con solo MWCNTs como en los híbridos, alcanzando su valor máximo con el nanocompuesto que presenta la mayor concentración de MWCNTs, NT100 ($E_I = 7.86$ MPa). Por otro lado, el nanocompuesto con solo MLGSs (GS100) presenta un módulo $E_I = 5.66$ MPa. El módulo E_I del nanocompuesto NT25 ($E_I = 7.17$ MPa) es similar a su contraparte híbrida, GS25 ($E_I = 7.08$ MPa), sin embargo, esto no es igual para las demás parejas de nanocompuestos; los nanocompuestos NT75 y NT50 presentan módulos ligeramente más elevados ($E_I = 5.20$ MPa y $E_I = 6.13$ MPa, respectivamente) que los mostrados por sus contrapartes híbridas GS50 y GS75 ($E_I = 6.72$ MPa y $E_I = 6.48$ MPa, respectivamente). Este comportamiento de los módulos E_I se mantiene de forma similar en los módulos E_{II} (ver Figura 3.10b), siendo mayor para NT100, GS25 y GS50. Sin embargo, los módulos E_{II} de los nanocompuestos y del polímero son de menor magnitud que los módulos E_I de los mismos.

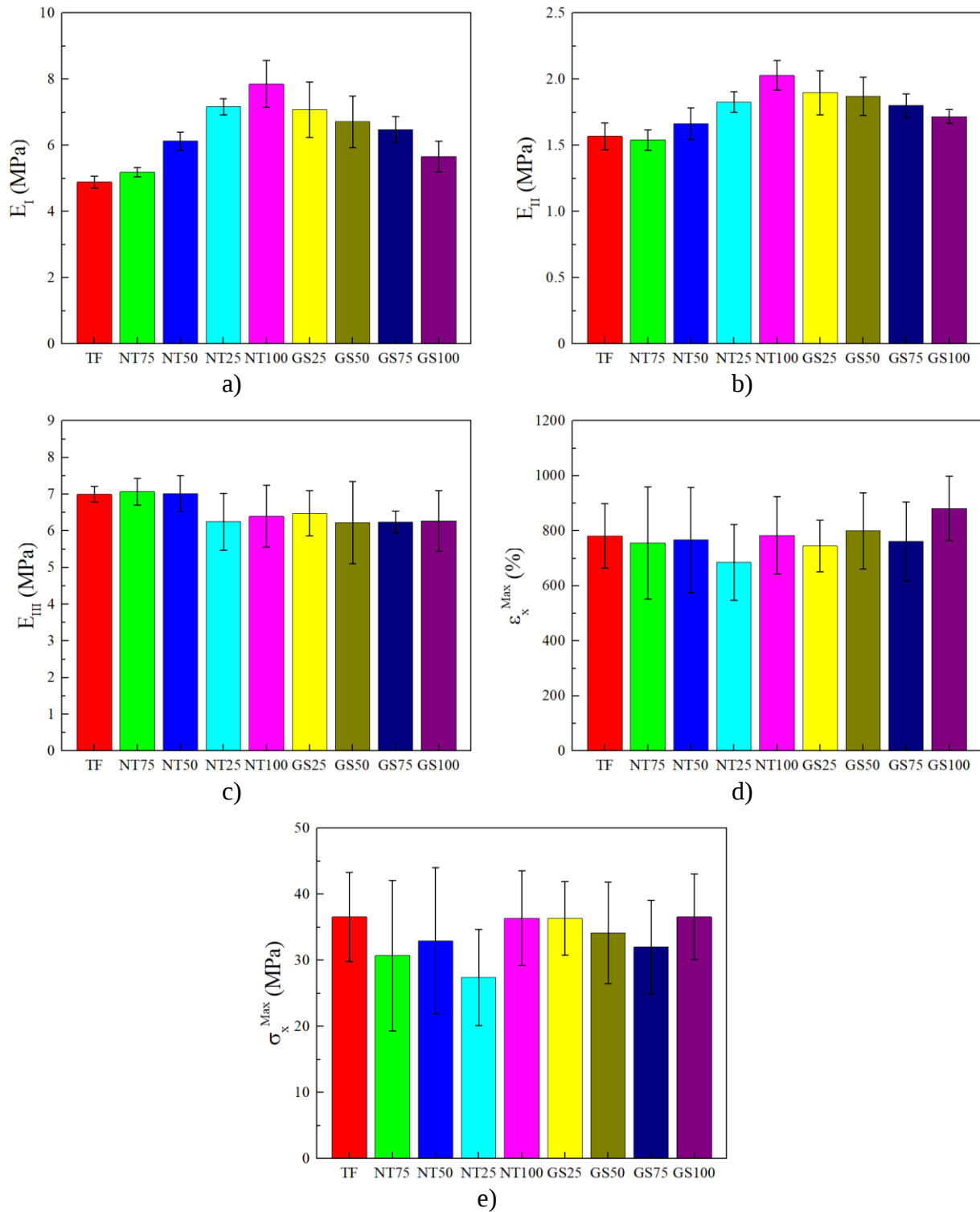


Figura 3.10. Propiedades mecánicas de los nanocompuestos a tensión uniaxial medidas con desplazamiento de cabezal. **a)** E_I , **b)** E_{II} , **c)** E_{III} , **d)** ϵ_x^{Max} , **e)** σ_x^{Max} .

Es bien sabido que los elastómeros como el TF (es un poliuretano segmentado, ver Figura 2.1) están formados por cadenas poliméricas de segmentos rígidos y flexibles [72]. La

proporción de estos segmentos rígidos y flexibles es uno de los principales factores que determina el comportamiento mecánico de este tipo de elastómeros [47,102–104]. El comportamiento elastomérico es atribuido a la formación de una fase continua (dominios) de segmentos flexibles responsable de la extensibilidad de los poliuretanos segmentados, mientras que los segmentos rígidos forman dominios que actúan como entrecruzamientos físicos, reduciendo el movimiento de los segmentos flexibles [104]. Estas formaciones de dominios de segmentos rígidos y flexibles se ven modificadas con la presencia de las nanoestructuras de carbono [47,102,103,105]. Por esta razón, los nanocompuestos de TF pueden ser considerados como sistemas ternarios, formados por los rellenos, los segmentos rígidos, y los segmentos flexibles, los cuales pueden variar en cantidad, composición química y propiedades físicas. Las interacciones entre la matriz polimérica y las nanoestructuras (MWCNTs y MLGSs) ocurre más fuertemente con los segmentos rígidos a través de puentes de hidrógeno [105]. Dada la geometría y la alta razón de aspecto de los MWCNTs (ver Tabla 2.1), se espera que estos pueden interactuar con una mayor cantidad de dominios de segmentos rígidos a lo largo de la matriz polimérica que las MLGSs. Esto también se puede inferir con el volumen excluido (ver sección 2.4.1). Esto, sumado a la dispersión y morfología de los nanocompuestos (ver Figura 3.1 y Figura 3.2), explica porque el nanocompuesto con una mayor cantidad de MWCNTs (NT100) presenta los mayores módulos de rigidez E_I y E_{II} , mientras que el nanocompuesto con únicamente MLGSs es el que presenta los menores módulos de rigidez. Esta diferencia en las propiedades mecánicas de nanocompuestos elastoméricos con MWCNTs y MLGSs (por separado) ha sido observada previamente, en trabajos como el de Fernández-d’Arlas y colaboradores [105]. Por otro lado, la mayor rigidez presentada por los nanocompuestos híbridos (GS25, GS50 y GS75) con respecto a sus contrapartes con solo MWCNTs (NT25, NT50 y NT75) puede ser atribuida a la mayor concentración total de nanoestructuras (MWCNTs + MLGSs, ver sección 2.2) de los nanocompuestos híbridos ($\Phi_T = 5\%$ p/p), en comparación con sus contrapartes ($\Phi_T = 3.75\%$ p/p, 2.5% p/p y 1.25% p/p para NT25, NT50 y NT75, respectivamente). En el caso de los módulos E_{III} (ver Figura 3.10c), estos son en su mayoría mayores que E_I y E_{II} y no presentan diferencia significativa entre los diferentes materiales investigados, pero también con una tendencia a disminuir conforme la cantidad de MLGSs aumenta. Esto se debe a la orientación y/o cristalización de las cadenas de segmentos flexibles que se alinean en dirección de la

deformación, y que para este nivel de deformaciones (entre 90 y 230%) son los factores dominantes del comportamiento mecánico. De igual manera, la ϵ_x^{Max} (ver Figura 3.10d) y el σ_x^{Max} (ver Figura 3.10e) promedio de los nanocompuestos no presentan diferencias significativas, siendo similares a las del TF ($\epsilon_x^{Max} = 781\%$, $\sigma_x^{Max} = 36.6$ MPa). En algunos casos la ϵ_x^{Max} de los nanocompuestos con respecto al TF puro disminuyó, debido a que las nanoestructuras pueden formar grandes aglomerados que actúan como concentradores de esfuerzos [25,44,54].

3.3.2. Propiedades mecánicas de películas medidas con correlación digital de imágenes

En la Figura 3.11 se muestra el comportamiento mecánico a tensión uniaxial de los nanocompuestos y del polímero medidos con DIC hasta $\epsilon_x = 150\%$. Se observa que todos los nanocompuestos y el polímero presenta un comportamiento mecánico con cierta similitud entre ellos, en congruencia con los resultados de la sección 3.3.1.

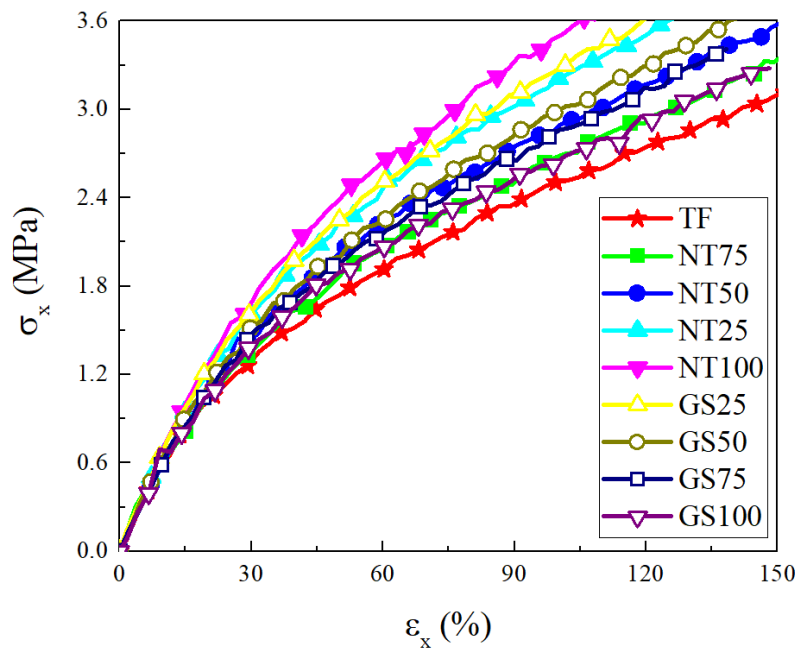
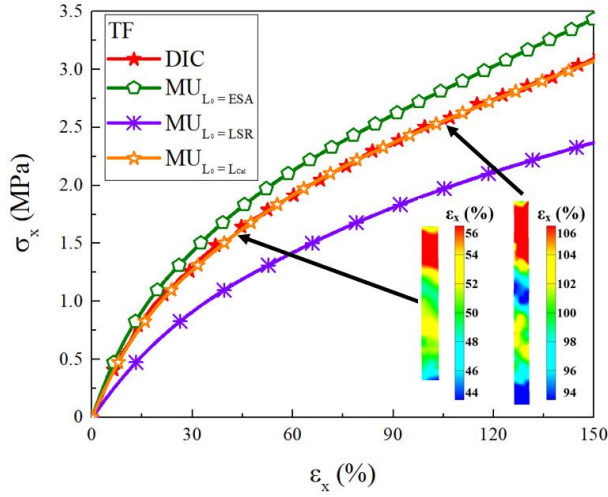
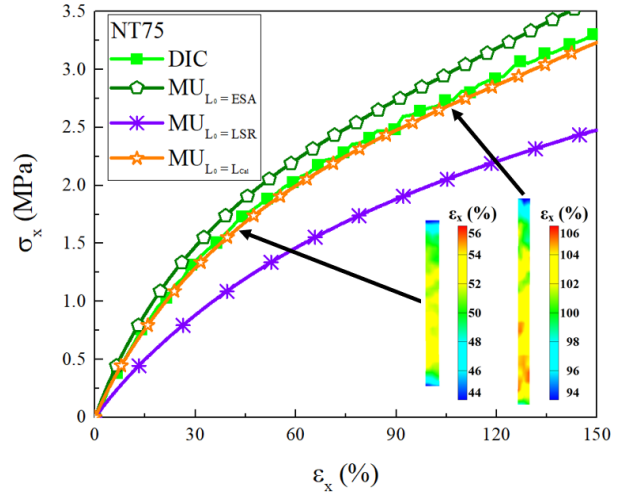


Figura 3.11. Comportamiento mecánico a tensión uniaxial de los especímenes medidos con DIC.

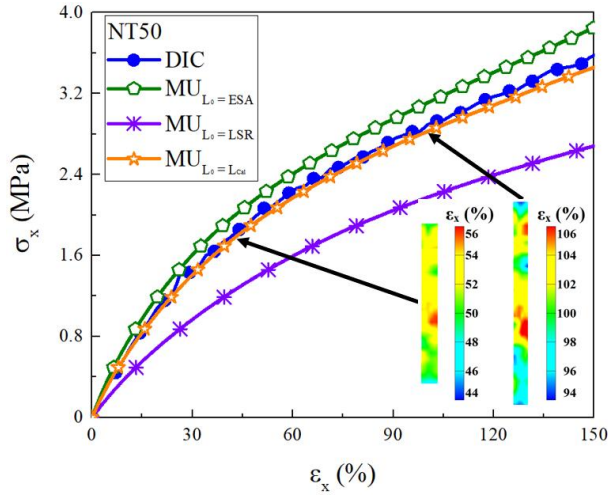
En la Figura 3.12 se presentan los campos de deformación y las curvas σ_x contra ϵ_x de los materiales investigados medidos con DIC y con la MU para tres valores de la longitud inicial, $L_0 = \text{ESA}$ (38.4 mm), $L_0 = \text{LSR}$ (19 mm) y $L_0 = L_{cal}$ (31.8 mm, obtenida a partir de la Ec. (2.23), sección 2.5).



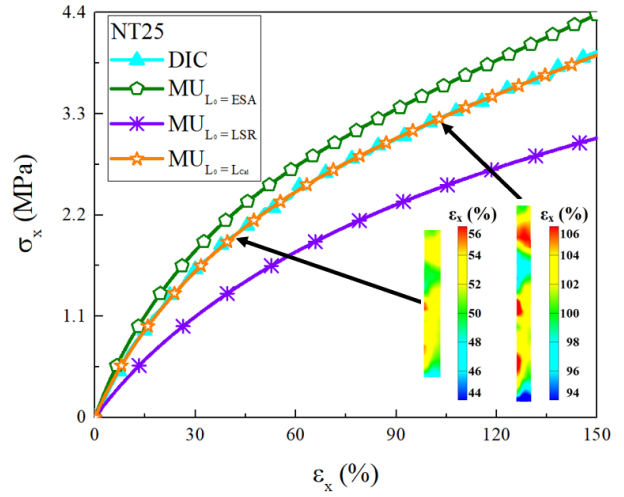
a)



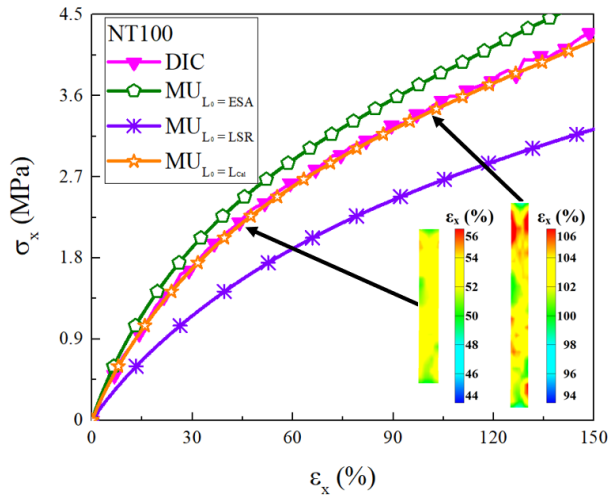
b)



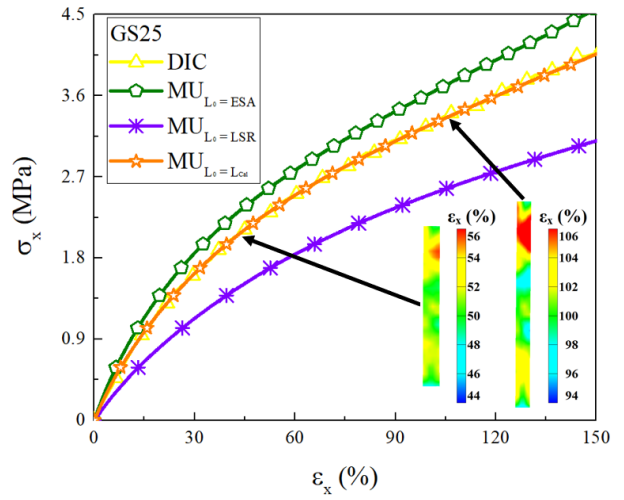
c)



d)



e)



f)

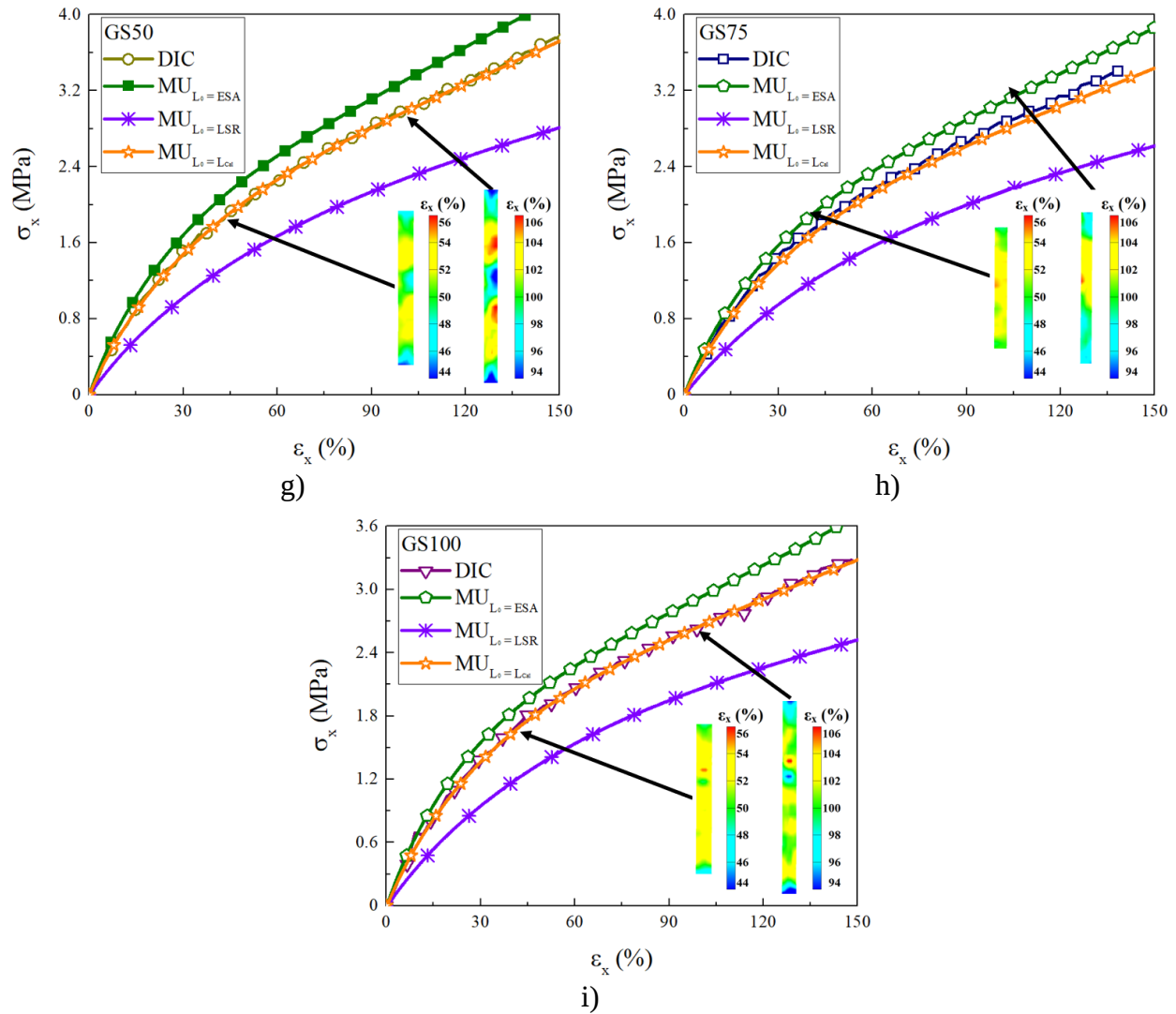
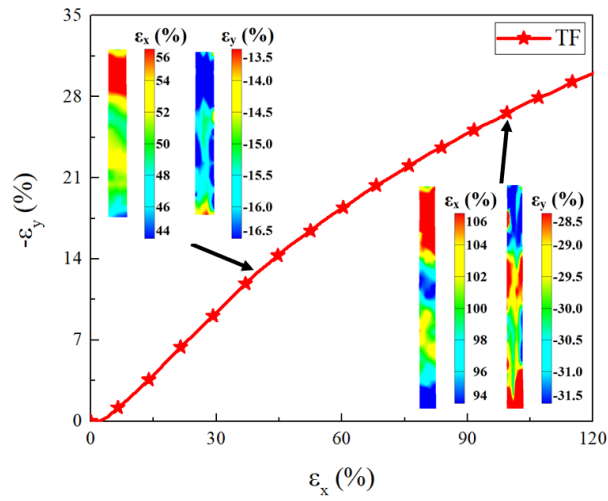


Figura 3.12. Comportamiento mecánico a tensión uniaxial y campos de deformación de los nanocompuestos y del polímero obtenidos de la MU usando diferente L_0 y con DIC. **a)** TF, **b)** NT75, **c)** NT50, **d)** NT25, **e)** NT100, **f)** GS25, **g)** GS50, **h)** GS75, **i)** GS25.

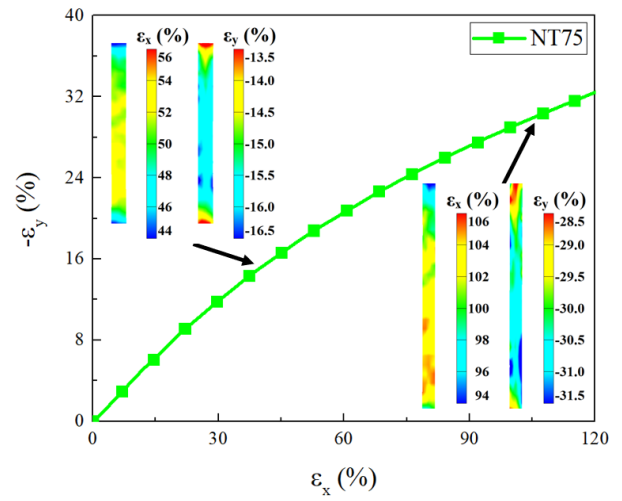
En la Figura 3.12 se observa que las curvas obtenidas con $L_0 = \text{ESA}$ presentan un comportamiento más rígido que las obtenidas con DIC (tomado como referencia). Caso contrario sucede con las curvas obtenidas con $L_0 = \text{LSR}$, cuya rigidez es menor que la medida por DIC. Por otro lado, se obtiene un buen ajuste entre las curvas obtenidas con la L_{cal} y DIC. Los campos de deformación de los materiales medidos con DIC (ver Figura 3.12) muestran gradientes de deformación a lo largo de las probetas con variaciones de hasta 12% de deformación. Estas variaciones se hacen más evidentes conforme la deformación aumenta, como se han observado en otros estudios de Pritchard y colaboradores [66], con PDMS, donde estas variaciones en la deformación se han atribuido a la naturaleza elastomérica de la

matriz (deformaciones no lineales). De acuerdo con principio de Saint-Venant [106] el campo de deformaciones de una probeta sometida a tensión es uniforme en zonas alejadas de la aplicación de la carga. Sin embargo, este principio considera que los materiales son perfectos (sin defectos) y que las deformaciones son puramente elásticas, por lo que no se cumple para materiales elastoméricos. Esto se debe a que los elastómeros presentan deformaciones elásticas y plásticas, causado por el movimiento (desenrollamiento) de sus cadenas poliméricas en dirección de la carga, lo cual no ocurre de manera uniforme debido a las zonas amorfas que presentan dichos materiales [107]. Nótese que algunos especímenes presentan deformaciones ligeramente mayores en la parte superior de la probeta, lo que se debe a que esta parte es la móvil, mientras que la parte interior se queda fija. Es importante mencionar que en estas zonas donde se presentan los mayores gradientes de deformación, fue en donde generalmente se generó la falla (ruptura) de los especímenes. Otra posible razón para estas variaciones localizadas de deformación en los materiales estudiados puede ser causada por la heterogeneidad en la distribución de las nanoestructuras, presentando pequeños aglomerados. Es decir, las zonas con una baja densidad de nanoestructuras de carbono permiten que secciones localizadas se deformen en mayor medida que zonas donde las nanoestructuras tienen mayor densidad. Esto se puede correlacionar con la morfología de los compuestos, evidenciada en las imágenes ópticas de la Figura 3.1, donde se discute la morfología de los nanocompuestos.

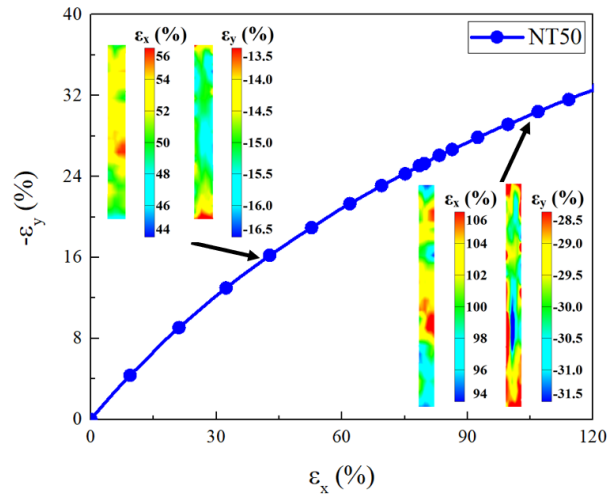
En la Figura 3.13 se presentan los campos de deformación y las curvas de deformación transversal (ε_y) contra deformación longitudinal (ε_x) de los materiales estudiados obtenidas con DIC. Se observa que las curvas completas de ε_y contra ε_x presentan un comportamiento no lineal, que puede aproximarse a un ajuste lineal para deformaciones menores a ~35%. Por esta razón, se optó por obtener la razón de Poisson (ν_{xy}) de los materiales en un intervalo de 0 a 35% de deformación en ε_x . Aquí, los campos de deformación en ε_y y ε_x nuevamente presentan ciertas variaciones locales. Sin embargo, en el caso de ε_y , la variación de la deformación a lo largo de la probeta es menor en comparación con ε_x , donde ε_y solo presentó variaciones de hasta un 7%. Tal como sucede con ε_x , la variación de ε_y se hace más evidente conforme la deformación incrementa. Como se mencionó anteriormente, estos gradientes pueden deberse a la alta flexibilidad de la probeta (dada su naturaleza elastomérica) y a la mayor concentración de nanoestructuras de carbono en ciertas zonas de esta.



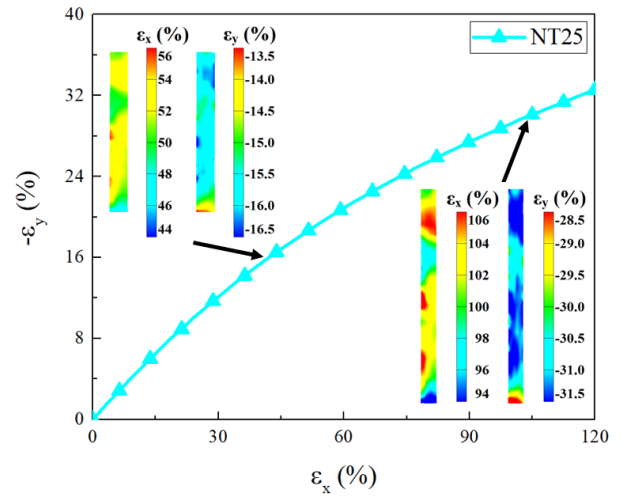
a)



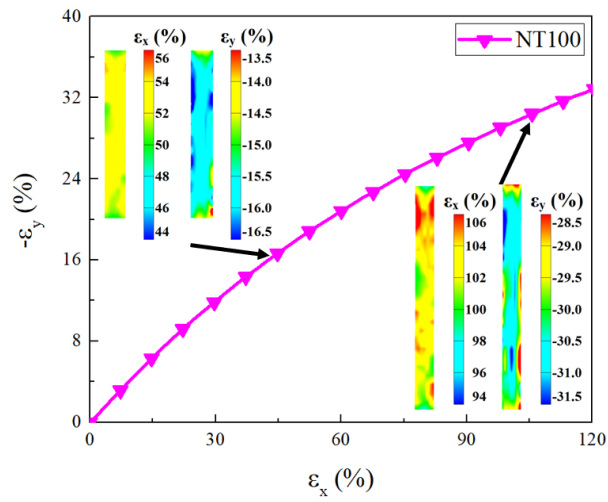
b)



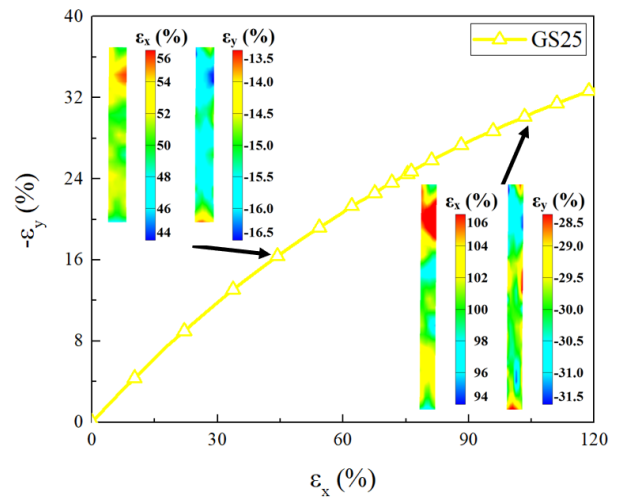
c)



d)



e)



d)

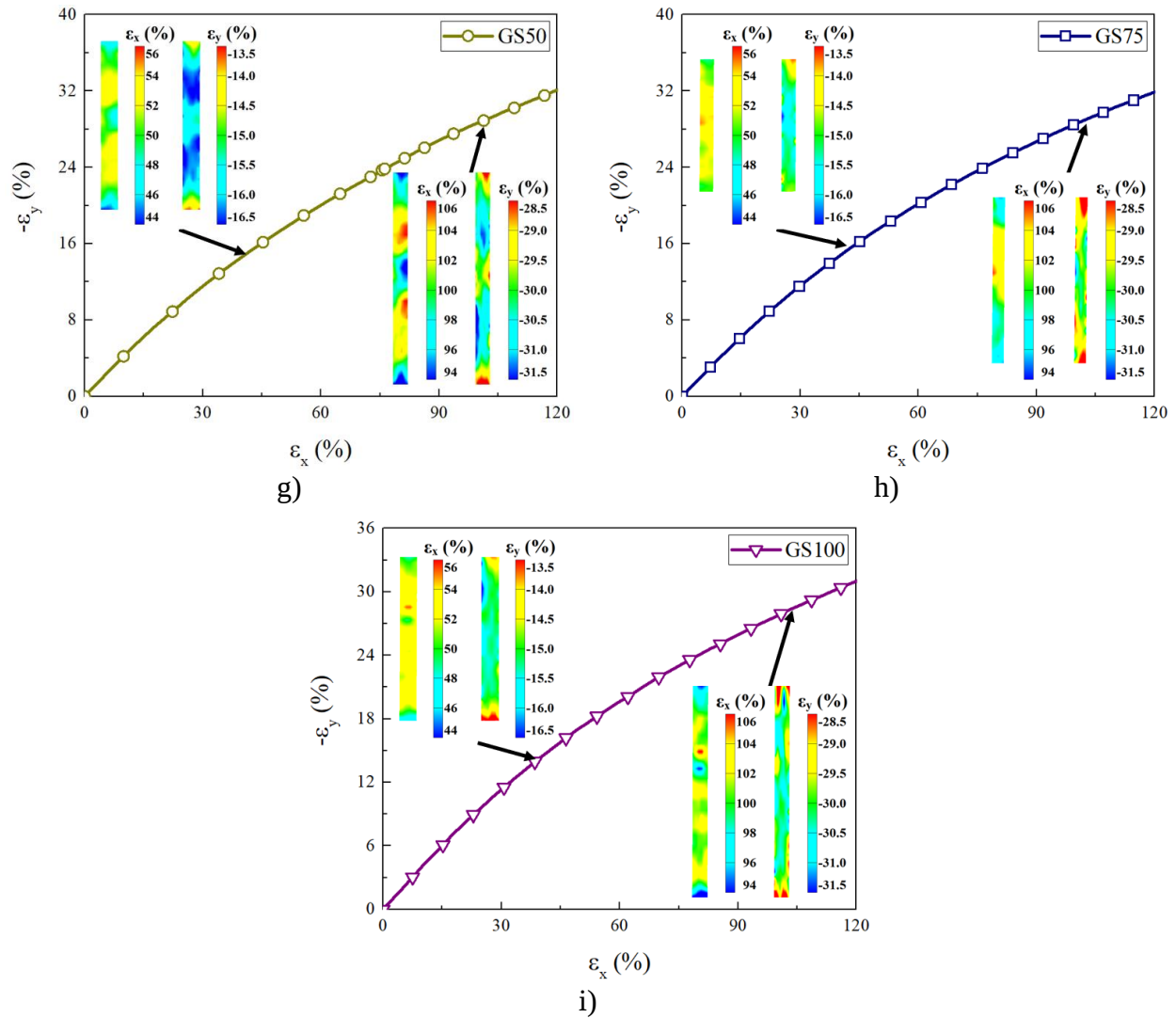


Figura 3.13. Deformación longitudinal (ϵ_x) contra deformación transversal (ϵ_y) y campos de deformación de los nanocompuestos y del polímero, obtenidas de la MU usando diferente L_0 y con DIC. **a)** TF, **b)** NT75, **c)** NT50, **d)** NT25, **e)** NT100, **f)** GS25, **g)** GS50, **h)** GS75, **i)** GS25.

En la Figura 3.14 se presenta una comparación de los módulos de rigidez a tensión uniaxial (E_I , E_{II}) de los nanocompuestos y del polímero, obtenidos con la MU (con L_0 = ESA, LSR y L_{cal}) y con DIC. Se observa que los módulos E_I^{DIC} (Figura 3.14a) siguen la misma tendencia que los módulos E_I^{MU} con L_0 = ESA (38.4 mm) pero con menor magnitud, y difieren por un factor de escala que es aproximadamente constante. Por el contrario, los módulos E_I^{MU} con L_0 = LSR (19 mm) presentan menor magnitud que los módulos E_I^{DIC} , y también difieren por (otro) factor de escala. Este mismo comportamiento es exhibido por los módulos E_{II} (Figura 3.14b). Por otro lado, los módulos E_I y E_{II} obtenidos con L_0 = L_{cal} (31.8 mm) son muy similares entre DIC y la MU.

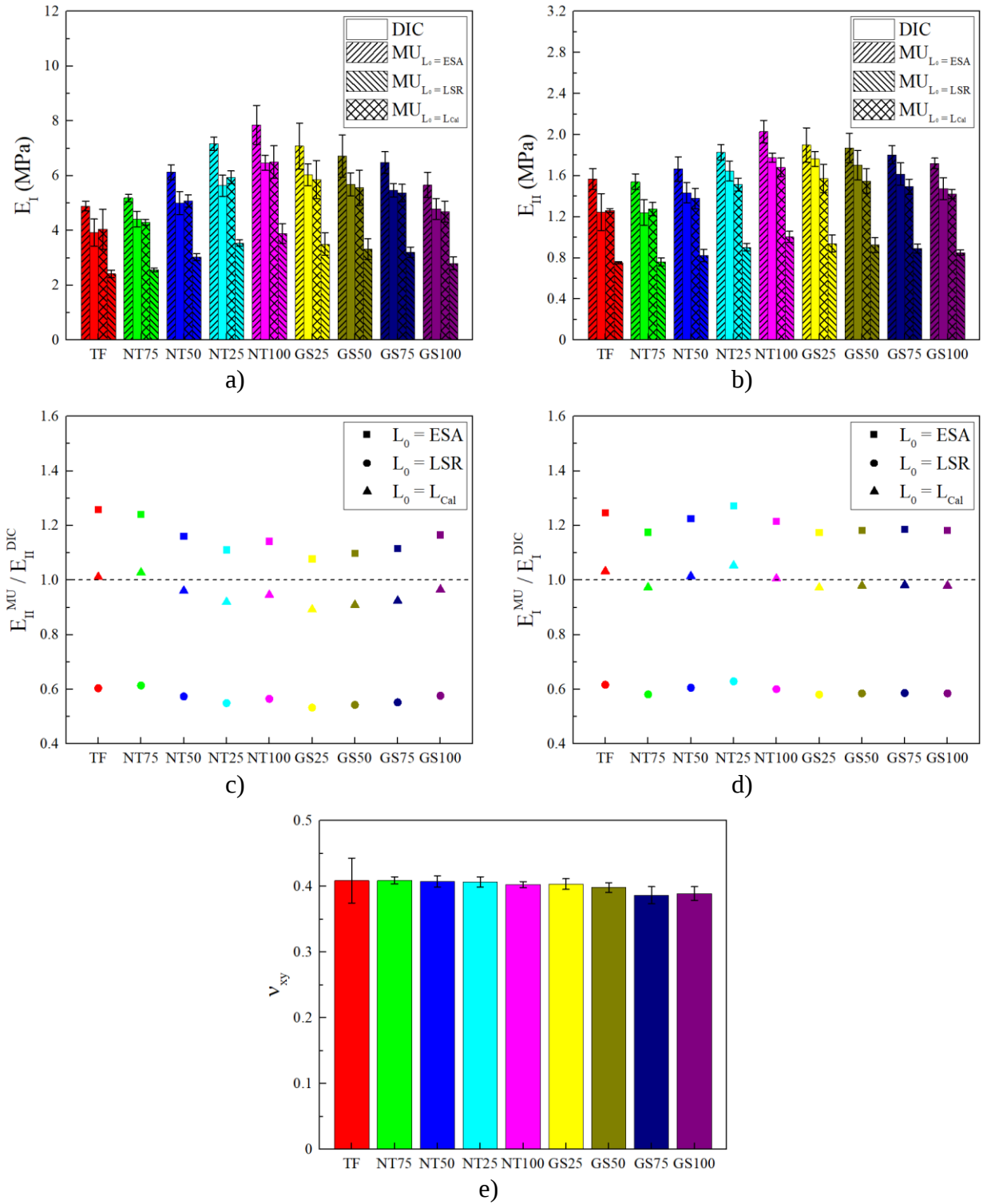


Figura 3.14. Comparación de las propiedades mecánicas a tensión uniaxial de los nanocompuestos y del polímero medidas con MU (usando $L_0 = \text{ESA}$, LSR y L_{Cal}) y con DIC. **a)** E_I , **b)** E_{II} , **c)** $E_I^{\text{MU}} / E_I^{\text{DIC}}$, **d)** $E_{II}^{\text{MU}} / E_I^{\text{DIC}}$, **e)** v_{xy} .

Como se muestra en la Figura 3.14c, la razón entre los módulos E_I^{MU} respecto a los módulos E_I^{DIC} (E_I^{MU}/E_I^{DIC}) es de $\sim 20\%$ mayor y del $\sim 40\%$ menor para los módulos E_I^{MU} con $L_0 = \text{ESA}$ y LSR , respectivamente. Esta discrepancia se mantiene de manera similar con los módulos E_{II}^{MU} con $L_0 = \text{ESA}$ y LSR respecto a los módulos E_{II}^{DIC} (E_{II}^{MU}/E_{II}^{DIC} , ver Figura 3.14d). La longitud L_{cal} (31.8 mm) es $\sim 17\%$ más pequeña que la longitud ESA (38.4 mm). Esto indica que al usar una L_0 con alrededor del 83% de la longitud del ESA se obtiene una muy buena precisión entre las propiedades mecánicas obtenidas con la MU y DIC en estos materiales (elastoméricos). Para el caso de la razón de Poisson ν_{xy} (Figura 3.14e), los nanocompuestos presentaron valores similares al del TF puro ($\nu_{xy} = 0.41$). Entre los nanocompuestos no se observó una diferencia significativa de la razón de Poisson, alcanzando todos valores de entre 0.38 y 0.42.

3.4. Propiedades piezorresistivas de películas de materiales compuestos a tensión uniaxial

3.4.1. Propiedades piezorresistivas de películas medidas con desplazamiento de cabezal

La caracterización piezorresistiva solo se llevó a cabo para los nanocompuestos de la Tabla 2.2 que presentaron suficiente conductividad eléctrica ($\sigma_e > 10^{-6} \text{ S/m}$). Para el caso de películas, estos corresponden a NT25, NT50, NT100, GS25 y GS50, los cuales presentan todos $R_0 < 20 \text{ G}\Omega$. De igual manera, solo se presentan el comportamiento piezorresistivo de los materiales hasta un 50% de deformación, dado que, a deformaciones mayores, la resistencia eléctrica (R) superó el límite de medición del equipo ($R < 20 \text{ T}\Omega$). Los resultados discutidos en esta sección fueron obtenidos con el desplazamiento del cabezal de la MU usando $L_0 = \text{ESA}$ (38.4 mm).

En la Figura 3.15 se muestran el comportamiento piezorresistivo bajo tensión uniaxial de los nanocompuestos. En la Figura 3.15a se observa que todos los nanocompuestos caracterizados presentan un comportamiento no lineal con cambios fraccionales de resistencia eléctrica ($\Delta R/R_0$) muy grandes, de miles de veces R_0 . Este comportamiento supone una gran modificación en la morfología de la red conductora y un cambio en la distancia entre las nanoestructuras (MWCNTs y MLGSs) que afecta a la resistencia eléctrica, ya sea por contacto directo entre las nanoestructuras o a través del efecto túnel cuántico [22,50,80,108–111]. Los cambios en la morfología de la red conductora de los nanocompuestos son más

drásticos dada la naturaleza elastomérica del TF, lo que causa los grandes cambios de resistencia eléctrica, incluso a deformaciones menores al 10% (ver inserto en la Figura 3.15). Los factores de galga GF_I ($0 < \sigma_x < 0.5$ MPa) y GF_{II} (1.5 MPa $< \sigma_x < 2$ MPa) de los nanocompuestos con ε_x medida con la MU se muestran en la Figura 3.15b y Figura 3.15c, respectivamente. A bajos esfuerzos/deformaciones (Figura 3.15b), se observa que los nanocompuestos con solo MWCNTs (NT25, NT100 y NT50) presentan mayor GF_I que los híbridos (GS25 y GS50), siendo el mayor valor promedio $GF_I = 323$ para NT25. Para el caso de los nanocompuestos GS50 y su contraparte, NT50, estos presentan valores de GF_I que oscilan alrededor de $GF_I = \sim 200$ y cercanos entre sí, con cierta tendencia de GS50 a mayores factores de galga, pero diferencias que no son estadísticamente significativas. Esto indica que la presencia de MLGSs en estos nanocompuestos elastoméricos no representa una mejora significativa en la sensibilidad piezorresistiva, estando la respuesta dominada por la morfología elongada de los MWCNTs. Esto puede deberse a que, debido a su morfología, los MWCNTs interactúan con una mayor cantidad de dominios de segmentos rígidos del TF (ver sección 3.3), lo cual origina el dominio de los MWCNTs en la respuesta piezorresistiva del compuesto. Otro fenómeno importante que se observa al comparar los nanocompuestos NT25, NT50 y NT100 es que la sensibilidad piezorresistiva tiende a decaer con el aumento de la concentración total de MWCNTs, como se ha observado en otros trabajos [49,112]. Por otro lado, para las deformaciones entre el 40% y el 50% (Figura 3.15c), la sensibilidad piezorresistiva GF_{II} de los nanocompuestos se incrementa hasta 20 veces y las tendencias cambian ligeramente respecto a GF_I , manteniéndose el valor mayor para NT25 ($GF_{II} = 5842$), seguido del GS50 ($GF_{II} = 5386$). Sin embargo, considerando la dispersión de los datos, GF_{II} para GS50 es similar a su contraparte NT50 ($GF_{II} = 4677$). Para este nivel de deformación, la tendencia del factor de galga GF_{II} es a incrementar conforme la concentración relativa de MLGSs se hace mayor en los nanocompuestos híbridos. Esto es opuesto a lo que ocurre con su conductividad eléctrica (σ_e , Figura 3.3), la cual decrece a mayor cantidad relativa de MLGSs, lo cual supone una relación inversa entre σ_e y GF_{II} . Una mayor σ_e por lo general supone una mayor densidad de redes conductoras redundantes, lo que implica que, al deformar el material, la ruptura de algunos de estos caminos conductores no cause un gran cambio en su resistencia eléctrica inicial (R_0) y, por lo tanto, su sensibilidad piezorresistiva es menor que la de un material con una menor σ_e . La falta de observación del “efecto híbrido”

en la sensibilidad piezorresistiva esta indudablemente relacionada con la morfología de las redes formadas. Como se observa en la morfología en la mesoescala (Figura 3.1) y microescala (Figura 3.2), la dispersión y distribución de las MLGSs en los nanocompuestos híbridos no fue la idónea, y esta pobre interacción entre las MLGSs y los MWCNTs (únicamente de efecto colaborativo para σ_e , ver sección 3.2.1) ocasionan la ausencia de efectos sinérgicos en la respuesta piezorresistiva.

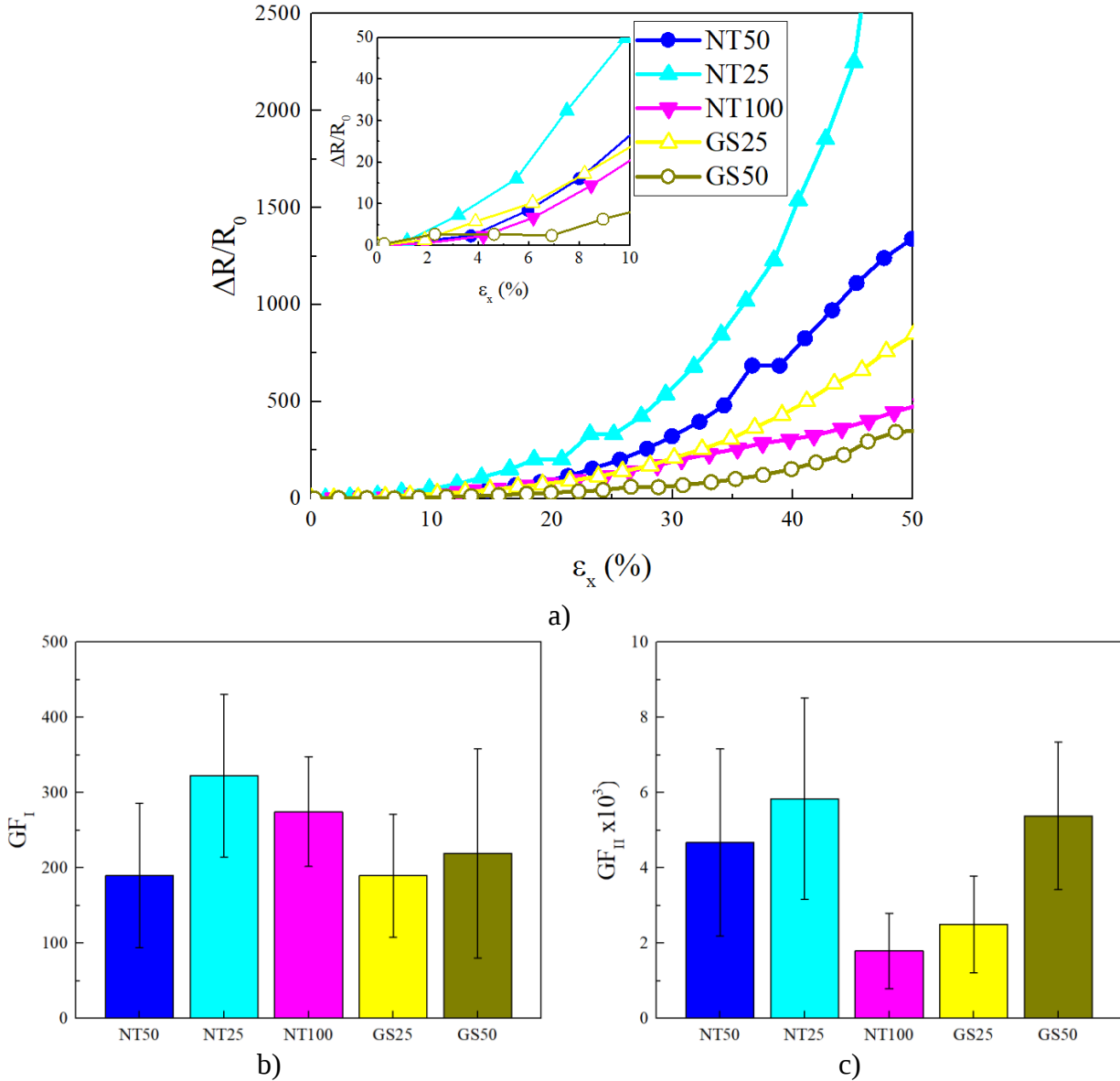


Figura 3.15. Propiedades piezorresistivas bajo tensión uniaxial de los nanocompuestos con ϵ_x medida con el desplazamiento del cabezal de la MU. **a)** Comportamiento piezorresistivo, **b)** GF_I , **c)** GF_{II} .

Valores similares de GF han sido reportados para este tipo de nanocompuestos con matriz elastomérica, tanto con MWCNTs [47,49,102] o MLGSs [113], como, en menor medida con sistemas híbridos [60,105,108]. La alta sensibilidad piezorresistiva de los nanocompuestos elastoméricos, incluso a bajas deformaciones, y su gran capacidad de deformación los hace atractivos para fabricar sensores flexibles. Esta es una de las razones por las que en la sección 3.5 se discute la posible aplicación de los nanocompuestos estudiados en esta sección como sensores cilíndricos huecos (tubos) de presión flexibles.

3.4.2. *Propiedades piezorresistivas de películas medidas con correlación digital de imágenes*

En la Figura 3.16 se muestra el comportamiento piezorresistivo de los nanocompuestos con sus respectivos campos de deformación a $\varepsilon_x = 50\%$, obtenidas con DIC. Se observa que todas las curvas de $\Delta R/R_0$ contra ε_x presentan comportamiento no lineal, que se correlaciona de muy buena manera con la curva σ_x contra ε_x de cada material. Sin embargo, la no linealidad de las curvas de $\Delta R/R_0$ es mayor que la presentada por la respuesta mecánica. Este comportamiento no lineal es común en nanocompuestos con matriz elastomérica [58,79,114]. En el caso de los nanocompuestos a base de TF modificado, esto se debe a las grandes deformaciones que permiten los segmentos flexibles y a la relativa facilidad en que estos se deforman, agrandando la distancia de separación entre las nanoestructuras y modificando la morfología del nanocompuesto, y por consecuencia, incrementando su resistencia eléctrica en gran medida ante pequeñas deformaciones. Este incremento de $\Delta R/R_0$ es más grande para el nanocompuesto NT25, el cual es de ~ 1400 al 50% de deformación, mientras que el nanocompuesto NT50 es que el presenta el menor incremento de $\Delta R/R_0$ con ~ 200 a la misma deformación. Por otro lado, los campos de deformación presentan variaciones localizadas de deformación muy similares a las presentadas en la Figura 3.12. En algunos casos las variaciones son más grandes cerca de los electrodos, sin embargo, esto no representó efectos significantes en las propiedades mecánicas medidas de estos nanocompuestos. Esto se sabe porque los módulos de rigidez medidos en este tipo de probetas (con electrodos) y las probetas usadas en la sección 3.3.2 (sin electrodos) presentaron valores similares.

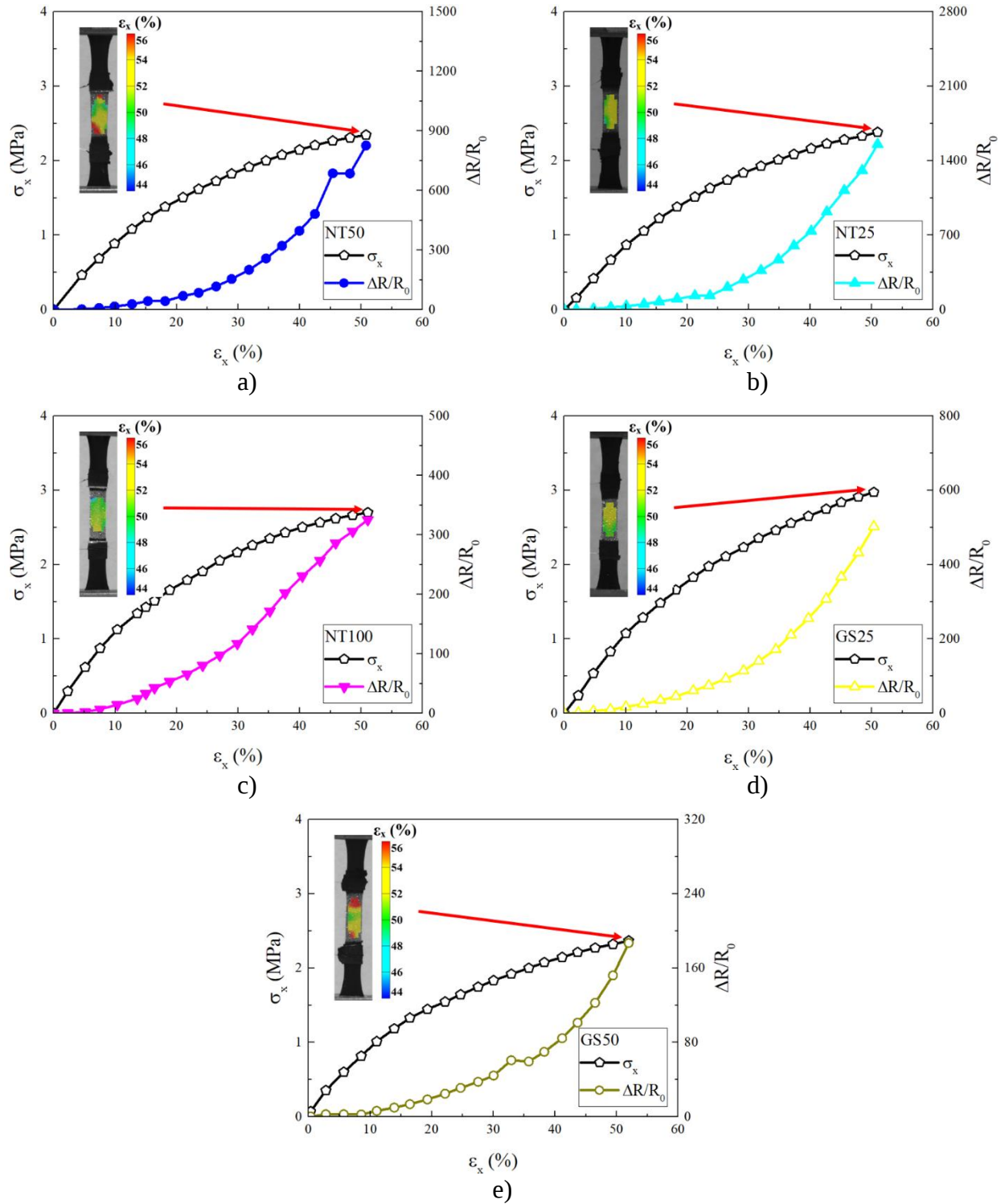


Figura 3.16. Comportamiento piezorresistivo a tensión uniaxial y campos de deformación de los nanocompuestos medidos con DIC. **a)** NT50, **b)** NT25, **c)** NT100, **d)** GS25, **e)** GS50.

En la Figura 3.17 se muestra un resumen comparativo del comportamiento piezorresistivo bajo tensión uniaxial de los nanocompuestos medido con DIC. Se observa las curvas

presentan muy buena congruencia con la forma y tendencias de las curvas obtenidas con las mediciones de ε_x por la MU (Figura 3.15a). Sin embargo, los cambios fraccionales de resistencia eléctrica a 50% de deformación presentados por los nanocompuestos medidos con DIC (Figura 3.17) son diferentes que los mostrados en la Figura 3.15a cuando se midió ε_x con el desplazamiento de cabezal de la MU con $L_0 = \text{ESA}$ (38.4 mm). Esto se debe a la naturaleza de medición de ε_x en ambos métodos que ocasiona que las mediciones con el cabezal de la MU tengan deformaciones en exceso. La técnica de DIC obtiene la deformación por un método óptico directamente sobre la superficie del material y sin contacto; por otro lado, la medición con el desplazamiento del cabezal de la MU conlleva otras deformaciones consigo, como lo son los ajustes mecánicos entre los agarres, la rigidez no infinita de los elementos de la fijación mecánica, o incluso, en algunos casos, los posibles corrimientos de los especímenes en las mordazas del equipo durante el ensayo.

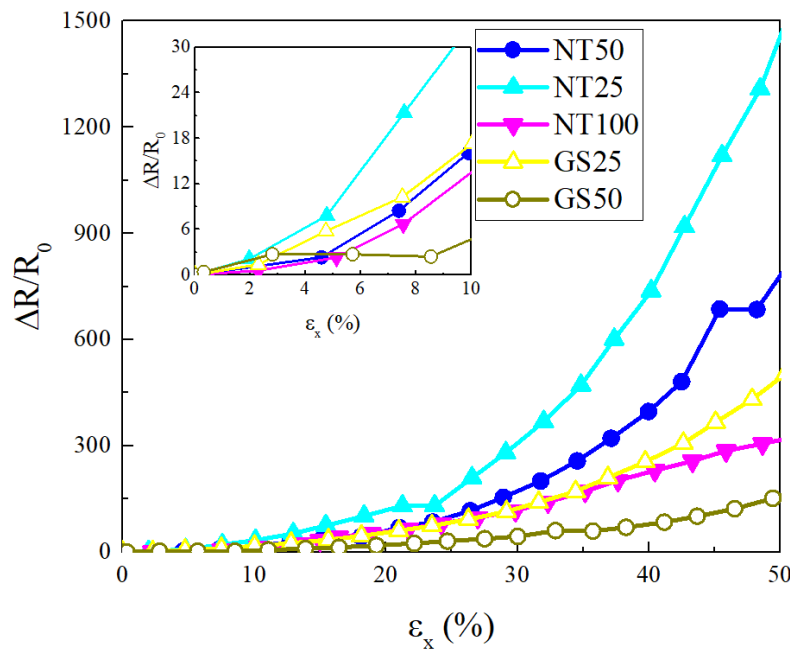


Figura 3.17. Comportamiento piezorresistivo bajo tensión uniaxial de los nanocompuestos midiendo ε_x con DIC.

En la Figura 3.18 se presenta la comparación de las curvas de $\Delta R/R_0$ contra ε_x medidas con el desplazamiento del cabezal de la MU y con DIC. Se observa que las curvas piezorresistivas obtenidas con la MU respecto a las obtenidas con DIC presentan una correlación muy similar a que las propiedades mecánicas presentadas en la sección 3.3.2 (ver Figura 3.12). Esto indica que el causante de las diferencias es la técnica de medición de la deformación.

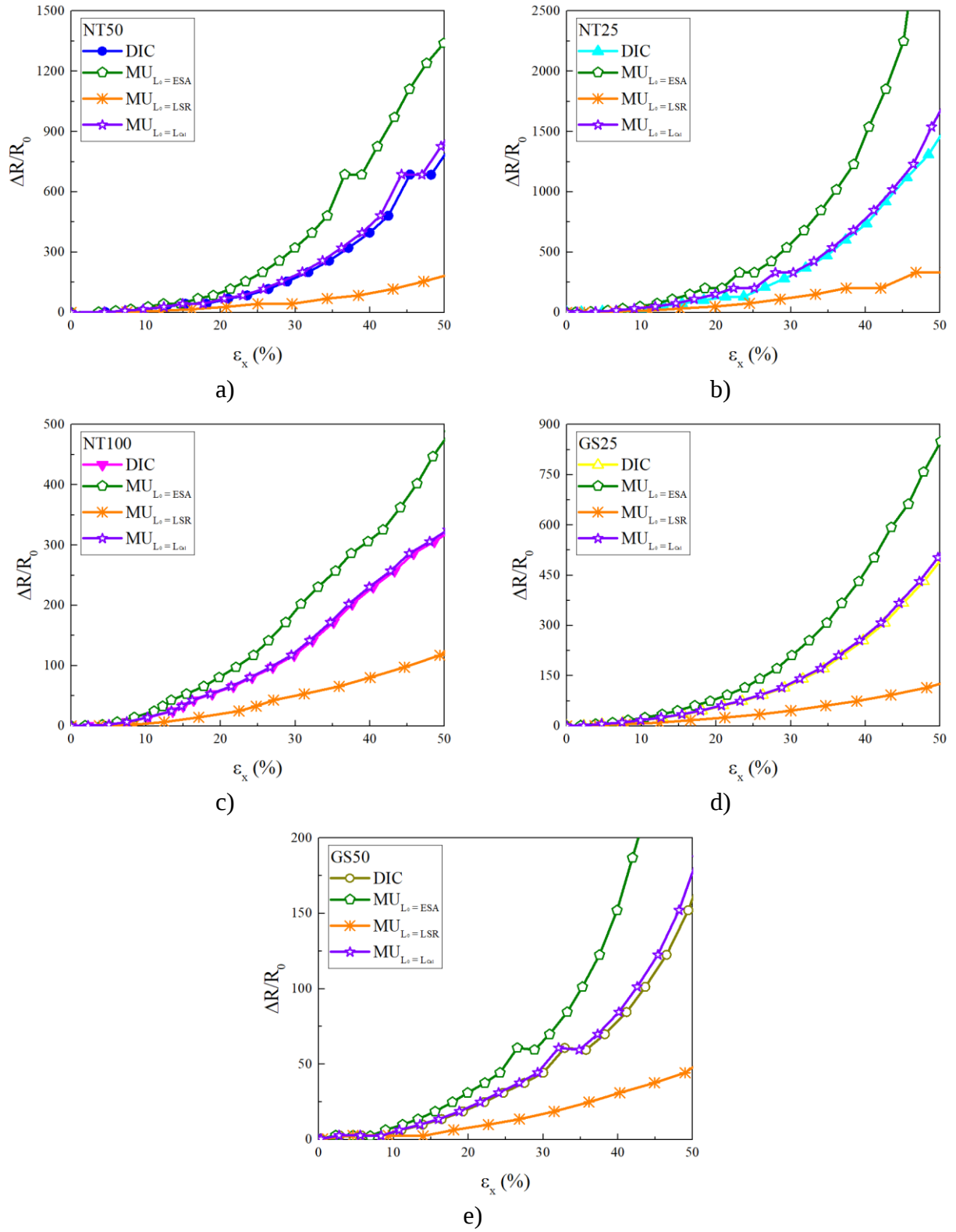


Figura 3.18. Comportamiento piezorresistivo a tensión uniaxial de los nanocompuestos medido con el desplazamiento del cabezal de la MU (con $L_0 = \text{ESA}$, LSR y L_{cal}) y con DIC. **a)** NT50, **b)** NT25, **c)** NT100, **d)** GS25, **e)** GS50.

Los valores de $\Delta R/R_0$ medidos con el desplazamiento del cabezal de la MU y $L_0 = \text{ESA}$ (38.4 mm) presentan mayores valores de $\Delta R/R_0$ con respecto a las medidas con DIC a la misma ε_x . Por el contrario, las mediciones realizadas con MU y $L_0 = \text{LSR}$ (19 mm) presentan menores valores $\Delta R/R_0$ con respecto a las medidas con DIC. Sin embargo, cuando se usa para la MU la longitud calibrada $L_0 = L_{cal}$ (31.8 mm), se obtiene una excelente correlación entre los valores de $\Delta R/R_0$ medidos con el desplazamiento de cabezal de la MU y con el DIC. En la Figura 3.19 se muestra una comparación de los factores de galga GF_I ($0 < \sigma_x < 0.5 \text{ MPa}$) y GF_{II} ($1.5 \text{ MPa} < \sigma_x < 2 \text{ MPa}$) obtenidos con la MU ($L_0 = \text{ESA}$, LSR y L_{cal}) y con DIC, y sus respectivas razones con respecto a los factores de galga obtenidos con DIC. Se observa que los factores de galga GF_I (Figura 3.19a) y GF_{II} (Figura 3.19b) medidos con la MU con $L_0 = \text{ESA}$ (38.4 mm) son los de magnitud más alta, mientras que los medidos con MU con $L_0 = \text{LSR}$ (19 mm) son los de menor magnitud. Estas relaciones entre los factores de galga GF_I medidos con MU y con DIC son de ~ 1.2 mayor para $L_0 = \text{ESA}$ y ~ 0.6 para $L_0 = \text{LSR}$, Figura 3.19c; esta relación es muy similar para GF_{II} (ver Figura 3.19d). La comparación de los factores de galga GF_I (Figura 3.19a) y GF_{II} (Figura 3.19b) de los nanocompuestos presenta relaciones muy similares a las de los módulos de rigidez (Figura 3.14), debido a que en ambos casos las diferencias se deben a la selección de L_0 , es decir, un factor constante en ε_x usada para obtener las propiedades mecánicas y piezorresistivas es un simple factor. Por esta razón, la selección de L_0 resulta importante a la hora de obtener los factores de galga de los nanocompuestos. Para el caso de los factores de galga obtenidos con L_{cal} , se observa que estos coinciden en muy buena manera con los obtenidos con DIC. Este ajuste de los factores de galga obtenido con L_{cal} indica que es posible obtener resultados de bastante precisión midiendo únicamente con el desplazamiento de la máquina de pruebas universales, siempre que se seleccione la L_0 adecuada o bien, se calibre con DIC. Para nanocompuestos con matriz elastomérica similares a los presentados en este trabajo, y con probetas de dimensiones similares, una selección de L_0 del 83% del espacio entre la sección amplia puede dar resultados bastante precisos de los factores de galga.

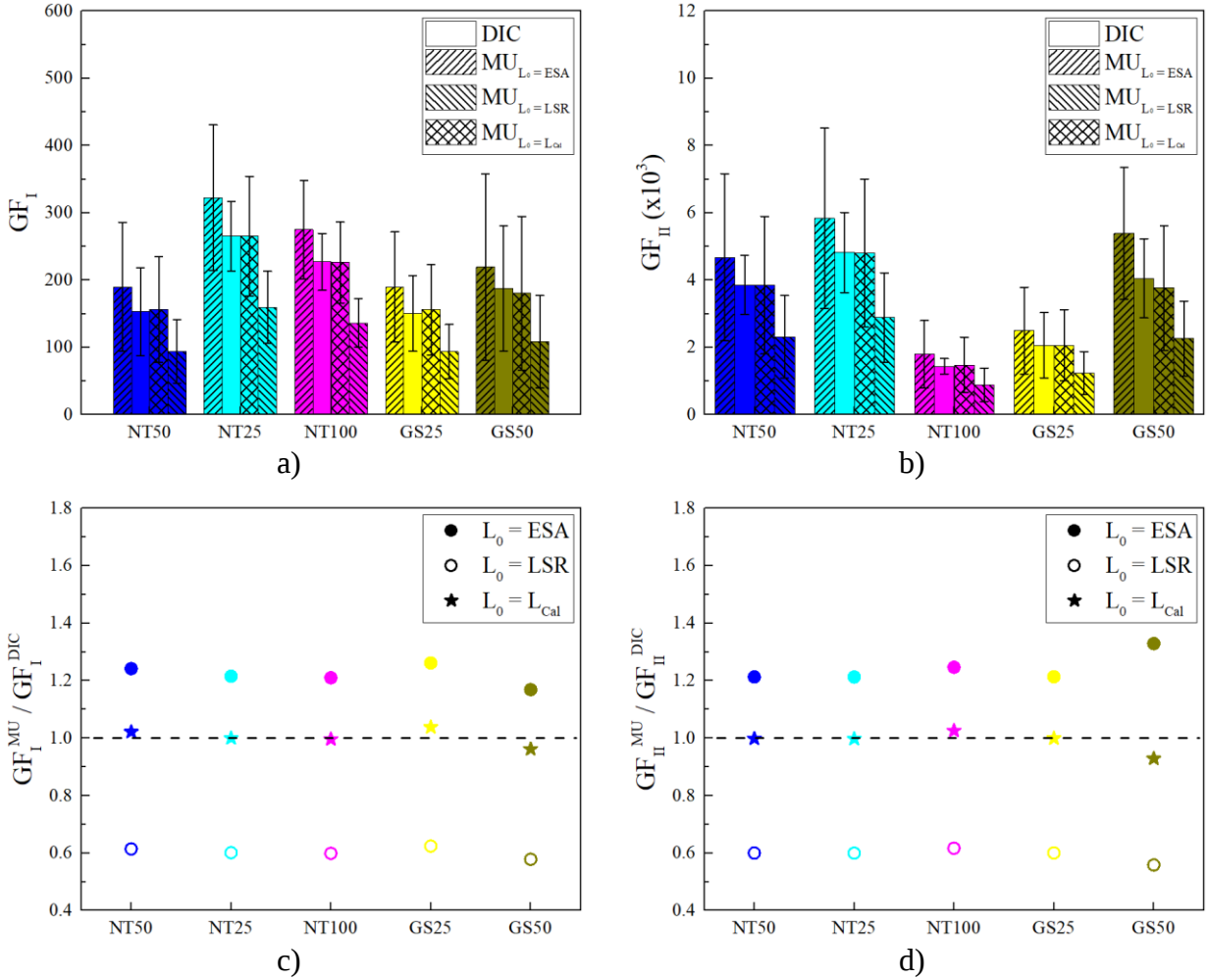


Figura 3.19. Propiedades piezorresistivas bajo tensión uniaxial medidas con DIC. **a)** GF_I , **b)** GF_{II} , **c)** GF_I^{MU} / GF_I^{DIC} , **d)** $GF_{II}^{MU} / GF_{II}^{DIC}$.

3.5. Propiedades electromecánicas de tubos de materiales compuestos sometidos a presión

3.5.1. Propiedades mecánicas de tubos sometidos a presión interna

En la Figura 3.20 se muestra el comportamiento mecánico de los tubos de nanocompuestos y del polímero sometidos a presión interna. Se observa un comportamiento lineal en las curvas de presión interna (P) contra deformación circunferencial (ε_θ) por debajo de niveles de presión de 150 kPa. Por encima de este nivel de presión, la deformación de los tubos aumenta en mayor medida que los incrementos de presión, por lo que la curva adquiere un comportamiento no lineal. Este comportamiento es similar para todos los nanocompuestos y el TF, pero con diferentes pendientes (cuyo inverso es la complianza, C) y diferentes presiones de estallido (P_{Max}).

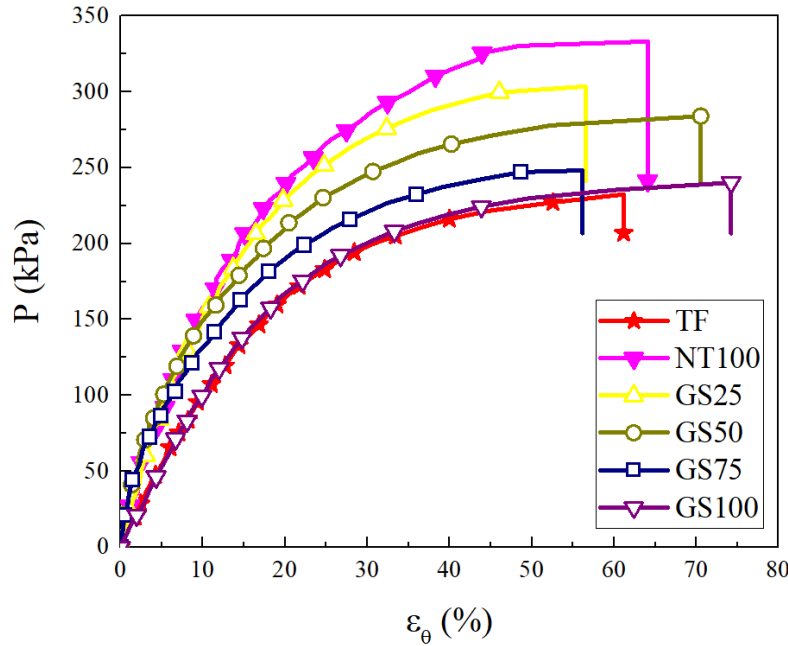
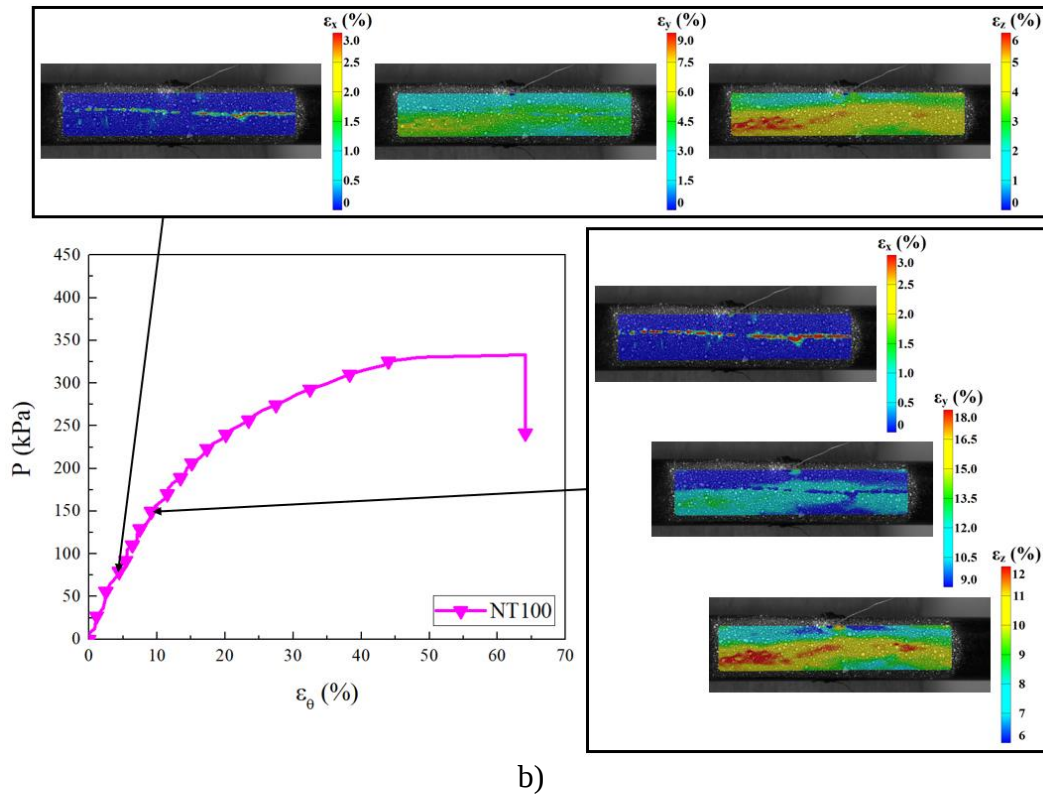
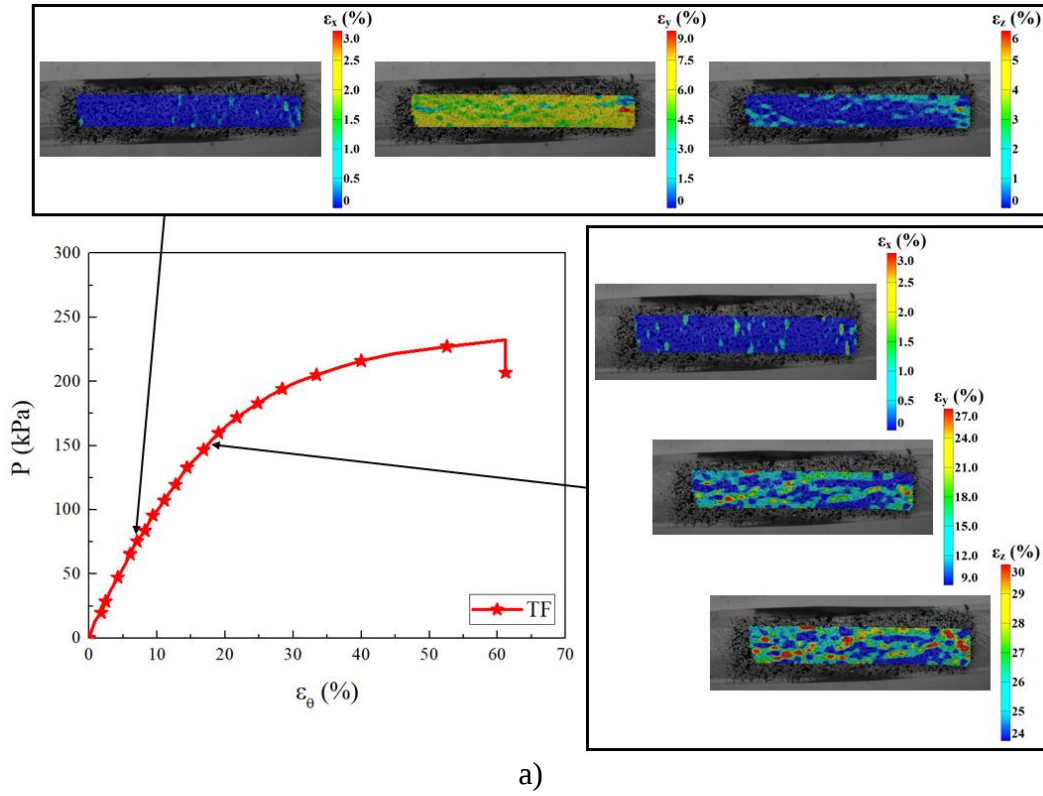
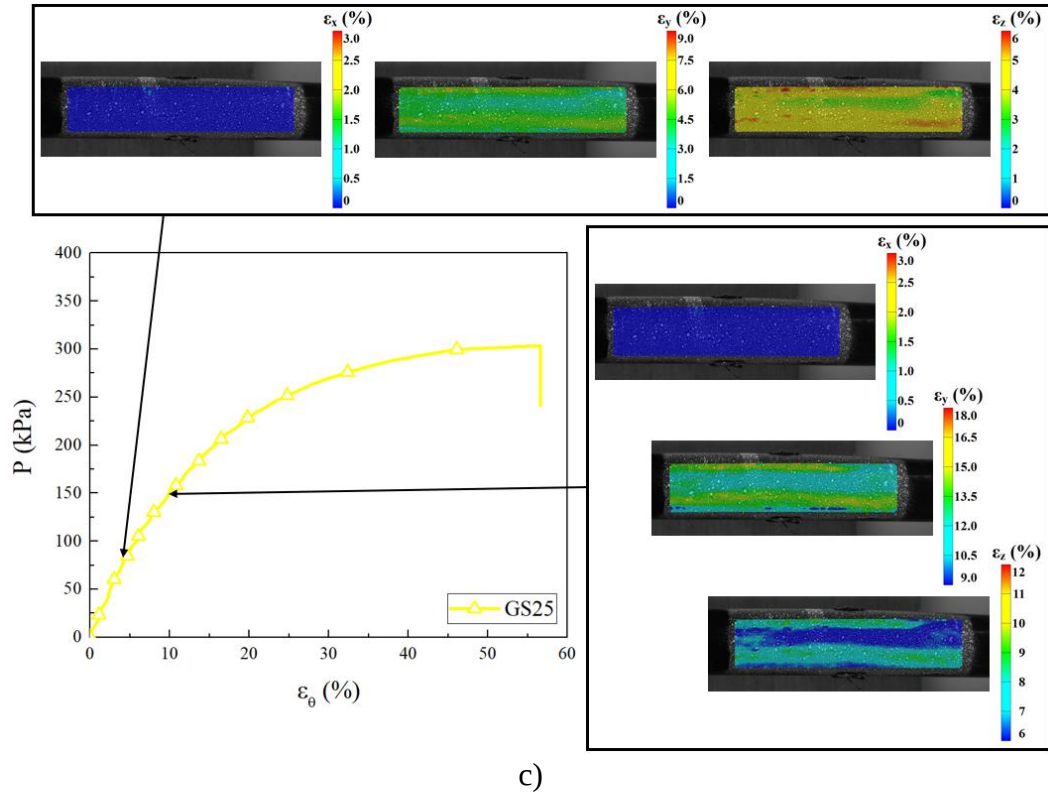


Figura 3.20. Comportamiento mecánico de los tubos sometidos a presión interna.

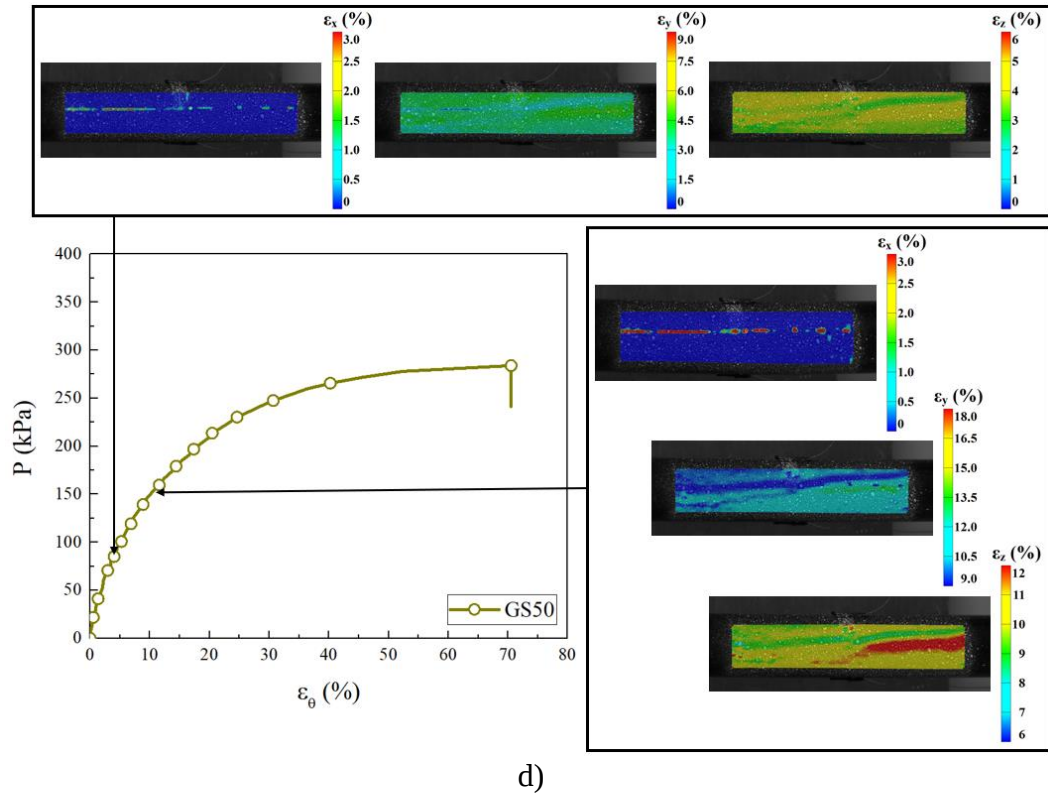
En la Figura 3.21 se muestran los campos de deformación (ϵ_x , ϵ_y y ϵ_z) de los tubos de nanocompuestos y del TF sometidos a presión interna, tomados a los niveles de 75 y 150 kPa. La teoría de elasticidad nos dice que la deformación longitudinal (ϵ_x) de un cilindro hueco de pared delgada lineal-elástico con extremos restringidos (como es en este caso) sometido a presión interna debe ser uniforme, ya que el tubo está sujeto en los extremos [86]. Esto es congruente con lo observado en las imágenes de DIC para ϵ_x ; sin embargo, se observan variaciones de deformación localizadas de hasta 3%, lo cual nuevamente es atribuido a la concentración de esfuerzos/deformaciones y a la naturaleza elastomérica del TF. Esto se hace más evidente conforme aumenta la presión, ya que los tubos pueden incluso flexionarse lateralmente (lo cual no está previsto en la teoría de elasticidad). Para el caso de ϵ_y , la teoría de elasticidad [86] indica que la deformación debe ser máxima en los extremos superior ($y = 0, z = r$, donde r es el radio de los tubos, ver Figura 2.9 y Figura 2.10) e inferior ($y = 0, z = -r$), disminuyendo simétricamente conforme se acerca a la zona central ($y = r, z = 0$). En cuando a ϵ_z , la teoría de elasticidad predice que es máxima en la zona central de los tubos ($y = r, z = 0$), mientras que para los extremos superior ($y = 0, z = r$) e inferior ($y = 0, z = -r$) la deformación es mínima. En las imágenes de DIC (Figura 3.21) se logra apreciar

ligeramente que el tubo sigue este comportamiento para ε_y y para ε_z , pero con gradientes de deformación localizados.





c)



d)

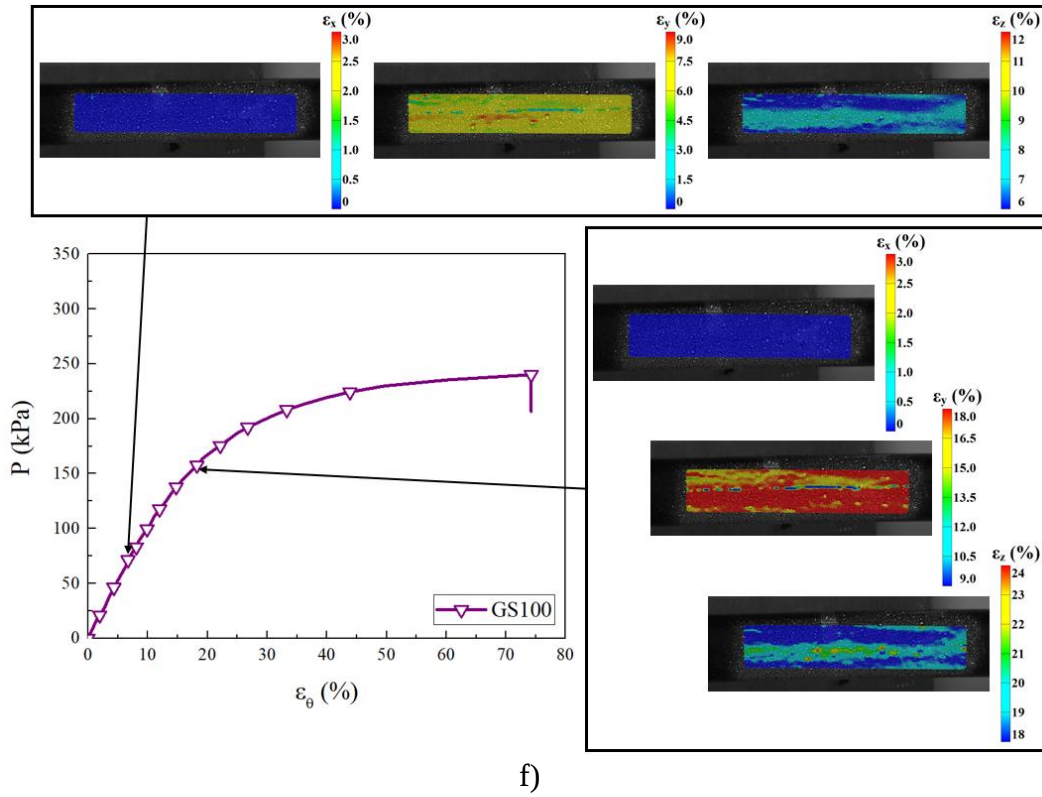
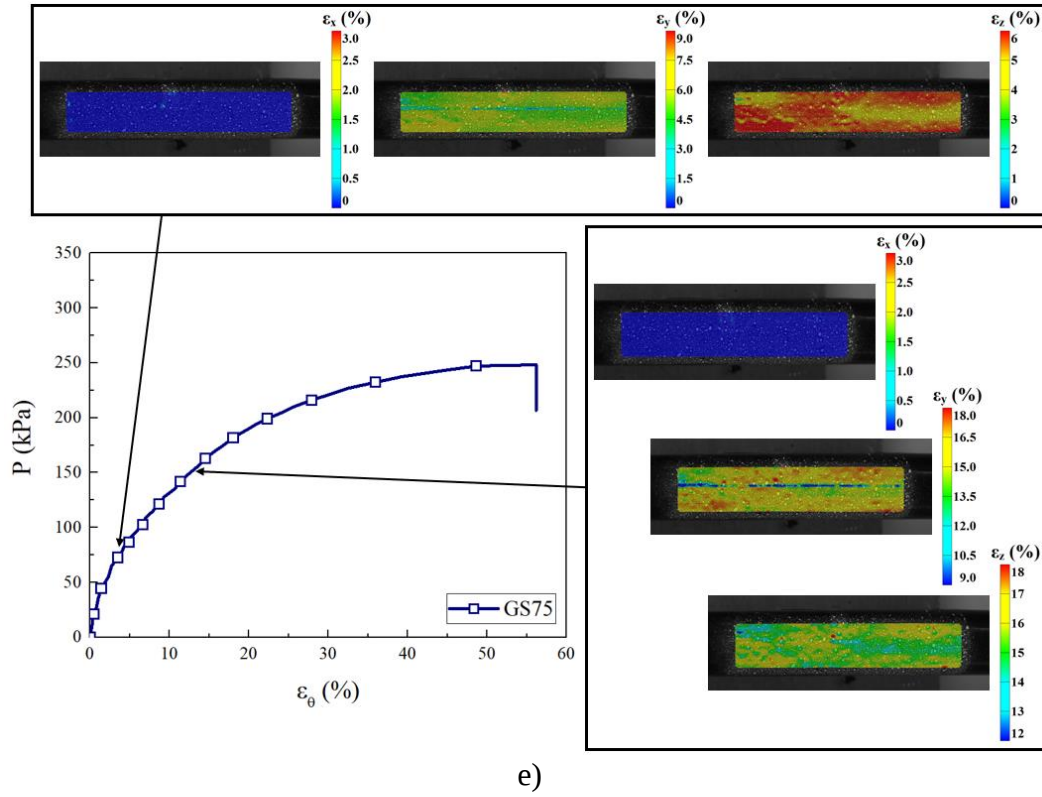


Figura 3.21. Campos de deformación de los tubos sometidos a presión interna. **a)** TF, **b)** NT100, **c)** GS25, **d)** GS50, **e)** GS75, **f)** GS100.

Además de la naturaleza elastomérica del TF, esto puede ser influenciado por el estado de la dispersión y distribución de las nanoestructuras (ver Figura 3.1 y Figura 3.2) en los nanocompuestos. Otro factor que puede contribuir a las variaciones de deformación observadas es el deslizamiento de las capas internas del nanocompuesto del que está fabricado el tubo al momento de expandirse el mismo. Esto debido a efectos de la adherencia imperfecta entre las capas de los tubos, dado su proceso de fabricación (ver sección 2.2).

En la Figura 3.22 se presentan las propiedades mecánicas (presión de estallido y complianza) de los tubos sometidos a presión interna. En la Figura 3.22a se observa que la P_{Max} promedio del TF (222 kPa) aumenta con la inclusión de cualquiera de las nanoestructuras, ya sea MWCNTs, MLGSs o híbridos. El nanocompuesto NT100 es el que presenta la presión de estallido promedio mayor (311 kPa), seguido cercanamente de los híbridos GS25 (292 kPa) y GS50 (269 kPa). Esta presión de estallido disminuye a medida que la concentración de MLGSs aumenta. Finalmente, el nanocompuesto que menor presión de explosión presenta es el de solo MLGSs (GS100), con $P_{Max} = 243$ kPa. Por otro lado, la complianza promedio del TF ($C = 9.88 \times 10^{-4}$ kPa⁻¹) se ve reducida con la inclusión de cualquiera de las nanoestructuras de carbono (Figura 3.22b). La complianza (inverso de la rigidez) de los tubos es menor para los nanocompuestos con mayor concentración de MWCNTs, es decir, NT100 ($C = 4.77 \times 10^{-4}$ kPa⁻¹), seguido cercanamente por GS25 ($C = 5.16 \times 10^{-4}$ kPa⁻¹). El nanocompuesto GS100 es el más flexible de los nanocompuestos, con una complianza promedio de $C = 8.24 \times 10^{-4}$ kPa⁻¹. De esta manera, es claro que los tubos de materiales nanocompuestos son mucho más rígidos que los del TF solos, por factores entre 1.2 y 2.1 veces. Esta tendencia es similar a la observada en los módulos de rigidez de los materiales en geometría de película plana (ver Figura 3.14), lo cual se explica porque los tubos están fabricados enrollando dichas películas.

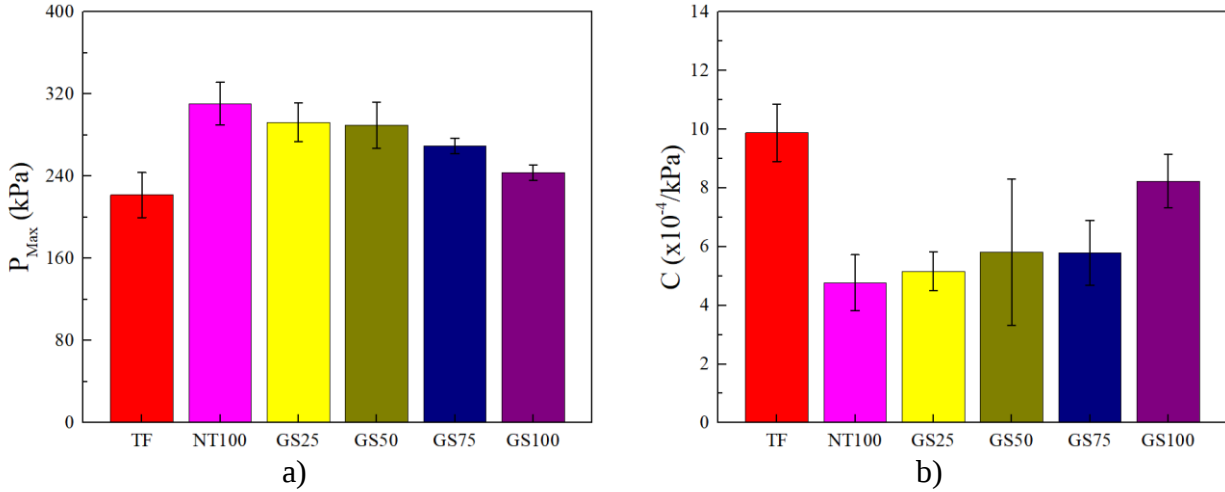


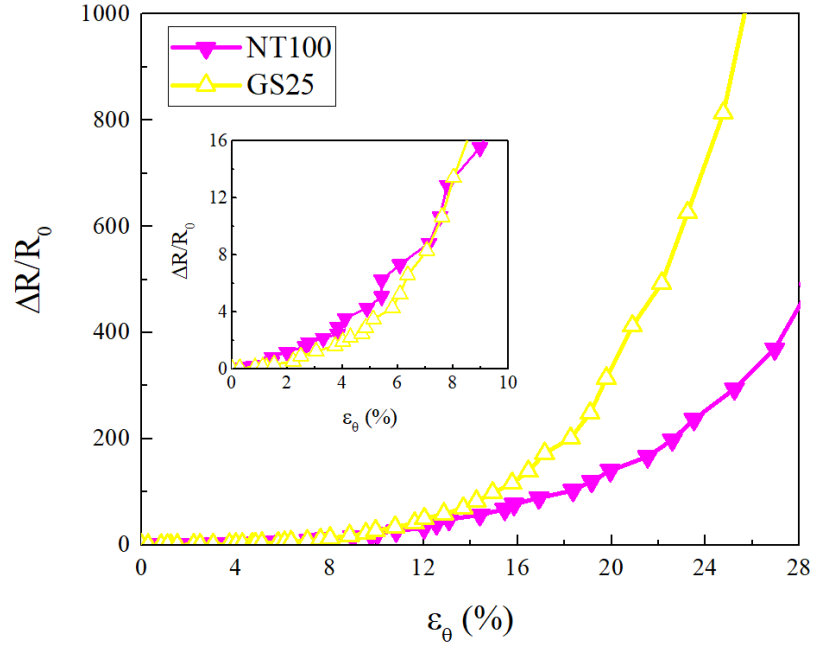
Figura 3.22. Propiedades mecánicas de los tubos de nanocompuestos y del polímero sometidos a presión interna. **a)** Presión de estallido, **b)** complianza.

3.5.2. Propiedades piezorresistivas de tubos sometidos a presión interna

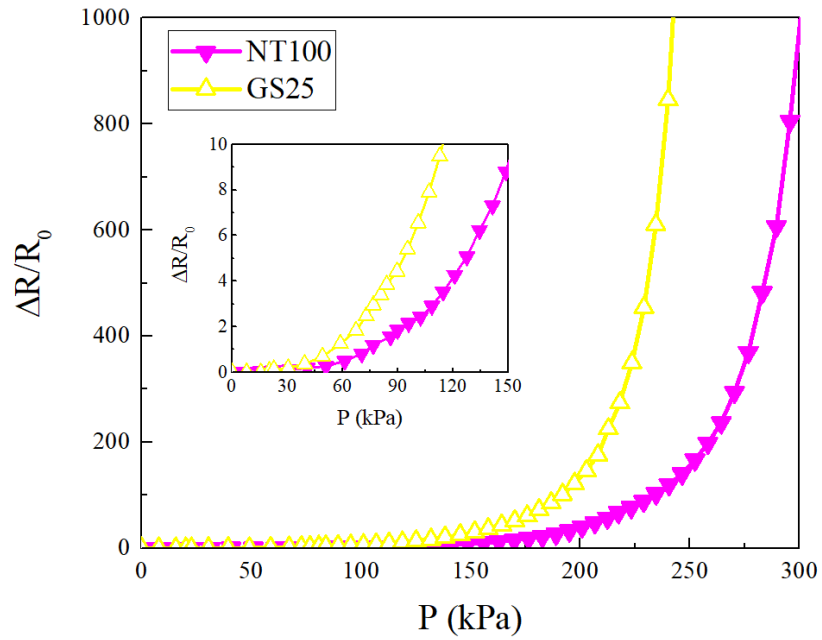
En esta sección se presentan las propiedades piezorresistivas (factor de galga y de presión) de los tubos fabricados con los nanocompuestos NT100 y GS25, dado que el resto de los tubos de nanocompuestos (GS50, GS75 y GS100) presentan una elevada R_0 ($> 1 \text{ G}\Omega$).

En la Figura 3.23 se muestra el comportamiento piezorresistivo de tubos de los nanocompuestos NT100 y GS25 sometidos a presión interna. Las curvas de cambio fraccional de resistencia eléctrica ($\Delta R/R_0$) son presentadas en función de la deformación circunferencial (ε_θ) en la Figura 3.23a, y en función de la presión interna del tubo (P) en la Figura 3.23b. En la Figura 3.23a se observa que ambos nanocompuestos presentan un comportamiento no lineal con ε_θ y que el nanocompuesto GS25 es el que presenta un mayor cambio de resistencia eléctrica al deformarse; este cambio de resistencia eléctrica llega a ser de hasta 1000 veces para deformaciones circunferenciales de $\sim 25\%$. Por otro lado, el nanocompuesto NT100 presenta un cambio de ~ 300 veces para deformaciones circunferenciales de $\sim 25\%$. Este comportamiento piezorresistivo (mayor sensibilidad para GS25) no sigue la misma tendencia observada para películas de los nanocompuestos en la sección 3.4, lo que indica que la respuesta piezorresistiva de los tubos está principalmente gobernada por la geometría y estructura tubular, y no por las propiedades intrínsecas de los materiales. Además, el tipo de carga (presión interna en tubos) es muy diferente a la carga axial de las películas, por lo que la influencia de los campos de deformaciones sobre la red electro-conductora es diferente. También hay que tener en cuenta las diferencias en la

medición de la resistencia eléctrica de los tubos fabricados de los nanocompuestos y las películas de estos (ver sección 2.5).



a)



b)

Figura 3.23. Comportamiento piezorresistivo de los tubos de nanocompuestos y del polímero sometidos a presión interna. **a)** $\Delta R/R_0$ en función de ε_θ , **b)** $\Delta R/R_0$ en función de P .

En la Figura 3.23b se observa que las curvas de $\Delta R/R_0$ contra P de los tubos nanocompuestos presentan la misma tendencia que las curvas de mostradas en la Figura 3.23a, donde el

nanocompuesto GS25 presenta una mayor sensibilidad a la presión que el nanocompuesto NT100. La sensibilidad de ambos tubos a la presión es relativamente baja a presiones por debajo de 150 kPa, presentando valores de $\Delta R/R_0 \sim 30$ (GS25) y ~ 10 (NT100) para $P = 150$ kPa. A partir de ~ 200 kPa, los valores de $\Delta R/R_0$ del nanocompuesto GS25 se incrementan en gran medida, tomando una pendiente muy pronunciada; lo mismo sucede con el nanocompuesto NT100, pero en este caso el incremento en gran medida de $\Delta R/R_0$ se da a partir de ~ 250 kPa.

En la Figura 3.24 se muestran los factores de galga (GF^T_I y GF^T_{II}) y factores de presión (PF_I y PF_{II}) de los tubos fabricados con NT100 y GS25. En la zona de menores presiones (< 35 kPa, Figura 3.24a), se observa que el nanocompuesto NT100 presenta un factor de galga promedio de $GF^T_I = 71.0$, mientras que el nanocompuesto GS25 presenta un $GF^T_I = 89.1$. La tendencia es similar para la zona de mayores presiones (de 150 kPa a 200 kPa, Figura 3.24b), con GF^T_{II} promedio de 2514 y de 4573 para NT100 y GS25, respectivamente. Las tendencias de los factores de presión (Figura 3.24c y d) son similares, pero con una mayor diferencia entre NT100 y GS25. El tubo de NT100 presenta un factor de presión promedio de $PF_I = 4.84 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1}$, mientras que el nanocompuesto GS25 presenta un factor promedio $PF_I = 11.6 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1}$. Para presiones más elevadas (> 150 kPa), los factores de presión de los nanocompuestos NT100 y GS25 se incrementan alcanzando valores promedio de $PF_{II} = 0.84 \text{ kPa}^{-1}$ y $PF_{II} = 4.59 \text{ kPa}^{-1}$, respectivamente.

En la sección 3.4 se observó que el factor de galga medido a tensión uniaxial de las películas de los nanocompuestos es mayor para NT100 que para GS25 a bajas deformaciones (GF_I , ver Figura 3.19a). Sin embargo, este comportamiento se invierte a altas deformaciones, donde el factor de galga del nanocompuesto GS25 es mayor que para el NT100 (GF^T_{II} , ver Figura 3.19b). Esto puede ayudar a explicar el comportamiento en los factores de galgas tubulares observados para los tubos, que no coinciden del todo con el comportamiento observado para las películas. Dada la geometría de los tubos y la naturaleza de la carga en el ensayo de resistencia al estallido, las deformaciones que los tubos presentan son una combinación de deformaciones radiales, circunferenciales y tangenciales, en un estado tridimensional de esfuerzos [85,86]. Estas deformaciones se presentan con ciertos gradientes (ver mapas de DIC en la Figura 3.21) a lo largo de la geometría del tubo, y el estado de esfuerzos/deformaciones es muy diferente al estado dominante unidimensional que se espera

en una película cargada a tensión uniaxial. De este modo, la geometría tubular y el estado de esfuerzos/deformaciones tridimensionales causado por la presión interna, favorece la sensibilidad electromecánica del nanocompuesto híbrido GS25. En este tipo de deformaciones, los segmentos flexibles de las cadenas poliméricas no se alinean en un sentido preferencial, lo que disminuye la deformación máxima que pueden presentar las películas de los nanocompuestos cuando se usan para fabricar los tubos. También el estado de esfuerzos ocasiona que la morfología de los nanocompuestos cambie en mayor medida con el aumento de la deformación, y, por consiguiente, se presenta una mayor sensibilidad piezorresistiva.

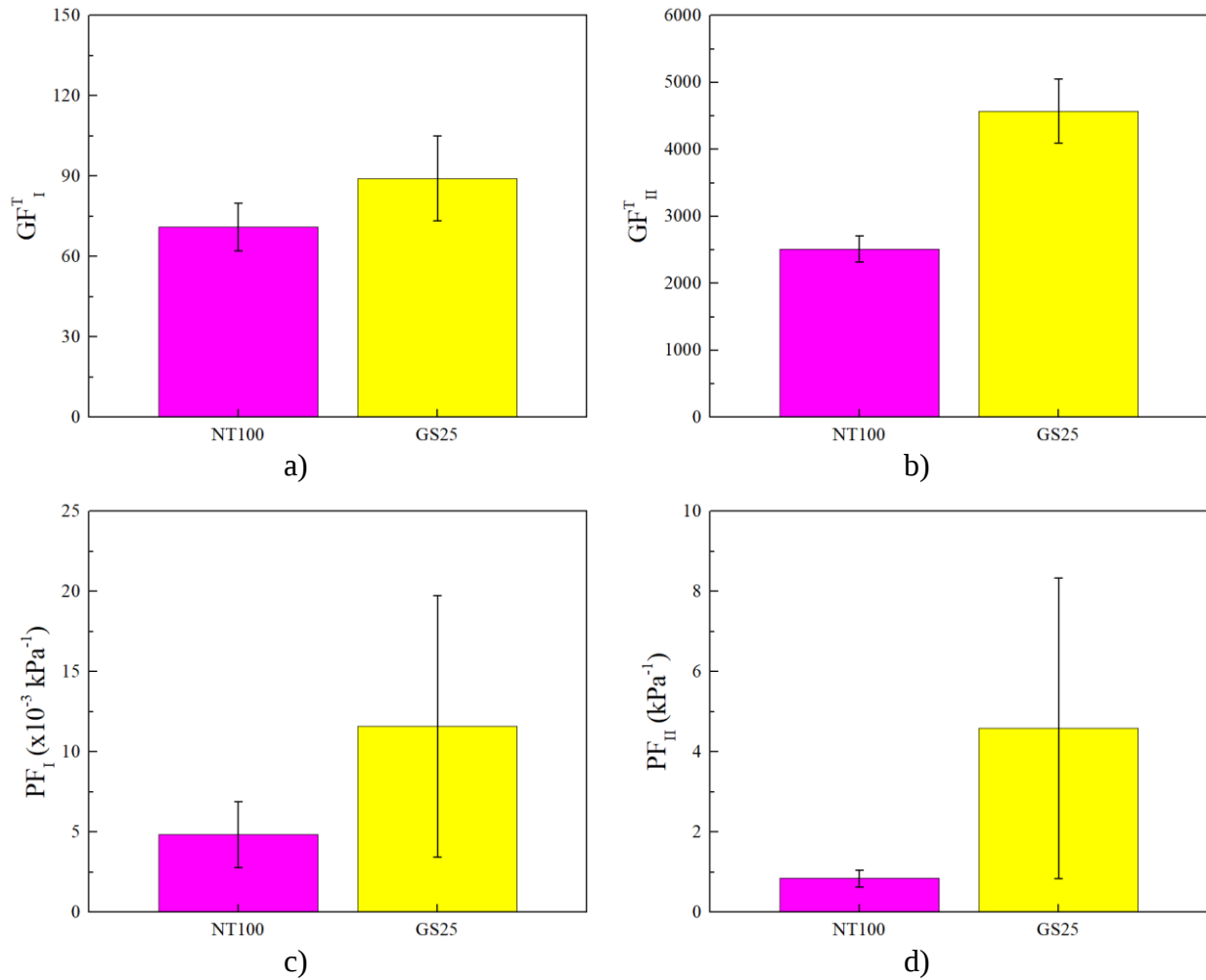


Figura 3.24. Factores de galga y factores de presión de los tubos de nanocompuestos y del polímero sometidos a presión interna. **a)** GF_I^T , **b)** GF_{II}^T , **c)** PF_I , **d)** PF_{II} .

La sensibilidad presentada por los tubos fabricado con NT100 y GS25, incluso a bajas presiones se considera suficiente para que los tubos de nanocompuestos puedan ser usados en aplicaciones de sensado de presión, como se demuestra también en otras investigaciones que obtuvieron sensibilidades similares o incluso menores [64,99,115]. Sin embargo, antes de ser comercializados, aún es necesario realizar diversos estudios, como caracterizar su repetibilidad, comportamiento cíclico e histéresis.

Conclusiones

Se investigó el comportamiento eléctrico, mecánico y piezorresistivo de materiales nanocompuestos elastoméricos modificados con nanoestructuras de carbono (nanotubos de carbono y hojas grafénicas). Se fabricaron películas y tubos de nanocompuestos usando un poliuretano alifático segmentado comercial (Tecoflex SG-80A, TF) con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT), hojas grafénicas multicapa (MLGS) e híbridos de ambos (MWCNT+MLGS). Se utilizó una concentración total (Φ_T) del 5% p/p de las nanoestructuras variando la concentración relativa (Φ_R) de MLGSs desde 0 hasta 100% p/p. Los nanocompuestos híbridos presentan una conductividad eléctrica en corriente directa (σ_e) con comportamiento sigmoidal (Boltzmann) de $\log[\sigma_e]$ en función de la concentración relativa de MLGSs y MWCNTs, siendo la conductividad mayor para el nanocompuesto con solo MWCNTs ($\Phi_R = 0\%$ p/p) y la menor para el que tiene solo MLGSs ($\Phi_R = 100\%$ p/p). La comparación con los modelos de micromecánica semi-empíricos propuestos aquí para los materiales híbridos calibrados con los datos experimentales de las concentraciones extremas (solo MWCNTs y solo MLGSs), indican que solo el nanocompuesto híbrido con $\Phi_R = 25\%$ p/p presenta interacciones colaborativas en cuanto a su conductividad. Esto se explica de acuerdo con las redes interconectadas observadas en las micrografías de los materiales compuestos, y a la morfología elongada y al menor volumen excluido de los MWCNTs con respecto a las MLGSs. También se caracterizó a los compuestos por impedancia dieléctrica obteniendo la conductividad eléctrica real (σ_e') e imaginaria (σ_e'') en corriente alterna en función de la frecuencia. Se observó que σ_e' se mantiene constante (mostrando un comportamiento óhmico) por debajo de cierta frecuencia crítica (que dependen del tipo de nanocompuesto) y a partir de ésta, σ_e' se hace dependiente de la frecuencia, aumentando su valor de modo aproximadamente lineal. Este aumento de σ_e' conforme aumenta la frecuencia es un indicativo de que la impedancia de los nanocompuestos está fuertemente influenciada por efectos capacitivos. La frecuencia a la que σ_e' deja de ser constante y comienza a presentar efectos inductivos; varía de acuerdo con la concentración relativa de MLGSs en los nanocompuestos híbridos, aumentando conforme la concentración relativa de MLGSs disminuye. Este comportamiento se explica a través del mecanismo de polarización interfacial de Maxwell-Wagner-Sillars, el cual describe la acumulación de cargas en las interfases nanoestructura-polímero.

Las propiedades mecánicas (módulo de rigidez, deformación máxima, esfuerzo máximo y razón de Poisson) de los nanocompuestos se caracterizaron a tensión uniaxial, midiendo la deformación con el desplazamiento de cabezal de la máquina universal (MU) y con el método de correlación digital de imágenes (DIC). Solamente la rigidez de las películas presentó variaciones importantes entre los grupos de nanocompuestos, siendo mayor para los compuestos con solo nanotubos ($\Phi_R = 0\%$ p/p) o para aquellos híbridos con la mínima cantidad de nanotubos ($\Phi_R = 25\%$ p/p). Los módulos de rigidez que presentan los nanocompuestos híbridos son más elevados que sus contrapartes con solo MWCNTs, lo cual fue atribuido a la mayor concentración total de nanoestructuras de los híbridos y a la morfología colaborativa que presentan los MWCNTs y las MLGSs. Para las mediciones con la MU, se varió la selección de la longitud calibrada de la probeta (L_0) usando valores extremos las medidas del espacio entre la sección amplia (ESA = 38.4 mm) y el largo de la sección reducida (LSR = 19 mm). Se encontró que los módulos de rigidez de los nanocompuestos medidos con la MU varían de acuerdo con la L_0 seleccionada, y pueden arrojar valores mayores o menores que los medidos por DIC, dependiendo de la selección de L_0 . Ajustado los módulos medidos con DIC (tomados como referencia) con aquellos medidos por la MU, se produce una longitud calibrada del 83% del espacio entre la sección amplia de la probeta de tensión estándar ($L_0 = 0.83\text{ESA} = 31.8$ mm). Esto indica que la selección adecuada de L_0 es un factor muy importante que afecta la precisión de los ensayos de tensión. Se obtuvieron los factores de galga (GF) de las películas de nanocompuestos de los ensayos piezorresistivos a tensión uniaxial, midiendo la deformación con el desplazamiento del cabezal de la MU y con DIC. De manera similar a los módulos de rigidez, la selección de L_0 es determinante en los valores de estos factores. De este modo, usando el mismo proceso de calibración por DIC para L_0 ($L_0 = 0.83\text{ESA} = 31.8$ mm) se producen valores similares entre los factores de galga obtenidos con la MU y DIC. Los nanocompuestos con solamente MWCNTs fueron los que presentaron la mayor sensibilidad piezorresistiva a deformaciones menores del 10%, donde el nanocompuesto con 3.75% de MWCNTs fue el que presentó el mayor factor de galga ($GF = 4818$). A mayores deformaciones axiales (entre 40 y 50%), la tendencia cambia y el nanocompuesto híbrido con igual cantidad de MWCNTs y MLGSs presentó una mayor sensibilidad ($GF = 4053$), incluso mayor que su contraparte con solo MWCNTs ($GF = 3857$).

Finalmente, se caracterizaron las propiedades mecánicas (presión de estallido y complianza) y piezorresistivas de cilindros (tubos) fabricados con las películas de los materiales nanocompuestos sometidos a presión interna. Se encontró que la presión de estallido y la rigidez (inverso de la complianza) de estos tubos varía en función de la concentración relativa de MLGSs en los nanocompuestos; a mayor concentración relativa de MLGSs, se tiene una menor presión de estallido y mayor complianza. Esto se correlaciona de buena manera con las propiedades mecánicas de las películas de nanocompuestos. En cuanto a la respuesta piezorresistiva de los tubos de nanocompuestos, estos presentan un comportamiento no lineal con una alta sensibilidad piezorresistiva, en especial en la zona de mayores deformaciones/presiones. Los nanocompuestos con solo MWCNTs ($\Phi_R = 0$) presentan un factor de galga promedio de 71 y el nanocompuesto híbrido con $\Phi_R = 25\%$ p/p presenta un factor de galga de 89, ambos valores a deformaciones circunferenciales del 5%. De igual forma, en un intervalo de presión de 150 a 200 kPa, los compuestos con solo MWCNTs presentan un factor de presión 0.84 kPa^{-1} y el nanocompuesto híbrido con $\Phi_R = 25\%$ p/p presenta un factor de presión de 4.59 kPa^{-1} . Estos resultados indican que los tubos fabricados con estos nanocompuestos podrían ser usados en aplicaciones de sensado de presión interna y deformación circunferencial, en campos tan variados como en la medicina (injertos vasculares), robótica (rotica flexible), y aeroespacial (trajes de astronautas), entre otros.

Apéndices

A. Caracterización fisicoquímica de las nanoestructuras de carbono

Este apéndice se presenta con el objeto de proveer mejor información sobre las características fisicoquímicas de las nanoestructuras de carbono utilizadas en este trabajo. Dado que los MWCNTs fueron caracterizados por el grupo de trabajo con anterioridad (ver [73]), el enfoque de esta sección es principalmente sobre las MLGSs, sin embargo se presentan algunos estudios de los MWCNTs por completos. Los estudios de área superficial, espectroscopía Raman y difracción de rayos X de las MLGSs fueron realizados por el M.C. Carlos Sierra (estudiante de doctorado del CICY) y el Dr. Alejandro May (técnico del CICY). Los estudios de microscopía electrónica de transmisión fueron realizados por el Dr. Mark Rummeli (investigador del IFW-Leibniz) y el Dr. Ignacio González (posdoctorante del IFW-Leibniz). Los resultados de todos los estudios antes mencionados fueron analizados por el autor de esta tesis, y procesados para presentar en este apéndice.

A.1. Área superficial

El área superficial de las MLGSs se obtuvo mediante la técnica de isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K (- 196 °C) usando un equipo TriStar 3000 de Micromeritics (Norcross, Estados Unidos) y analizado los resultados con el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Las MLGSs presentan un isoterma de tipo II (ver Figura A.1), según la clasificación IUPAC para isothermas de adsorción [116,117]. Este tipo de comportamiento se presenta debido a la adsorción multicapa en materiales con poros de abertura estrecha, alargada o que se encuentran en apilamientos de estructuras planas como son las MLGSs [117]. La adsorción del N_2 se produce tanto en los poros de entre las capas grafénicas como en la superficie de estas, siendo el vaciado de estos poros el responsable del bucle de histéresis como resultado del mecanismo de condensación capilar. El ciclo de histéresis que presentan las MLGSs puede clasificarse como tipo H3, el cual se debe a la existencia de placas o conjuntos de poros con forma de rejillas [116].

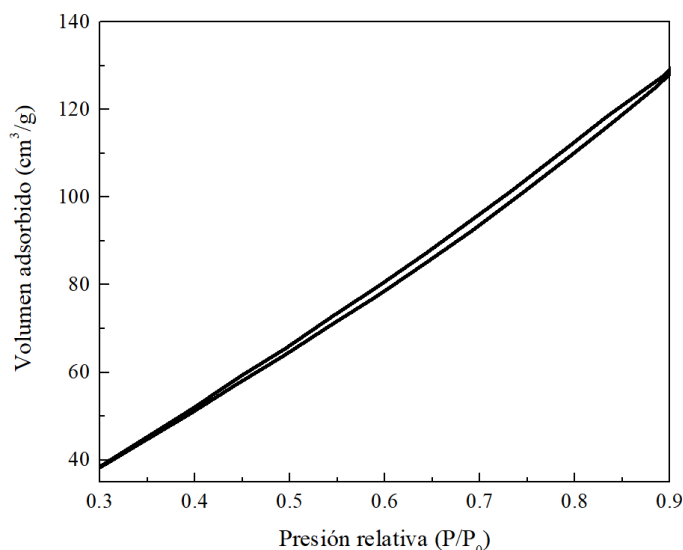


Figura A.1. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de las MLGSs.

A partir de la región lineal ($P/P_0 = 0.05 - 0.35$) de la curva mostrada en la Figura A.1 y utilizando la ecuación BET [116], se determinó el área superficial de las MLGSs. De esta manera, se obtuvo que las MLGS presentan un área superficial (también llamada área específica) de $\sim 183 \text{ m}^2/\text{g}$.

Para el caso de los MWCNTs, el área superficial se determinó de la misma manera, usando el método de BET de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K [73]. Se encontró que los MWCNTs tienen un área superficial de $\sim 110 \text{ m}^2/\text{g}$ [73].

A.2. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se llevó a cabo para estudiar la calidad estructural de los MWCNTs y las MLGSs. Se utilizó un microscopio Raman confocal inVia de Renishaw (Wotton-under-Edge, Inglaterra), usando un láser de haz verde a 532 nm, con un objetivo de 50 $\times$, tiempo de exposición de 60 s, y gradilla de 1800 mm^{-1} . Se mezclaron 3 mg de cada una de las nanoestructuras de carbono (MWCNTs y MLGSs) en 50 ml de acetona y se dispersaron con un baño ultrasónico por 1 h con potencia de 110 W y frecuencia de 40 kHz, por separado. Se colocó una gota ($\sim 15 \text{ mg}$) de las disoluciones en portamuestras planos envueltos con papel aluminio. En total se realizaron tres réplicas de la prueba por cada nanoestructura, para las cuales se calcularon las áreas presentadas por cada pico realizando un ajuste de Lorentz. Se usó la información generada en el ajuste para obtener un aproximado del número de capas gráficas que presentan las MLGSs. Esta aproximación se determinó con la anchura a media altura (FWHM) presentada en el pico 2D [118].

En la Figura A.2 se muestra los espectros Raman en el intervalo de 900 a 3000 cm^{-1} de las nanoestructuras de carbono (MWCNTs y MLGSs). Se observa que el espectro Raman de los MWCNTs (Figura A.2a) y de las MLGSs (Figura A.2b) cuenta con tres picos muy intensos localizados a $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ (banda D), $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ (banda G) y $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ (banda 2D). Sin embargo, la principal diferencia radica en las intensidades de las bandas D y 2D, donde los MWCNTs presentan una mayor intensidad que las MLGSs. La banda D es atribuida a los movimientos de hinchamiento y deshinchamiento radial (conocido como modo de respiración radial) de los enlaces de átomos de carbono con hibridación sp^2 en los anillos de la nanoestructura. La banda 2D corresponde al sobre tono de la banda D, y es un indicativo del nivel de ordenamiento estructural de las capas gráficas; ésta se ensancha y pierde intensidad con el aumento del desorden estructural [119,120]. Por otro lado, la banda G de las MLGSs es más estrecha que la de los MWCNTs. La banda G se debe al estiramiento del enlace de todos los pares de átomos de carbono con hibridación sp^2 en las capas gráficas (vibraciones tangenciales) [119,120].

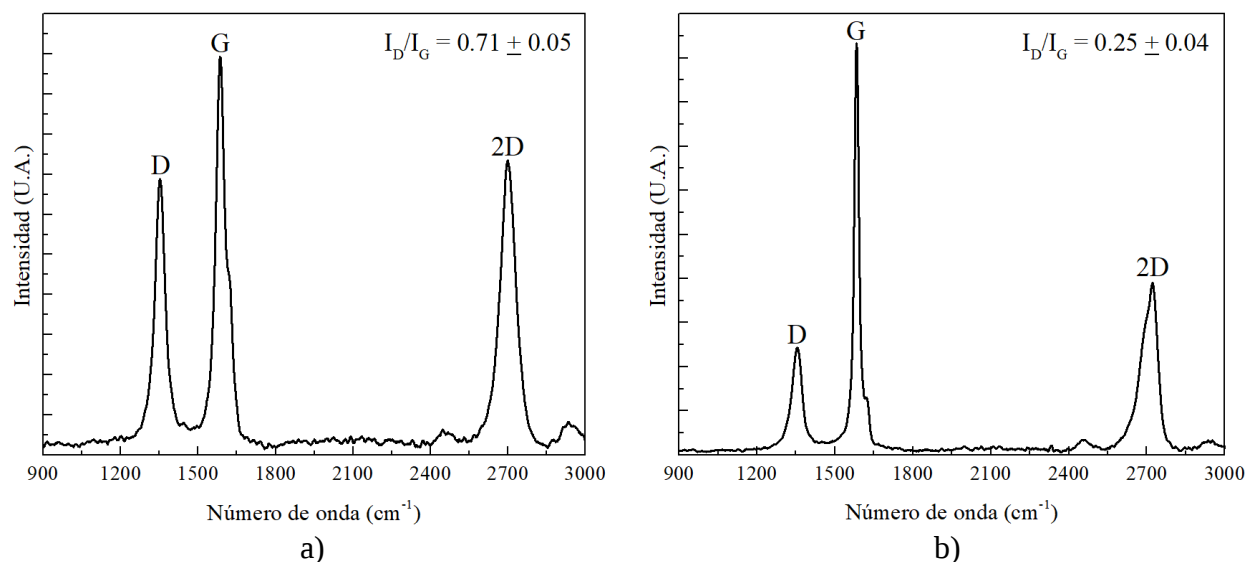


Figura A.2. Espectros Raman de las nanoestructuras de carbono. **a)** MWCNTs, **b)** MLGSs.

En la Tabla A.1 se presentan los promedios de los parámetros Raman de los MWCNTs y las MLGSs, así su desviación estándar. Se observa una razón de intensidades I_D/I_G baja en comparación con otros tipos de hojas gráficas similares (sin oxidar) [121,122], lo que indica una menor cantidad de defectos estructurales y grupos funcionales en las capas gráficas de las MLGSs. Usando la FWHM de la banda 2D, es posible estimar el número de capas presentes en las MLGSs [118,121], aunque la precisión de esta estimación puede

ser cuestionable debido a diversos factores. Así, usando este método se estimó que las MLGSs tienen una cantidad de capas gráficas de entre 5 y 45.

Tabla A.1. Parámetros Raman de los MWCNTs y las MLGSs.

Material	Posición de la Banda (cm ⁻¹)			Razón de intensidades I_D/I_G	FWHM (cm ⁻¹)		
	D	G	2D		D	G	2D
MWCNT	1352.9	1584.8	2699.1	0.71 ± 0.05	50.7 ± .51	57.1 ± 0.33	72.1 ± 0.53
MLGS	1352.9	1581.9	2717.2	0.25 ± 0.04	51.1 ± 12	25.1 ± 3.0	77.0 ± 2.0

A.3. Difracción de rayos X

El análisis por difracción de rayos X (XRD) se realizó con un difractómetro Bruker D-8 Advance (Billerica, Estados Unidos) para el rango 2θ de 5° a 35°, usando una radiación de Cu K α ($\lambda = 0.154$ nm) bajo condiciones de 40 KV y 30 MA, con un tamaño de paso 0.02° y una corrida con paso de 1 segundo. La distancia interplanar (d_{hkl}) de los planos cristalográficos de las estructuras gráficas se obtuvo mediante la ley de Bragg [123],

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (\text{A.1})$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de la radiación incidente y θ es el ángulo de dispersión de la radiación electromagnética. Para obtener lo que se interpreta como el tamaño medio del apilado de las hojas gráficas en la dirección hkl (D_{hkl}) se utilizó la ecuación de Scherrer [124],

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos(\theta_{hkl})} \quad (\text{A.2})$$

donde h, k, l representan a los índices de Miller dado un factor K , θ_{hkl} y β_{hkl} son la anchura a media altura en radianes de la posición de h, k y l , respectivamente. Los valores del factor K fueron estimados a partir del tipo de reflexión, utilizando $K = 0.9$ para la reflexión 002 [124]. En la Figura A.3 se muestra los difractogramas para las MLGSs. Se observa que estas presentan un pico muy intenso y estrecho en $2\theta = 26.5^\circ$ y un pico muy poco intenso con respecto al primero en $2\theta = 9.5^\circ$. Este último pico ($2\theta = 9.5^\circ$) es asociado al plano (002) de óxidos de grafito, mientras que el pico presente a $2\theta = 26.5^\circ$ se asocia al plano (002) del grafito [123,125]. Este resultado puede atribuirse al proceso de síntesis de las MLGSs, el cual genera un material de muchas capas poco exfoliadas. Comparando estos resultados con otros

trabajos [126], se podría decir que las MLGSs usadas en este trabajo, son de una buena calidad estructural con una cantidad elevada de capas gráficas y con baja presencia de grupos funcionales.

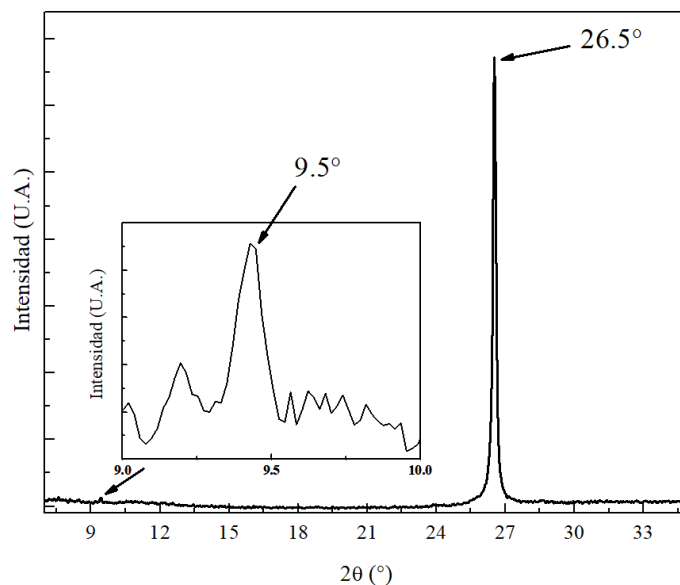


Figura A.3. XRD de las MLGSs.

Basándose el difractograma de las MLGSs (ver Figura A.3) y aplicando las Ec. (A.1) y (A.2), se determinaron los parámetros estructurales que se muestran en la Tabla A.2.

Tabla A.2. Parámetros estructurales de las MLGSs obtenidos por XRD.

2θ	FWHM	D_{hkl} (nm)	d_{hkl} (nm)
9.5	0.188	43.3	0.941
26.5	0.041	207.1	0.343

A.4. Medición directa del tamaño y número de capas por microscopía de transmisión

El tamaño de las MLGSs se midió usando imágenes tomadas con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) Titan3 80-300 de FEI (Hillsboro, Estados Unidos), perteneciente al IFW-Leibniz, con una resolución ~ 0.8 Å y voltaje de aceleración de 300 kV. Las muestras se prepararon a partir de alícuotas de MLGSs suspendidas en etanol, que fueron depositadas en una rejilla de cobre, para subsecuentemente evaporar el etanol y dejar las MLGSs impregnadas en la rejilla de cobre. Las imágenes se analizaron usando el procesador de imágenes digitales libre Image-J desarrollado por “National Institute of Health” (Maryland,

Estados Unidos). Para obtener las dimensiones laterales de las MLGSs se trazó una línea en Image-J sobre la escala de referencia de las imágenes TEM, indicando el valor dimensional que esta representa. De esta manera el programa obtiene un valor dimensional de cualquier línea trazada sobre la imagen en función del número de píxeles que esta ocupe. Usando este procedimiento para cada imagen, se trazaron dos líneas rectas a lo largo de las MLGSs; una línea se trazó a lo largo de los extremos más alejados de las MLGSs (eje mayor, b) y la otra en los extremos más cortos (eje menor, a), tratando de que fueran perpendiculares, tal como se muestra en la Figura A.4. Para obtener el número de capas de las MLGSs, se analizaron las imágenes TEM de los extremos de las MLGSs, donde directamente se contó el número de capas de grafeno que se observan (ver Figura A.4). En total se analizaron 211 imágenes TEM, obteniéndose 22 datos para las dimensiones laterales (11 para el eje a y 11 para el eje b) y 10 datos del número de capas de las MLGSs.

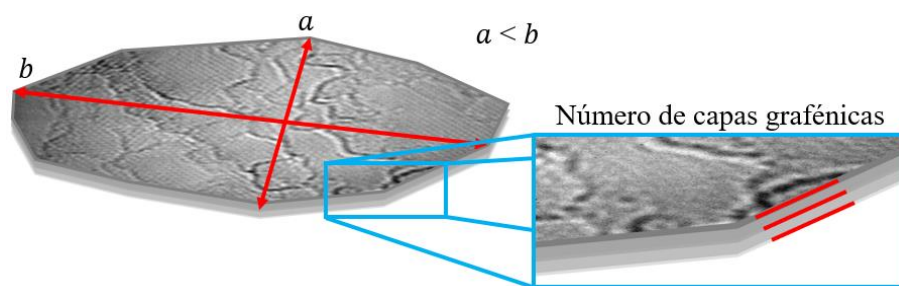


Figura A.4. Esquema de medición de las dimensiones laterales y número de capas grafénicas de las MLGSs a partir de las imágenes TEM.

Las imágenes TEM de las MLGSs se muestran en la Figura A.5. Las MLGS muestran una morfología con diferentes transparencias y formas irregulares. Las áreas de mayor transparencia indican una baja cantidad de capas grafénicas apiladas o grafeno sin grupos funcionales [124]. Por el contrario, las áreas oscuras indican una nanoestructura de apilamiento de varias capas grafénicas y/o grafeno con cierta cantidad de grupos funcionales de oxígeno [124]. En nuestro caso, debido a la baja cantidad de grupos funcionales de las MLGSs, las áreas oscuras se deben en su mayoría a una elevada cantidad de capas grafénicas. Esto puede corroborarse en la Figura A.5b, donde se observa que las áreas con una baja cantidad de capas grafénicas son transparentes, mientras que las áreas con una elevada cantidad de capas grafénicas son oscuras.

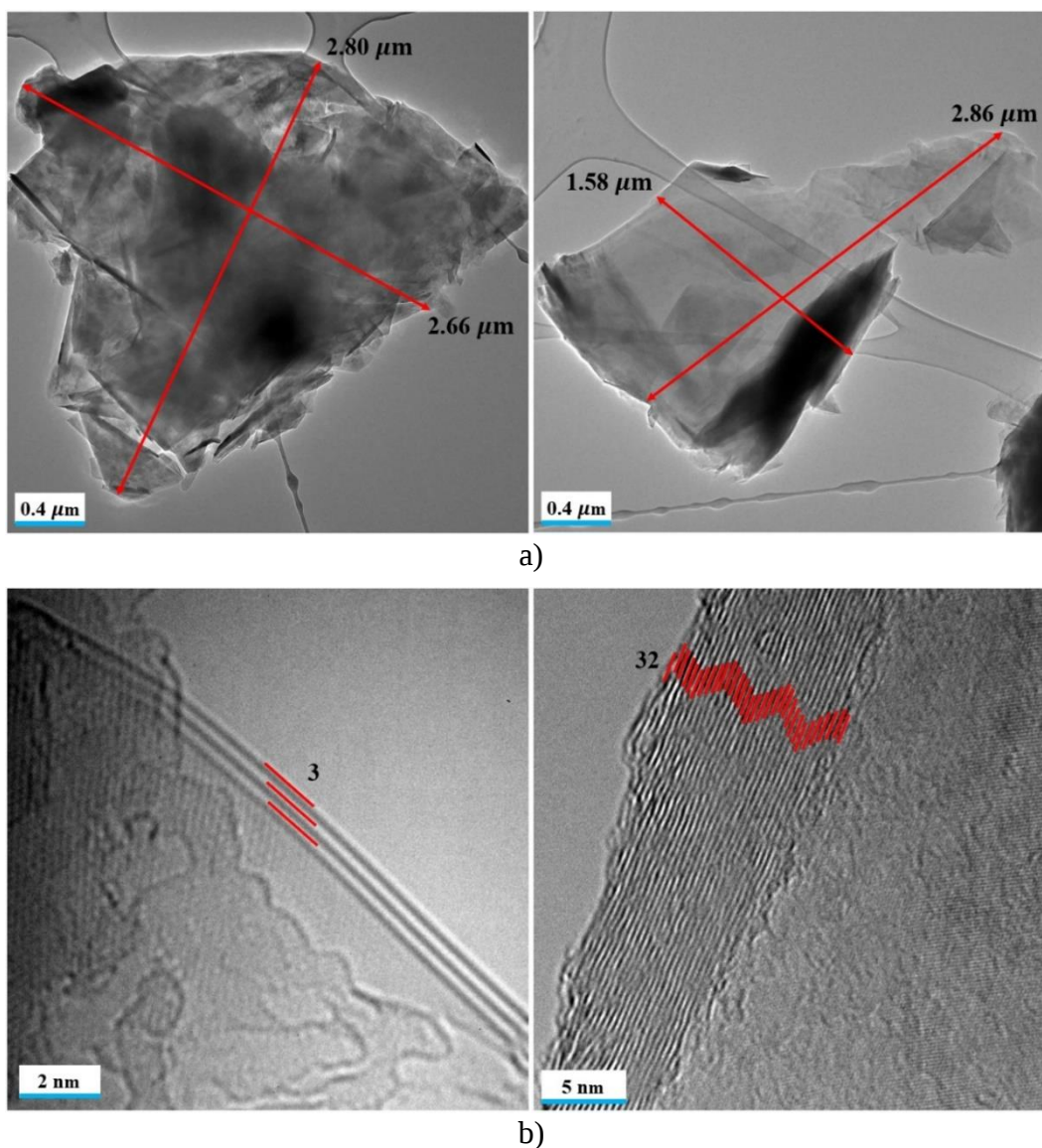


Figura A.5. Imágenes TEM de las MLGSs. **a)** Dimensiones laterales, **b)** número de capas.

La distribución de tamaños de las MLGSs se presenta en la Figura A.6a. Se observa que la distribución de las longitudes del eje menor (a) y del eje mayor (b) van de 1 a 3 μm y de 2 a 5 μm , respectivamente. El eje a presenta una longitud de entre 1.5 y 2 μm con mayor frecuencia. Sin embargo, en todas las MLGSs analizadas, este eje no presento longitud mayor a 3 μm . Por otro lado, el eje b presenta una longitud de entre 2.5 y 3 μm con mayor frecuencia. En este caso, no se encontraron longitudes mayores a 5 μm . Para el caso del número de capas de las MLGSs (ver Figura A.6b), estas se encuentran entre 3 y 35 capas gráficas, presentándose una mayor frecuencia entre 6 y 10 capas gráficas. De esta manera, las hojas gráficas pueden clasificarse como multicapa [31], cuyas dimensiones laterales se

encuentran con mayor frecuencia entre 1.5 – 2 μm y 2.5 – 3 μm para los ejes a y b , respectivamente.

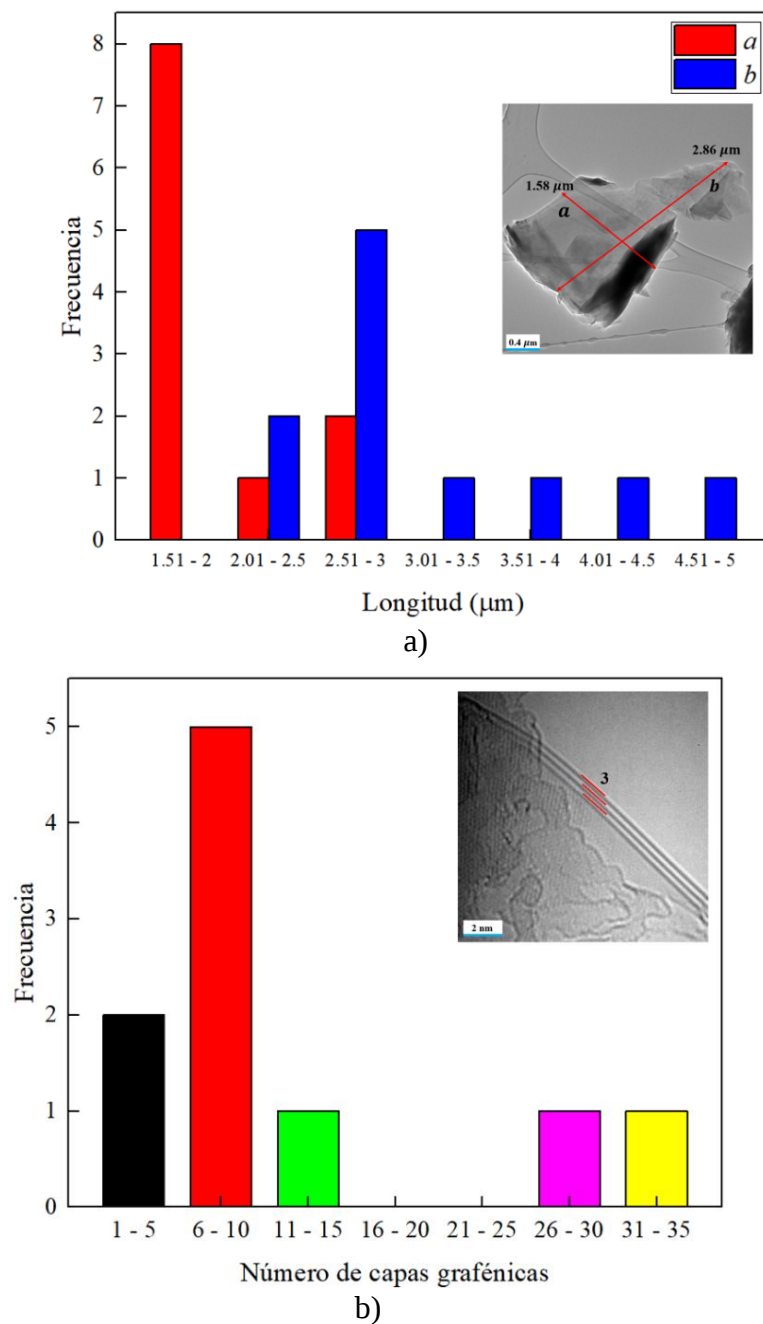


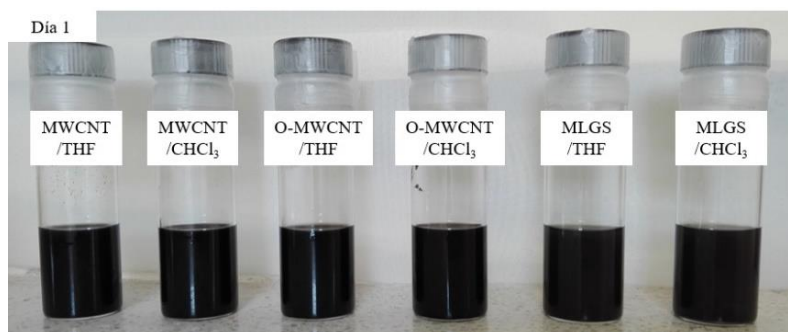
Figura A.6. Dimensiones de las MLGSs. **a)** Frecuencia de las longitudes de los ejes de menor (a) y mayor (b) tamaño, **b)** frecuencia del número de capas gráficas.

A.5. Estudio de sedimentación de las nanoestructuras de carbono en diferentes disolventes

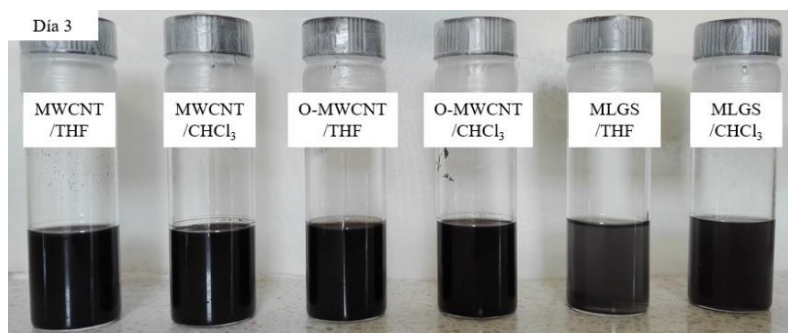
Para el estudio de la sedimentación de las nanoestructuras de carbono se usaron MLGSs y MWCNTs sin tratar (tal como los entrega el fabricante), y MWCNTs oxidados (O-

MWCNT). Como disolventes se usaron el cloroformo (CHCl_3) de Sigma-Aldrich (Darmstadt, Alemania) y tetrahidrofurano (THF) de J.T. Baker (Pennsylvania, Estados Unidos). Se dispersaron 3 mg de cada una de las nanoestructuras de carbono (MWCNT, O-MWCNT, MLGS) en 15 ml de cada uno de los disolventes (CHCl_3 , THF) en baño ultrasónico por 30 min a 110 W y 40 kHz. Este procedimiento se llevó a cabo en paralelo para todas las disoluciones. Después de la dispersión, las muestras se dejaron en reposo por una semana para observar y medir el tiempo de sedimentación (a simple vista). Este estudio se llevó a cabo dos veces con cada una de las soluciones.

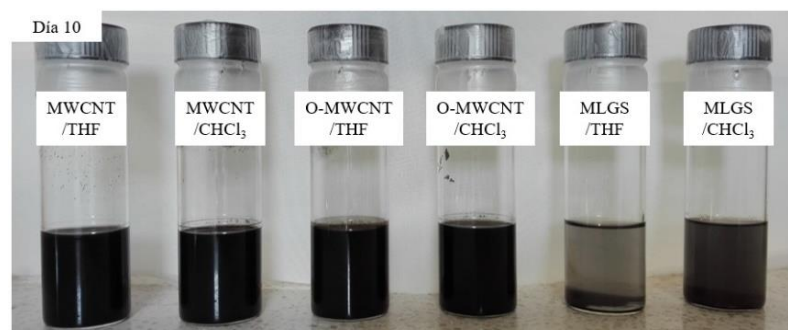
Las disoluciones de MWCNTs, O-MWCNTs y MLGSs en CHCl_3 y THF se muestran en su estado inicial en la Figura A.7a. Después de 48 h de reposo de las soluciones, no se observaron cambios visibles (imágenes no mostradas) respecto al estado inicial. Al llegar al día 3 (Figura A.7b), se hicieron presentes los primeros indicios de sedimentación en la disolución de MLGS/THF, donde se observa una disminución de la intensidad del color negro de la disolución, pasando a un tono más claro y traslucido (ver Figura A.7b); las demás disoluciones permanecieron sin cambios visibles hasta este tercer día. Para el día 10 (Figura A.7c), se observa que las MLGSs de la disolución de MLGS/THF han sedimentado casi por completo, mientras que los MLGSs en la disolución de MLGS/ CHCl_3 han comenzado a sedimentar, presentando un tono de color más claro y traslucido en comparación con los días anteriores. Las disoluciones MWCNT/THF, MWCNT/ CHCl_3 , O-MWCNT/THF y O-MWCNT/ CHCl_3 no presentan cambios visibles incluso a los 10 días de preparación. Esto indica que los MWCNTs (con y sin oxidar) presentan una mejor afinidad con los disolventes (THF y CHCl_3) que las MLGSs. Por otro lado, no se observaron diferencias significativas entre la solubilidad de los MWCNTs y los O-MWCNTs tanto con el CHCl_3 como con el THF; sin embargo, las MLGSs presentaron una mejor afinidad con el CHCl_3 que con el THF, por lo que el CHCl_3 se seleccionó como el disolvente para este tipo de nanoestructuras en este estudio.



a)



b)



c)

Figura A.7. Experimentos de sedimentación de MWCNTs, O-MWCNTs y MLGSs en CHCl₃ y THF. **a)** Inicialmente, **b)** después de 3 días, **c)** después de 10 días.

El método de los parámetros de solubilidad de Hansen puede ser usado para determinar la afinidad superficial de nanoestructuras en solventes polares [127]. Este método usa la cohesión de dispersión, la cohesión de polaridad y la cohesión de enlace de hidrógeno de un soluto en un disolvente para determinar un factor de diferencia de energía relativa; valores de este parámetro inferiores a 1 indican buenos disolventes (con fuertes interacciones, buena dispersión) y valores mayores a 1 representan malos disolventes. Con base en los parámetros de solubilidad de Hansen, el THF se presenta como un disolvente de menor calificación que el CHCl₃ para dispersar MLGSs [93,94,128]. Dada la baja presencia de grupos funcionales oxigenados en las MLGSs, la interacción de las MLGSs con el THF es más pobre, dando

lugar a una mayor interacción entre las propias moléculas del THF. Esto hace que las MLGSs sean desplazadas, lo que finalmente propicia la aglomeración y sedimentación de estas. En el caso del CHCl_3 , este también presenta una baja interacción con las MLGSs; sin embargo, al presentar una polaridad muy baja (casi del orden de los solventes no polares), la interacción consigo mismo es baja, por lo que el desplazamiento de las MLGSs es más lento en comparación con el THF.

En base a estos resultados se optó por usar el CHCl_3 como disolvente para fabricar los nanocompuestos, ya que este resultó ser el mejor medio para dispersar las MLGSs, además de que también es un buen medio para dispersar para los MWCNTs.

B. Conductividad eléctrica en corriente directa de películas de materiales compuestos a otras concentraciones

Con el fin de determinar la concentración óptima de las nanoestructuras de carbono (MWCNTs y MLGSs) en los nanocompuestos híbridos inicialmente, se realizaron mediciones de la conductividad eléctrica (σ_e) en nanocompuestos fabricados con MWCNTs y MLGSs en TF a varias concentraciones totales. En la Figura B.1 se muestran las conductividades eléctricas de los nanocompuestos con MWCNTs y MLGSs en TF a diferentes concentraciones, así como las del polímero puro (TF). Estos materiales fueron fabricados con el mismo proceso descrito en la sección 2.2. A los nanocompuestos con Tritón (Sigma-Aldrich), se les agregó una baja concentración de este (~ 13 mg), previamente diluida con agitación a ~ 600 rpm por 30 min en el cloroformo (15 ml) que se usó para dispersar las nanoestructuras de carbono. Esto con el fin de propiciar una mejor dispersión de las nanoestructuras en la matriz de TF. Como se observa en la Figura B.1, al agregar las nanoestructuras de carbono (MWCNTs o MLGSs), se tiene un aumento de la conductividad eléctrica de los nanocompuestos. Para el caso de los nanocompuestos con MWCNTs al 3% p/p, este aumento es de ~ 7 órdenes de magnitud, independientemente de si tienen o no Tritón. Dado que el Tritón no genera una diferencia significativa de σ_e entre los nanocompuestos con y sin este surfactante, no se consideró su uso para los nanocompuestos empleados en este trabajo. Para el caso de los nanocompuestos con MLGSs al 5% p/p, se obtienen ~ 4 órdenes de magnitud de mejoría para los nanocompuestos con 5% p/p de MLGSs. A esta concentración (5% p/p), los nanocompuestos con MWCNTs alcanzan una conductividad eléctrica del orden de 10^{-3} S/m, más que suficiente para medir piezorresistividad. Por esta

razón, se optó por usar esta concentración para los nanocompuestos estudiados en este trabajo.

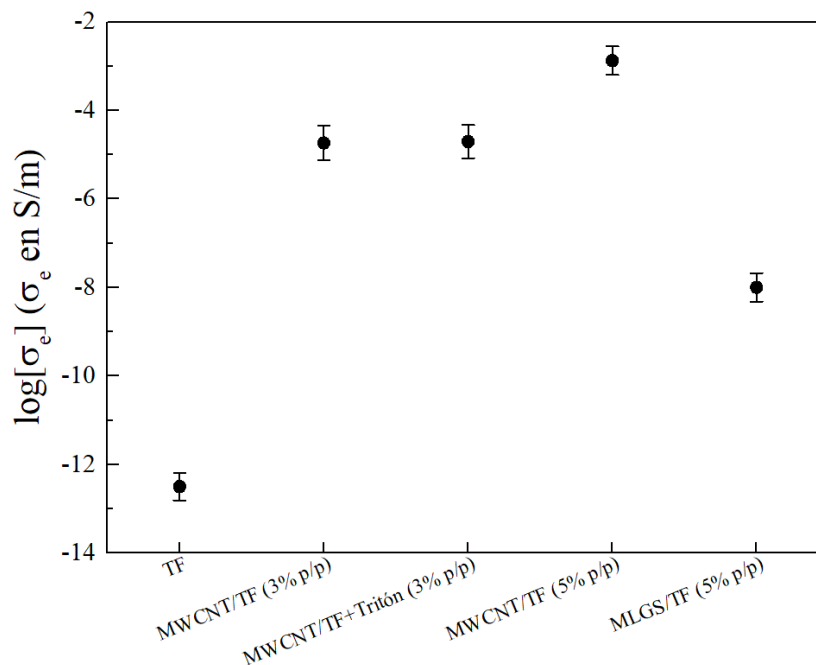


Figura B.1. Conductividades eléctricas (σ_e) de nanocompuestos con MWCNTs y MLGSs con TF a diferentes concentraciones en peso.

C. Efecto de los materiales usados como electrodos en la conductividad eléctrica en corriente directa de películas de materiales compuestos

Las mediciones de corriente eléctrica en DC (ver sección 2.4.1) y AC (ver sección 2.4.2) de los nanocompuestos se llevaron a cabo usando un pintura conductora y recubrimiento de oro, respectivamente. Con el fin de comparar estos resultados, se realizó un estudio del efecto del material de los electrodos (pintura conductora y depósito de oro). Para ello, se usó el mismo tipo de probetas (Figura 2.3a), equipo (medidor de alta impedancia 6517B de Keithley Instruments) y procedimiento que el descrito en la sección 2.4.1, con sutiles diferencias que se describen a continuación. Se usó una fijación de acrílico con electrodos de cobre para medir la resistencia eléctrica de los especímenes, tal como se muestra en la Figura C.1. Se colocaron electrodos en los extremos de las probetas usando dos configuraciones diferentes; para el primer caso se usó pintura conductora de “Bare Conductive” y para el segundo caso se metalizó con oro mediante pulverización catódica (sputtering) una capa de aproximadamente 50 nm de espesor (sputtering durante 500 s, ~ 0.1 nm/s). Se midió la

conductividad eléctrica los nanocompuestos NT100 y GS25, usando 5 especímenes (obtenidos de 2 películas de nanocompuestos diferentes) para cada tipo de electrodos.

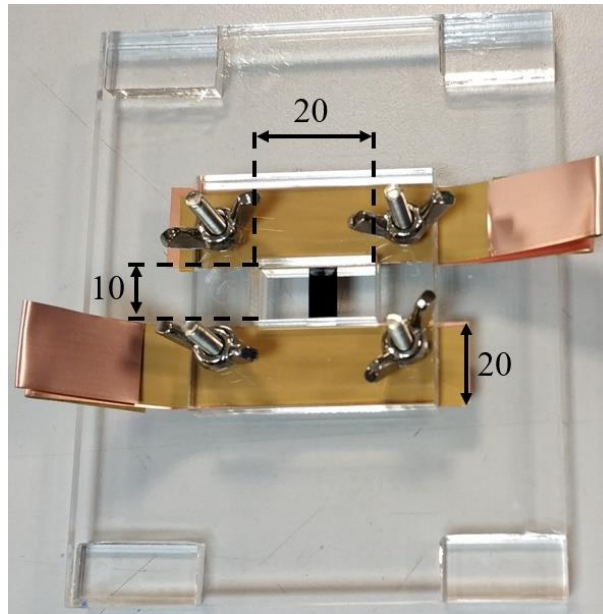


Figura C.1. Fijación de acrílico para la medición de resistencia eléctrica. Dimensiones en mm.

En la Figura C.2 se presenta la conductividad eléctrica (σ_e) de los nanocompuestos NT100 y GS25, medidos con electrodos de oro y de pintura conductora. Se observa que la conductividad del nanocompuesto NT100 con electrodos de oro es prácticamente la misma que el nanocompuesto NT100 con pintura conductora. Por otro lado, la conductividad del nanocompuesto GS25 con electrodos de oro es similar que la del nanocompuesto GS25 con pintura conductora. La diferencia entre la conductividad de los nanocompuestos GS25 con oro y con pintura conductora no es muy grande, donde la conductividad promedio del nanocompuesto GS25 con electrodos de oro se encuentra dentro de la dispersión del nanocompuesto GS25 con pintura conductora es pequeña (mismo orden de magnitud), traslapándose las barras de dispersión. Tomando esto en cuenta y sabiendo que existe una inevitable variabilidad de muestra a muestra, puede concluirse que no existe diferencia importante entre usar electrodos de oro o de pintura conductora en este trabajo, al menos para las muestras investigadas.

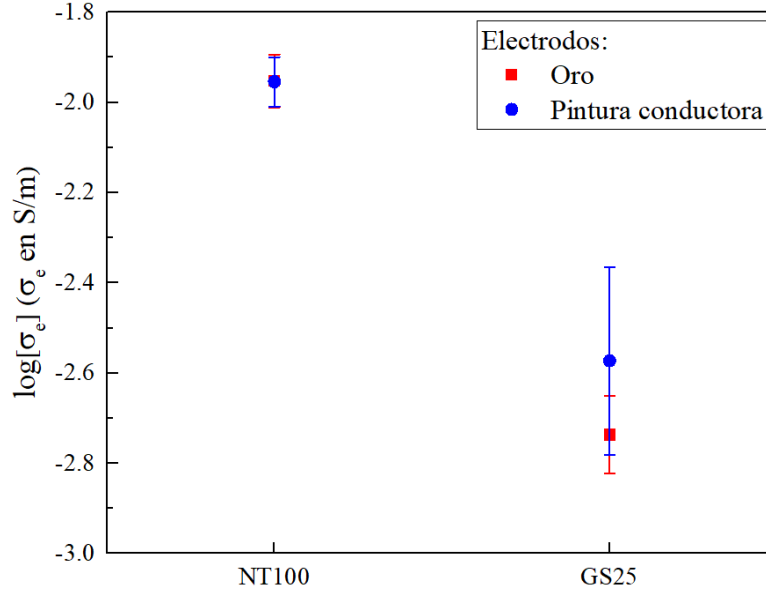


Figura C.2. Conductividad eléctrica (σ_e) de los nanocompuestos NT100 y GS25, con electrodos de oro y de pintura conductora.

D. Representación polar y permitividad dieléctrica de las mediciones en corriente alterna de películas

En la Figura D.1 se muestra el módulo de la impedancia eléctrica ($|Z|$) y el ángulo de fase (δ), ambos en función de la frecuencia (f). Se observa que $|Z|$ (Figura D.1a) presenta un comportamiento inverso al de la componente real de la conductividad eléctrica (σ_e' , Figura 3.5a). $|Z|$ disminuye linealmente a medida que la frecuencia aumenta. Este comportamiento es indicativo de un dominio capacitivo por parte de los nanocompuestos [100,101], lo cual es congruente con lo observado en la sección 3.2.2. Por otro lado, el ángulo de fase δ (Figura D.1b) marca la transición de un dominio resistivo a uno capacitivo en la impedancia eléctrica de los nanocompuestos. Con $\delta = 0^\circ$ se tiene un comportamiento puramente resistivo (óhmico), mientras que con $\delta = 90^\circ$ el comportamiento es puramente capacitivo (ver Figura 2.4). En la Figura D.1b se observa que los nanocompuestos aumentan su respuesta capacitiva a medida que la frecuencia aumenta, convergiendo a un valor muy cercano del dominio puramente capacitivo. La frecuencia a la cual se da esta transición incrementa con el aumento de la concentración relativa de MLGSs en los nanocompuestos. Nótese que solo los nanocompuestos más conductores (NT100, GS25 y GS50) presentan un comportamiento con dominio resistivo ($f = 10^{-1}$ Hz). Nuevamente este comportamiento se da por la polarización interfacial, explicada anteriormente con el mecanismo de MWS (ver sección 3.2.2).

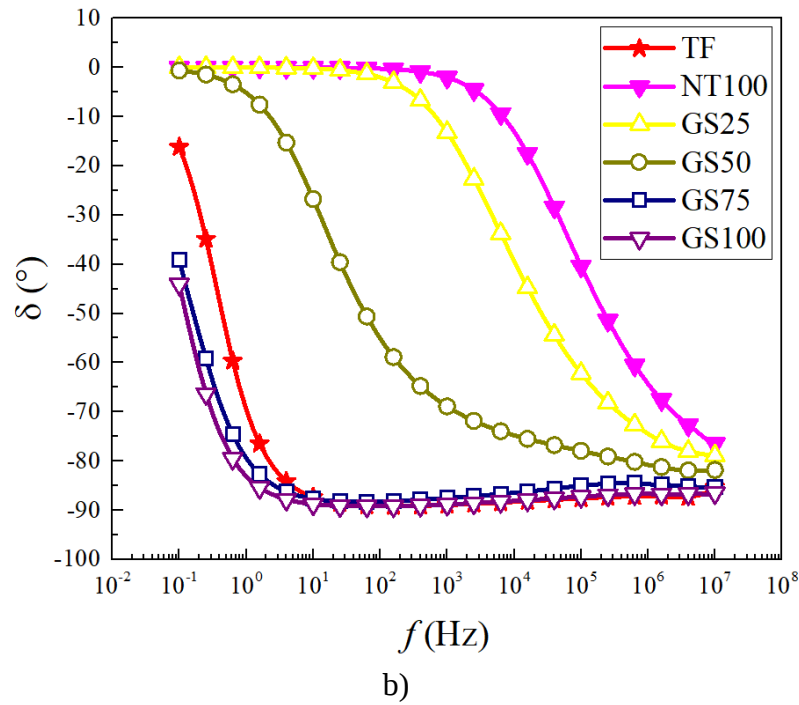
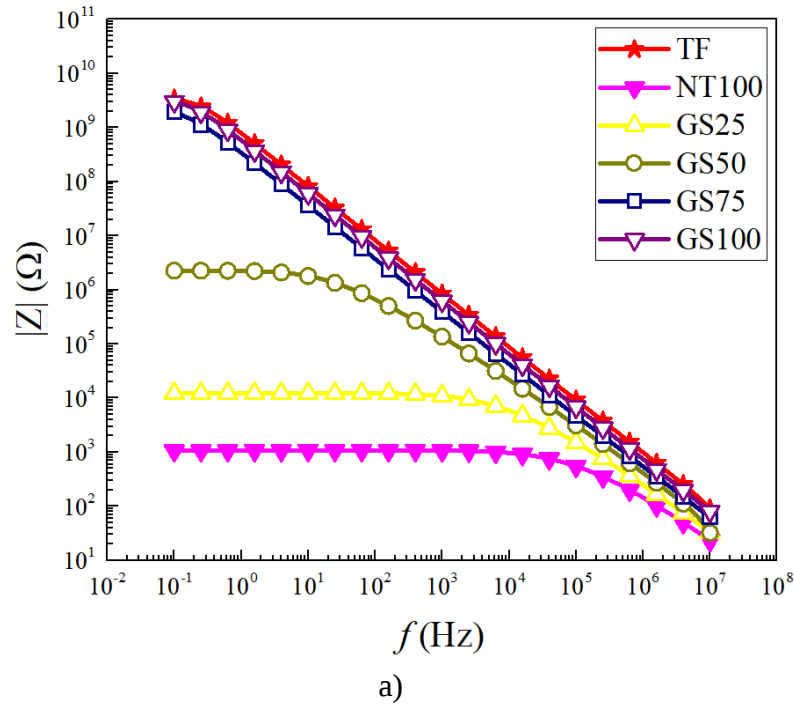
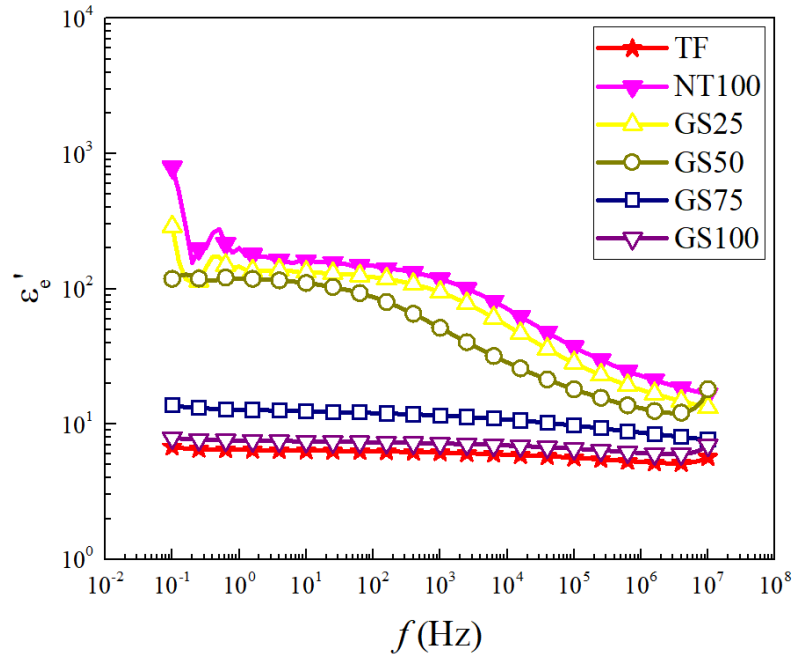


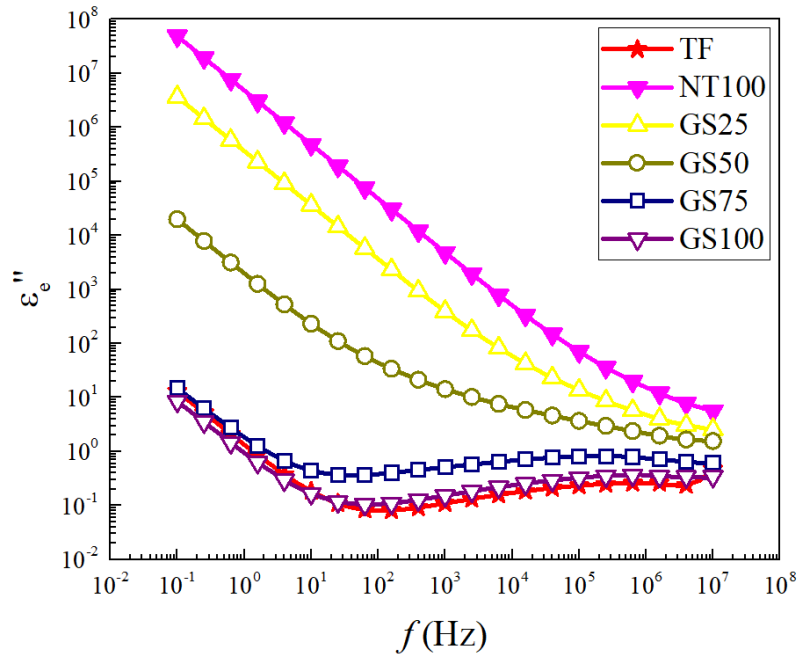
Figura D.1. Impedancia eléctrica de los nanocompuestos y el polímero. **a)** Módulo de la impedancia eléctrica ($|Z|$), **b)** ángulo de fase (δ).

En la Figura D.2 se muestra la componente real e imaginaria de la permitividad dieléctrica (ϵ_e' y ϵ_e'' , respectivamente) de los nanocompuestos y del polímero en función de la frecuencia (f). Se observa que los nanocompuestos más conductores (NT100, GS25 y GS50)

presenta un comportamiento de la permitividad ε_e' no lineal que disminuye al aumentar la frecuencia (Figura D.2a). Por otro lado, los nanocompuestos GS75, GS100 y el TF presentan una permitividad ε_e' que no varía.



a)



b)

Figura D.2. Permitividad eléctrica de los nanocompuestos y del polímero. **a)** Módulo real (ε_e'), **b)** módulo de pérdidas (ε_e'').

Al contrario de la conductividad, la constante dieléctrica tiende a disminuir con la frecuencia. La razón subyacente es que la cantidad de electrones acumulados en los nanocapacitores tiende a disminuir a altas frecuencias, ya que se desplazan más rápidamente por las nanoestructuras, lo que contribuye al aumento de la conductividad [97]. En cuanto a la permitividad dieléctrica ϵ_e'' (Figura D.2b), se observa que esta disminuye de forma lineal a medida que aumenta la frecuencia. La permitividad dieléctrica ϵ_e'' representa las pérdidas dieléctricas, razón por la cual esta disminuye a medida que se incrementa la frecuencia, debido al efecto MWS producción por la polarización interfacial (ver sección 3.2.2). También se observa que los valores de ϵ_e'' a bajas frecuencias disminuye a medida que la concentración relativa de MLGSs aumenta, siendo mayor para el nanocompuesto NT100. Como era de esperarse, esto se correlaciona con lo observado en la conductividad eléctrica σ_e' (ver Figura 3.5a).

Referencias

- [1] C. Li, E.T. Thostenson, T.W. Chou, “Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: A review”. *Composites Science and Technology*, 2008; 68: 1227–1249.
- [2] E.T. Thostenson, Z. Ren, T.-W. Chou, “Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review”. *Composites Science and Technology*, 2001; 61: 1899–1912.
- [3] C. Pang, C. Lee, K.-Y. Suh, “Recent advances in flexible sensors for wearable and implantable devices”. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013; 130: 1429–1441.
- [4] J. Yao, X. Yang, N. Shao, H. Luo, T. Zhang, W. Jiang, “A flexible and highly sensitive piezoresistive pressure sensor based on micropatterned films coated with carbon nanotubes”. *Journal of Nanomaterials*, 2016; 2016: 1–5.
- [5] NASA, MSC-01372-1 “Apollo operations handbook extravehicular mobility unit”. National Aeronautics and Space Administration, Houston, 1971.
- [6] A. Bonfiglio, D. De Rossi, “Wearable monitoring systems”. Springer Science+Business Media, New York, 2011.
- [7] N. Sinha, J.T.-W. Yeow, “Carbon nanotubes for biomedical applications”. *IEEE Transactions on NanoBioscience*, 2005; 4: 180–195.
- [8] N. Yang, X. Chen, T. Ren, P. Zhang, D. Yang, “Carbon nanotube based biosensors”. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015; 207: 690–715.
- [9] H. Chen, M.B. Müller, K.J. Gilmore, G.G. Wallace, D. Li, “Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper”. *Advanced Materials*, 2008, 20: 3557–3561.
- [10] Y. Hu, O.A. Shenderova, Z. Hu, C.W. Padgett, D.W. Brenner, “Carbon nanostructures for advanced composites”. *Reports on Progress in Physics*, 2006; 69: 1847–1895.
- [11] R.B. Heimann, S.E. Evsvukov, Y. Koga, “Carbon allotropes: A suggested classification scheme based on valence orbital hybridization”. *Carbon*, 1997; 35: 1654–1658.
- [12] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon”. *Nature*, 1991; 354: 56–58.
- [13] S. Iijima, T. Ichihashi, “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”. *Nature*, 1993; 363:603–605.

- [14] M. Terrones, “Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes”. *Annual Review of Materials Research*, 2003; 33: 419–501.
- [15] Z. Kordrostami, M.H. Sheikhi, R. Mohammadzadegan, “Modeling electronic properties of multiwall carbon nanotubes, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2008; 16: 66–77.
- [16] L.T. Singh, K.K. Nanda, “General theories for the electrical transport properties of carbon nanotubes”. *Nanotechnology*, 2011; 22: 315705.
- [17] C. Berger, P. Poncharal, Y. Yi, W. de Heer, “Ballistic conduction in multiwalled carbon nanotubes”. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2003; 3: 171–177.
- [18] P.J. de Pablo, S. Howell, S. Crittenden, B. Walsh, E. Graugnard, R. Reifengerger, “Correlating the location of structural defects with the electrical failure of multiwalled carbon nanotubes”. *Applied Physics Letters*, 1999; 75: 3941.
- [19] M. Huhtala, A. V. Krashennnikov, J. Aittoniemi, S.J. Stuart, K. Nordlund, K. Kaski, “Improved mechanical load transfer between shells of multiwalled carbon nanotubes”. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 2004; 70: 1–8.
- [20] E.T. Thostenson, C. Li, T.W. Chou, “Nanocomposites in context”. *Composites Science and Technology*, 2005; 65: 491–516.
- [21] W. Obitayo, T. Liu, “A review: Carbon nanotube-based piezoresistive strain sensors”. *Journal of Sensors*, 2012; 2012: 1–15.
- [22] N. Hu, Y. Karube, C. Yan, Z. Masuda, H. Fukunaga, “Tunneling effect in a polymer/carbon nanotube nanocomposite strain sensor”. *Acta Materialia*, 2008; 56: 2929–2936.
- [23] T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennett, H.F. Ghaemi, T. Thio, “Electrical conductivity of individual carbon nanotubes”. *Nature*, 1996; 382: 54–56.
- [24] T. Kuilla, S. Bhadra, D.H. Yao, N.H. Kim, S. Bose, J.H. Lee, “Recent advances in graphene based polymer composites”. *Progress in Polymer Science*, 2010; 35: 1350–1375.
- [25] B. Mensah, H.G. Kim, J.-H. Lee, S. Arepalli, C. Nah, “Carbon nanotube-reinforced elastomeric nanocomposites: A review”. *International Journal of Smart and Nano Materials*, 2015; 6: 211–238.

- [26] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene”. *Science*, 2008; 321: 385–388.
- [27] F. Scarpa, S. Adhikari, A. Srikantha Phani, “Effective elastic mechanical properties of single layer graphene sheets”. *Nanotechnology*, 2009; 20: 065709.
- [28] G. Van Lier, C. Van Alsenoy, V. Van Doren, P. Geerlings, “Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene”. *Chemical Physics Letters*, 2000; 326: 181–185.
- [29] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, “Superior thermal conductivity of single-layer graphene”. *Nano Letters*, 2008; 8: 902–907.
- [30] C.N.R. Rao, A.K. Sood, K.S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, “Graphene: The new two-dimensional nanomaterial”. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2009; 48: 7752–7777.
- [31] A. Bianco, H.M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R.H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthieux, C.R. Park, J.M.D. Tascon, J. Zhang, “All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials”. *Carbon*, 2013; 65: 1–6.
- [32] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A.K. Geim, “Two-dimensional atomic crystals”. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 2005; 102: 10451–10453.
- [33] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A.A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films”. *Science*, 2004; 306: 666–669.
- [34] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, “Ultrahigh electron mobility in suspended graphene”. *Solid State Communications*, 2008; 146: 351–355.
- [35] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. Fist, W.A. de Heer, “Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene”. *Science*, 2006; 312: 1191–1196.
- [36] M. Choucair, P. Thordarson, J.A. Stride, “Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication”. *Nature Nanotechnology*, 2009; 4: 30–33.

- [37] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, “Graphene-based composite materials”. *Nature*, 2006; 442: 282–286.
- [38] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y.K. Gun’Ko, J.J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A.C. Ferrari, J.N. Coleman, “High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite”. *Nature Nanotechnology*, 2008; 3: 563–568.
- [39] D. Wei, L. Grande, V. Chundi, R. White, C. Bower, P. Andrew, T. Ryhänen, “Graphene from electrochemical exfoliation and its direct applications in enhanced energy storage devices”. *Chemical Communications*, 2012; 48: 1239–1241.
- [40] X. Li, G. Zhang, X. Bai, X. Sun, X. Wang, E. Wang, H. Dai, “Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films”. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3: 538–542.
- [41] C.T.J. Low, F.C. Walsh, M.H. Chakrabarti, M.A. Hashim, M.A. Hussain, “Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications”. *Carbon*, 2013; 54: 1–11.
- [42] Y. Zhong, Z. Zhen, H. Zhu, “Graphene: Fundamental research and potential applications”. *FlatChem*, 2017; 4: 20–32.
- [43] S. Araby, Q. Meng, L. Zhang, I. Zaman, P. Majewski, J. Ma, “Elastomeric composites based on carbon nanomaterials”. *Nanotechnology*, 2015; 26: 112001.
- [44] L. Bokobza, “Mechanical and Electrical Properties of Elastomer Nanocomposites Based on Different Carbon Nanomaterials”. *C*, 2017; 3: 10.
- [45] L. Bokobza, “Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review”. *Polymer*, 2007; 48: 4907–4920.
- [46] S. Bhattacharyya, C. Sinturel, O. Bahloul, M.-L. Saboungi, S. Thomas, J.-P. Salvetat, “Improving reinforcement of natural rubber by networking of activated carbon nanotubes”. *Carbon*, 2008; 46: 1037–1045.
- [47] C. Lozano-Pérez, J. V. Cauich-Rodríguez, F. Avilés, “Influence of rigid segment content on the piezoresistive behavior of multiwall carbon nanotube/segmented polyurethane composites”. *Composites Science and Technology*, 2016; 128: 25–32.

- [48] H. Palza, M. Rojas, E. Cortez, R. Palma, P. Zapata, “Nanoparticle reinforcement in elastomeric polyethylene composites under tensile tests”. *Composites Part B: Engineering*, 2016; 107: 97–105.
- [49] J.R. Bautista-Quijano, F. Avilés, J. V. Cauich-Rodriguez, “Sensing of large strain using multiwall carbon nanotube/segmented polyurethane composites”. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013; 130: 375–382.
- [50] J.R. Bautista-Quijano, F. Avilés, J. V. Cauich-Rodriguez, R. Schönfelder, A. Bachmatiuk, T. Gemming, M.H. Rümmele, “Tensile piezoresistivity and disruption of percolation in singlewall and multiwall carbon nanotube/polyurethane composites”. *Synthetic Metals*, 2013; 185–186: 96–102.
- [51] P. Costa, S. Ribeiro, S. Lanceros-Mendez, “Mechanical vs. electrical hysteresis of carbon nanotube/styrene-butadiene-styrene composites and their influence in the electromechanical response” *Composites Science and Technology*. 2015; 109: 1–5. doi:10.1016/j.compscitech.2015.01.006.
- [52] Y.J. Kim, K.J. An, K.S. Suh, H. Do Choi, J.H. Kwon, Y.C. Chung, W.N. Kim, A.K. Lee, J.I. Choi, H.G. Yoon, “Hybridization of oxidized MWNT and silver powder in polyurethane matrix for electromagnetic interference shielding application”. *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, 2005; 47: 872–879.
- [53] H. Koerner, W. Liu, M. Alexander, P. Mirau, H. Dowty, R.A. Vaia, “Deformation-morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube-Thermoplastic polyurethane nanocomposites”. *Polymer*, 2005; 46: 4405–4420.
- [54] D.G. Papageorgiou, I.A. Kinloch, R.J. Young, “Graphene/elastomer nanocomposites”. *Carbon*, 2015; 95: 460–484.
- [55] K.K. Sadasivuni, D. Ponnamm, S. Thomas, Y. Grohens, “Evolution from graphite to graphene elastomer composites”. *Progress in Polymer Science*, 2014; 39: 749–780.
- [56] S.H. Song, H.K. Jeong, Y.G. Kang, “Preparation and characterization of exfoliated graphite and its styrene butadiene rubber nanocomposites”. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010; 16: 1059–1065.

- [57] C.S. Boland, U. Khan, C. Backes, A. O'Neill, J. McCauley, S. Duane, R. Shanker, Y. Liu, I. Jurewicz, A.B. Dalton, J.N. Coleman, "Sensitive, high-strain, high-rate bodily motion sensors based on graphene-rubber composites". *ACS Nano*, 2014; 8: 8819–8830.
- [58] D. Niu, W. Jiang, G. Ye, K. Wang, L. Yin, Y. Shi, B. Chen, F. Luo, H. Liu, "Graphene-elastomer nanocomposites based flexible piezoresistive sensors for strain and pressure detection". *Materials Research Bulletin*, 2018; 102: 92–99.
- [59] H. Aguilar-Bolados, M. Yazdani-Pedram, A. Contreras-Cid, M.A. López-Manchado, A. May-Pat, F. Avilés, "Influence of the morphology of carbon nanostructures on the piezoresistivity of hybrid natural rubber nanocomposites". *Composites Part B: Engineering*, 2017; 109: 147–154.
- [60] H. Liu, J. Gao, W. Huang, K. Dai, G. Zheng, C. Liu, C. Shen, X. Yan, J. Guo, Z. Guo, "Electrically conductive strain sensing polyurethane nanocomposites with synergistic carbon nanotubes and graphene bifiller". *Nanoscale*, 2016; 8: 12977–12989.
- [61] M.A. Tarawneh, S. Ahmad, R.S. Chen, "Mechanical, thermal, and electrical properties of graphene oxide–multiwalled carbon nanotubes-filled thermoplastic elastomer nanocomposite". *Journal of Elastomers and Plastics*, 2017; 49: 345–355.
- [62] M.H. Al-saleh, "Electrical and mechanical properties of graphene/carbon nanotube hybrid nanocomposites". *Synthetic Metals*, 2015; 209: 41–46.
- [63] H. Abbasi, M. Antunes, J.I. Velasco, "Effects of carbon nanotubes/graphene nanoplatelets hybrid systems on the structure and properties of polyetherimide-based foams". *Polymers*, 2018; 10: 348.
- [64] A. Nakamura, T. Hamanishi, S. Kawakami, M. Takeda, "A piezo-resistive graphene strain sensor with a hollow cylindrical geometry". *Materials Science and Engineering B*, 2017; 219: 20–27.
- [65] P. Loew, M. Brill, G. Rizzello, S. Seelecke, "Development of a nonintrusive pressure sensor for polymer tubes based on dielectric elastomer membranes". *Sensors and Actuators, A: Physical*, 2019; 292: 1–10.
- [66] R.H. Pritchard, P. Lava, D. Debruyne, E.M. Terentjev, "Precise determination of the Poisson ratio in soft materials with 2D digital image correlation". *Soft Matter*, 2013; 9: 6037–6045.

- [67] B. Pan, K. Qian, H. Xie, A. Asundi, "Two-dimensional digital image correlation for in-plane displacement and strain measurement: A review". *Measurement Science and Technology*, 2009; 20: 062001.
- [68] F. Hild, S. Roux, "Digital image correlation: From displacement measurement to identification of elastic properties - A review". *Strain*, 2006; 42: 69–80.
- [69] N. Bahlouli, S. M'Guil, S. Ahzi, M. Laberge, "Stress-strain response of biomaterials by a digital image correlation method: Application to Tecoflex". *Journal of Materials Science and Technology*, 2004; 20: 114–116.
- [70] R. Haj-Ali, R. Eliasi, V. Fourman, C. Tzur, G. Bar, E. Grossman, R. Verker, R. Gvishi, I. Gouzman, N. Eliaz, "Mechanical characterization of aerogel materials with digital image correlation". *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016; 226: 44–52.
- [71] M. Abshirini, N. Soltani, P. Marashizadeh, "On the mode I fracture analysis of cracked Brazilian disc using a digital image correlation method". *Optics and Lasers in Engineering*, 2016; 78: 99–105.
- [72] R.E. Solís-Correa, R. Vargas-Coronado, M. Aguilar-Vega, J.V. Cauich-Rodríguez, J. San Román, A. Marcos, "Synthesis of HMDI-based segmented polyurethanes and their use in the manufacture of elastomeric composites". *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 2007; 18: 561–578.
- [73] F. Avilés, A. May-Pat, G. Canché-Escamilla, O. Rodríguez-Uicab, J.J. Ku-Herrera, S. Duarte-Aranda, J. Uribe-Calderon, P.I. Gonzalez-Chi, L. Arronche, V. La Saponara, "Influence of carbon nanotube on the piezoresistive behavior of multiwall carbon nanotube/polymer composites". *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2016; 27: 92–103.
- [74] R. Pal, "Electromagnetic, mechanical, and transport properties of composite materials". CRC Press, Boca Raton, 2015.
- [75] M. Safdari, M.S. Al-Haik, "Synergistic electrical and thermal transport properties of hybrid polymeric nanocomposites based on carbon nanotubes and graphite nanoplatelets". *Carbon*, 2013; 64: 111–121.

- [76] J. Reséndiz-Muñoz, M.A. Corona-Rivera, J.L. Fernández-Muñoz, M. Zapata-Torres, A. Márquez-Herrera, V.M. Ovando-Medina, “Mathematical model of Boltzmann’s sigmoidal equation applicable to the set-up of the RF-magnetron co-sputtering in thin films deposition of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ”. *Bulletin of Materials Science*, 2017; 40: 1043–1047.
- [77] X. Luo, P.T. Mather, “Conductive shape memory nanocomposites for high speed electrical actuation”. *Soft Matter*, 2010; 6: 2146–2149.
- [78] I. Balberg, C.H. Anderson, S. Alexander, N. Wagner, “Excluded volume and its relation to the onset of percolation”. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 1984; 30: 3933–3943.
- [79] H. Palza, C. Garzon, M. Rojas, “Elastomeric ethylene copolymers with carbon nanostructures having tailored strain sensor behavior and their interpretation based on the excluded volume theory”. *Polymer International*, 2016; 65: 1441–1448.
- [80] F. Avilés, A. May-Pat, M.A. López-Manchado, R. Verdejo, A. Bachmatiuk, M.H. Rummeli, “A comparative study on the mechanical, electrical and piezoresistive properties of polymer composites using carbon nanostructures of different topology”. *European Polymer Journal*, 2018; 99: 394–402.
- [81] J. Bird, “Electrical and electronic principles and technology”, 3ed., Elsevier Ltd., Burlington, 2007.
- [82] C.K. Alexander, M.N.O. Sadiku, “Fundamentos de circuitos eléctricos”, 3ed., McGraw-Hill Interamericana, México, D.F., 2006.
- [83] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, “Impedance spectroscopy - Theory, experiment, and applications”, 2ed ed., John Wiley & Sons, Hoboken, 2005.
- [84] ASTM standard D638-10: Standard test method for tensile properties of plastics, *Annual Book of ASTM Standards*, ASMT Interntional, West Conshohocken, 2014.
- [85] A.S. Saada, “Elasticity: Theory and applications”, 16ed., Pergamon Press, Pergamon, 1974.
- [86] S. Tiimoshenko, J.N. Goodier, “Theory of elasticity”, McGraw-Hill, 1ed., New York, 1951.

- [87] C. Pérez-Aranda, F. Gamboa, O. Castillo-Cruz, J. V. Cauch-Rodríguez, F. Avilés, “Design and analysis of a burst strength device for testing vascular grafts”. *Review of Scientific Instruments*, 2019; 90: 014301.
- [88] J. Li, P.C. Ma, W.S. Chow, C.K. To, B.Z. Tang, J.K. Kim, “Correlations between percolation threshold, dispersion state, and aspect ratio of carbon nanotubes”. *Advanced Functional Materials*, 2007; 17: 3207–3215.
- [89] D.G. Papageorgiou, I.A. Kinloch, R.J. Young, “Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites”. *Progress in Materials Science*, 2017; 90: 75–127.
- [90] C.-X. Liu, J.-W. Choi, “Improved Dispersion of Carbon Nanotubes in Polymers at High Concentrations”. *Nanomaterials*. 2012; 2: 329–347.
- [91] Y.Y. Huang, E.M. Terentjev, “Dispersion of carbon nanotubes: Mixing, sonication, stabilization, and composite properties”, *Polymers*, 2012; 4: 275–295.
- [92] Y.Y. Huang, E.M. Terentjev, “Dispersion and rheology of carbon nanotubes in polymer”. *International Journal of Material Forming*, 2008; 1: 63–74.
- [93] D. Konios, M.M. Stylianakis, E. Stratakis, E. Kymakis, “Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide”. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014; 430: 108–112.
- [94] A. O’Neill, U. Khan, P.N. Nirmalraj, J. Boland, J.N. Coleman, “Graphene dispersion and exfoliation in low boiling point solvents”. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011; 115: 5422–5428.
- [95] J.O. Aguilar, J.R. Bautista-Quijano, F. Avilés, “Influence of carbon nanotube clustering on the electrical conductivity of polymer composite films”. *Express Polymer Letters*, 2010; 4: 292–299.
- [96] H. Zhao, M. Yang, D. He, Y. Liu, J. Bai, H. Wang, H. Chen, J. Bai, “Typical synergistic effect of graphite nanoplatelets and carbon nanotubes and its influence on polymer-based dielectric composites”. *High Voltage*, 2016; 1: 140–145.
- [97] X. Xia, Z. Zhong, G.J. Weng, “Maxwell–Wagner–Sillars mechanism in the frequency dependence of electrical conductivity and dielectric permittivity of graphene-polymer nanocomposites”. *Mechanics of Materials*, 2017; 109: 42–50.

- [98] K. Ke, M. McMaster, W. Christopherson, K.D. Singer, I. Manas-Zloczower, “Effects of branched carbon nanotubes and graphene nanoplatelets on dielectric properties of thermoplastic polyurethane at different temperatures”. *Composites Part B: Engineering*, 2019; 166: 673–680.
- [99] H. Zhao, J. Bai, “Highly sensitive piezo-resistive graphite nanoplatelet-carbon nanotube hybrids/polydimethylsilicone composites with improved conductive network construction”. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2015; 7: 9652–9659.
- [100] A. Can-Ortiz, J.L. Abot, F. Avilés, “Electrical characterization of carbon-based fibers and their application for sensing relaxation-induced piezoresistivity in polymer composites”. *Carbon*, 2019; 145: 119–130.
- [101] Y.P. Zhao, B.Q. Wei, P.M. Ajayan, G. Ramanath, T.-M. Lu, G.-C. Wang, A. Rubio, S. Roche, “Frequency-dependent electrical transport in carbon nanotubes”. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2001; 64: 1–4.
- [102] C. Lozano-Pérez, J.V. Cauich-Rodríguez, F. Avilés, “Influence of rigid segment and carbon nanotube concentration on the cyclic piezoresistive and hysteretic behavior of multiwall carbon nanotube/segmented polyurethane composites”. *Composites Science and Technology*, 2016; 128: 25–32.
- [103] B. Fernández-d’Arlas, U. Khan, L. Rueda, J.N. Coleman, I. Mondragon, M.A. Corcuera, A. Eceiza, “Influence of hard segment content and nature on polyurethane/multiwalled carbon nanotube composites”. *Composites Science and Technology*, 2011; 71: 1030–1038.
- [104] B. Fernández-d’Arlas, M.A. Corcuera, A. Eceiza, “Caracterización estructural de poliuretanos segmentados elastoméricos bajo deformación uniaxial”. *Anales de Química*, 2015; 111: 83–91.
- [105] B. Fernández-d’Arlas, M.A. Corcuera, A. Eceiza, “Comparison between exfoliated graphite, graphene oxide and multiwalled carbon nanotubes as reinforcing agents of a polyurethane elastomer”. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2015; 28: 705–716.
- [106] R.C. Hibbeler, “Mecánica de materiales”, 8ed., Pearson Education, México, D.F., 2001.

- [107] D.R. Askeland, “Ciencia e ingeniería de los Materiales”, 3ed., International Thomson Editores, México, D.F., 1998.
- [108] S.-H. Hwang, H.W. Park, Y.-B. Park, “Piezoresistive behavior and multi-directional strain sensing ability of carbon nanotube-graphene nanoplatelet hybrid sheets”. *Smart Materials and Structures*, 2013; 22: 015013.
- [109] H. Aguilar-Bolados, M.A. Lopez-Manchado, J. Brasero, F. Avilés, M. Yazdani-Pedram, “Effect of the morphology of thermally reduced graphite oxide on the mechanical and electrical properties of natural rubber nanocomposites”. *Composites Part B: Engineering*, 2016; 87: 350–356.
- [110] R. Rahman, P. Servati, “Effects of inter-tube distance and alignment on tunnelling resistance and strain sensitivity of nanotube/polymer composite films”. *Nanotechnology*, 2012; 23: 055703.
- [111] F. Avilés, A.I. Oliva-Avilés, M. Cen-Puc, “Piezoresistivity, strain, and damage self-sensing of polymer composites filled with carbon nanostructures”. *Advanced Engineering Materials*, 2018; 1701159.
- [112] A. Sanli, C. Müller, O. Kanoun, C. Elibol, M.F.-X. Wagner, “Piezoresistive characterization of multi-walled carbon nanotube-epoxy based flexible strain sensitive films by impedance spectroscopy”. *Composites Science and Technology*, 2016; 122: 18–26.
- [113] S.-H. Bae, Y. Lee, B.K. Sharma, H.-J. Lee, J.-H. Kim, J.-H. Ahn, “Graphene-based transparent strain sensor”. *Carbon*, 2013; 51: 236–242.
- [114] C. Yan, J. Wang, W. Kang, M. Cui, X. Wang, C.Y. Foo, K.J. Chee, P.S. Lee, “Highly stretchable piezoresistive graphene-nanocellulose nanopaper for strain sensors”. *Advanced Materials*, 2014; 26: 2022–2027.
- [115] T. Kim, M. Cho, K.J. Yu, “Flexible and stretchable bio-integrated electronics based on carbon nanotube and graphene”. *Materials*, 2018; 11: 1163.
- [116] M. Thommes, “Physical adsorption characterization of nanoporous materials”. *Chemie Ingenieur Technik*, 2010; 82: 1059–1073.
- [117] A. Kaniyoor, T.T. Baby, T. Arockiadoss, N. Rajalakshmi, S. Ramaprabhu, “Wrinkled graphenes: A study on the effects of synthesis parameters on exfoliation-reduction of graphite oxide”. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011; 115: 17660–17669.

- [118] Y. Hao, Y. Wang, L. Wang, Z. Ni, Z. Wang, R. Wang, C.K. Koo, Z. Shen, J.T.L. Thong, “Probing layer number and stacking order of few-layer graphene by Raman spectroscopy”. *Small*, 2010; 6: 195–200.
- [119] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, “Raman spectrum of graphene and graphene layers”. *Physical Review Letters*, 2006; 97: 1–4.
- [120] A.C. Ferrari, “Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects”. *Solid State Communications*, 2007; 143: 47–57.
- [121] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, “Raman spectroscopy in graphene”. *Physics Reports*, 2009; 473: 51–87.
- [122] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, “Graphene based materials: Past, present and future”. *Progress in Materials Science*, 2011; 56: 1178–1271.
- [123] J. Li, X. Zeng, T. Ren, E. van der Heide, “The preparation of graphene oxide and its derivatives and their application in bio-tribological systems”. *Lubricants*, 2014; 2: 137–161.
- [124] L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka, “Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods”. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2014; 195: 145–154.
- [125] C. Botas, P. Álvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, L.J. Romasanta, R. Verdejo, M.A. López-Manchado, R. Menéndez, “Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods”. *Carbon*, 2013; 65: 156–164.
- [126] N.A. Koratkar, J.A. Clark, E.T. Crossan-Chair, “Graphene in composite materials: Synthesis, characterization and applications”, DEStech Publications, Lancaster, 2013.
- [127] J. Ma, R.M. Larsen, “Comparative study on dispersion and interfacial properties of single walled carbon nanotube/polymer composites using Hansen solubility parameters”. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013; 1293: 1287–1293.

- [128] D.H. Kim, Y.S. Yun, H.J. Jin, “Difference of dispersion behavior between graphene oxide and oxidized carbon nanotubes in polar organic solvents”. *Current Applied Physics*, 2012; 12: 637–642.