



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

**EVALUACIÓN DE LAS CAPACIDADES MULTISENSORIALES DE
NANOCOMPUESTOS ELECTROCONDUCTORES PARA EL
DESARROLLO DE SENSORES TÁCTILES POLIMÉRICOS**

Tesis que presenta

ABRAHAM ISAÍAS BALAM MENA

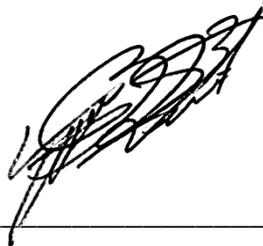
En opción al título de

**DOCTOR EN CIENCIAS
(MATERIALES POLIMÉRICOS)**

Mérida, Yucatán, México, noviembre de 2022

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



M. C. Abraham Isaías Balam Mena



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de **Abraham Isaías Balam Mena** titulado “**Evaluación de las Capacidades Multisensoriales de Nanocompuestos Electroconductores para el Desarrollo de Sensores Táctiles Poliméricos**” fue realizado en la Unidad de Materiales, línea de investigación en Materiales Compuestos y Nanomateriales, del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del **Dr. Francis Avilés Cetina** y codirección del **Dr. Alejandro Arturo Castillo Atoche** de la Universidad Autónoma de Yucatán. El trabajo pertenece al Programa de Doctorado en Ciencias en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente



Dra. Cecilia Hernández Zepeda

Directora de Docencia

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT por la beca de posgrado otorgada (CVU 700298).

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) y a la Unidad de Materiales por el acceso a equipos y laboratorios necesarios para la realización de este trabajo de tesis.

A la Oficina Naval Global de Investigación (ONRG) por el financiamiento de este trabajo a través del proyecto N62909-19-2119, a cargo del Dr. Francis Avilés Cetina.

A los profesores del posgrado en Materiales Poliméricos compartir sus conocimientos durante mis estudios de posgrado.

A mis directores de tesis, Dr. Francis Avilés Cetina y Dr. Alejandro Castillo Atoche por su apoyo, confianza y asesoría que me han ayudado a crecer profesional y personalmente. Gracias por hacerme parte del excelente equipo que han formado.

A los miembros de mi comité tutorial y revisores de tesis, Dr. Herbé Cruz Estrada, Dr. Zarel Valdez Nava, Dr. Ángel Montes Luna y Dr. Fidel Gamboa Perera por sus comentarios y observaciones, los cuales han contribuido para mejorar y enriquecer este trabajo de tesis.

Al Dr. Zarel por todo su apoyo y contribución antes, durante y después de la estancia en la Universidad Paul Sabatier en Toulouse, Francia.

Al Ing. Miguel Ángel Rivero Ayala por el valioso apoyo técnico durante el procesamiento y la caracterización mecánica, así como el apoyo administrativo.

Al Dr. Fidel Gamboa y al Ing. Carlos Falla por el desarrollo del software para las pruebas de piezoimpedancia.

Al M.C. Carlos Cupul Manzano por el apoyo durante la obtención de los nanocompuestos.

Al I. Q. Santiago Duarte Aranda por las micrografías electrónicas de barrido.

Al Dr. Hugo Carrillo Escalante por su apoyo técnico para realizar el análisis dinámico mecánico.

Al grupo MDCE por recibirme como uno más del grupo en LAPLACE, en especial al Dr. Vincent Bley y a la Ing. Céline Combettes por su apoyo técnico en las primeras fases del prototipo.

Al Dr. Ramón Atoche y al M.I. Agustín Hernández por permitirme contribuir en sus trabajos y ahora ser colaboradores.

Al Ing. Pedro Ayuso Faber y M.C. César Pérez Aranda por su asesoría en la operación del equipo de correlación digital de imágenes.

Al M.C. Gabriel Arana y al Ing. Carlos Medina por el apoyo durante las pruebas con temperatura.

A los M. C. Raúl Pech y Gabriela Uribe por su apoyo, asesoría técnica y dirección, así como su gran amistad.

A los compañeros del grupo de investigación del Dr. Francis, por las buenas experiencias académicas y de vida.

A mis compañeros del CICY, en especial a Juan Pablo, Mónica, Priscila, y Juan, por su apoyo y sobre todo su amistad.

DEDICATORIA

En mi propia vida veo la huella de tu amor, que momento a momento me ha guiado, oh Señor...
... y si alguna vez me alzase con soberbia y pretensión, intentando ser yo mismo el autor, hazme
ver lo que has hecho tú y avergüénzame, Señor. A ti la Gloria, solo a ti el Honor.

**Para Regina, Diana y Daniel, ustedes han sido la base, la motivación y el impulso para
realizar este proyecto. Los amo.**

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN	xi
ABSTRACT	xii
INTRODUCCIÓN	1
HIPÓTESIS	3
OBJETIVOS	3
Objetivo general	3
Objetivos específicos.....	3
CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES	4
1.1 Materiales compuestos poliméricos electroconductores basados en nanoestructuras de carbono	4
1.1.1 Propiedades eléctricas de los nanocompuestos en corriente directa	4
1.1.2 Efecto de la frecuencia sobre las propiedades eléctricas	6
1.2 Piezorresistividad y termorresistividad en nanocompuestos basados en nanoestructuras de carbono	9
1.2.1 Respuesta eléctrica a la deformación ante corriente directa	9
1.2.2 Respuesta eléctrica a la deformación ante corriente alterna	11
1.2.3 Respuesta eléctrica a la temperatura	13
1.3 Sensores táctiles	18
1.3.1 Principios de operación de los sensores táctiles.....	18
1.3.2 Sensores táctiles de compuestos poliméricos a base de nanoestructuras de carbono	20
CAPÍTULO 2: OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN MUTIFUNCIONAL DE LOS NANOCOMPUESTOS	24
2.1 Materiales	24
2.2 Metodología	24
2.2.1 Obtención de los nanocompuestos	24
2.2.2 Determinación de la homogeneidad de las películas de nanocompuestos	25
2.2.3 Caracterización mecánica de los nanocompuestos	26

2.2.4	Caracterización eléctrica en corriente directa	28
2.2.5	Caracterización eléctrica en corriente alterna	29
2.2.6	Espectroscopía de impedancia eléctrica de banda ancha	31
2.2.7	Caracterización electromecánica en corriente directa y alterna	33
2.2.8	Caracterización eléctrica y electromecánica de los nanocompuestos con una configuración dieléctrica.....	36
2.2.9	Caracterización termorresistiva.....	38
2.2.10	Caracterización piezorresistiva a distintas temperaturas.....	41
2.2.11	Caracterización térmica y microscópica de los nanocompuestos	42
2.3	Resultados.....	43
2.3.1	Homogeneidad de las películas nanocompuestas	43
2.3.2	Propiedades mecánicas de los nanocompuestos	45
2.3.3	Propiedades eléctricas en corriente directa	47
2.3.4	Propiedades eléctricas en corriente alterna	49
2.3.5	Respuesta electromecánica ante corriente directa.....	54
2.3.6	Respuesta electromecánica ante corriente alterna con las configuraciones resistiva y dieléctrica	64
2.3.7	Comparación de la sensibilidad de las respuestas electromecánicas	67
2.3.8	Respuesta termorresistiva	71
2.3.9	Respuesta de la impedancia dieléctrica como función de la temperatura.....	77
2.3.10	Efecto de la temperatura sobre la respuesta mecánica y piezorresistiva.....	85
CAPÍTULO 3: SENSOR TÁCTIL POLIMÉRICO		93
3.1	Metodología	93
3.1.1	Diseño y fabricación del prototipo de sensor táctil.....	93
3.1.2	Caracterización de la respuesta a estímulos táctiles.....	97
3.1.3	Análisis de las señales eléctricas y su calificación	100
3.2	Resultados.....	103
3.2.1	Fuerza típica de contacto sobre un sensor táctil.....	103
3.2.2	Respuesta a distintas magnitudes de fuerza	104
3.2.3	Análisis del desempeño del prototipo de sensor táctil	105

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....109

APÉNDICES.....114

Apéndice A. Espectros de conductividad compleja de los nanocompuestos.....114

Apéndice B. Medición de la respuesta eléctrica a la deformación y la temperatura mediante los métodos de cuatro y dos puntas116

Apéndice C. Calibración del horno para pruebas termorresistivas118

Apéndice D. Resumen de los coeficientes de sensibilidad de termoimpedancia120

Referencias121

ÍNDICE DE FIGURAS

INTRODUCCIÓN

Fig. 1 Aplicaciones de los sensores táctiles. a) Interfaz “ <i>Apple Magic Trackpad®</i> ” [17], b) monitor de flujo sanguíneo “ <i>CareTaker®</i> ” [18], c) sensor de presión y temperatura “ <i>Tactilus®</i> ” [19].	1
---	---

CAPÍTULO 1

Fig. 1.1 Esquema de la formación de microcapacitores y el fenómeno de polarización interfacial en nanocompuestos poliméricos.	7
Fig. 1.2 Piezorresistividad en compuestos de nanotubos de carbono de pared múltiple y polipropileno (MWCNT/PP) [95].	10
Fig. 1.3 Comparación de la sensibilidad a la deformación en corriente directa (DC) y a corriente alterna (AC) [36].	12
Fig. 1.4 Respuesta termorresistiva en nanocompuestos MWCNT/polisulfona en función del contenido de MWCNTs [28].	15
Fig. 1.5 Diagrama Cole-Cole para las permitividades real (ϵ_p') e imaginaria (ϵ_p'') de nanocompuestos MWCNT/PP [117].	18
Fig. 1.6 Mecanismos de operación de los sensores táctiles. a) Piezorresistencia, b) capacitancia, c) piezoelectricidad, d) triboelectricidad. Modificado de [120].	19
Fig. 1.7 Esquema de la composición de un sensor de presión flexible HGs /PDMS con perfiles piramidales, modificado de [137].	21
Fig. 1.8 Esquema general del proceso de adquisición de señales y aprendizaje profundo en un sensor táctil piezorresistivo de PDMS/CNT. Modificado de [132].	23

CAPÍTULO 2

Fig. 2.1 Esquema del proceso usado para la obtención de los nanocompuestos.	25
Fig. 2.2 Configuración utilizada para la medición de resistencia eléctrica a través del espesor y espesor de las películas. a) Arreglo de puntos de medición, b) adaptación del micrómetro para las mediciones eléctricas.	26
Fig. 2.3 Esquema de los especímenes para pruebas mecánicas indicando la direccionalidad. a) Orientación de los especímenes cortados de la película, b) dimensiones de los especímenes.	27

Fig. 2.4 Esquema de la instrumentación de los especímenes para mediciones eléctricas y electromecánicas en las tres configuraciones. a) D_1 , b) D_2 , c) D_z	29
Fig. 2.5 Esquema de la instrumentación de los especímenes para la caracterización eléctrica en AC.	30
Fig. 2.6 Modelo de circuito eléctrico RC en paralelo.	30
Fig. 2.7 Esquema de la determinación de la frecuencia crítica (f_c).	32
Fig. 2.8 Definición de los parámetros de piezorresistividad cíclica.....	35
Fig. 2.9 Espécimen instrumentado para la caracterización de piezoimpedancia en la configuración dieléctrica.	37
Fig. 2.10 Esquemas y dimensiones de los especímenes de nanocompuestos para pruebas de termorresistividad (cotas en milímetros). a) Configuración volumétrica (CV), b) superficial (CS), c) a través del espesor (CE), d) distribución de los especímenes en la placa difusora del horno.....	39
Fig. 2.11 Esquema de una curva termorresistiva con la definición de los parámetros histeréticos.	40
Fig. 2.12 Montaje de la cámara de acondicionamiento para ensayos mecánicos a diferentes temperaturas.	42
Fig. 2.13 Mapas de la distribución espacial de la resistencia eléctrica a través del espesor de las películas MWCNT/PP. a) 3 % p/p, b) 4 % p/p, c) 5 % p/p.....	43
Fig. 2.14 Mapas de la distribución espacial de espesores de las películas MWCNT/PP. a) 3 % p/p, b) 4% p/p, c) 5 % p/p.	44
Fig. 2.15 Comportamiento mecánico de las películas de PP, y MWCNT/PP con 3 % p/p, 4 % p/p y 5 % p/p en las direcciones D_1 y D_2 . a) Esfuerzo contra deformación unitaria, b) módulo de elasticidad, c) resistencia a la tensión, d) deformación a la falla.	45
Fig. 2.16 Micrografías SEM (región de encuellamiento) de películas de PP sólo, deformadas en la dirección vertical. a) D_1 , b) D_2	46
Fig. 2.17 Micrografías SEM (región del encuellamiento) de las películas MWCNT/PP. a) 5 % p/p deformada en la dirección de la extrusión (D_1), b) 5 %p/p deformada en la dirección transversal a la extrusión (D_2),.....	47
Fig. 2.18 Conductividad eléctrica en DC de los nanocompuestos con 3, 4 y 5 % p/p de MWCNTs.	48

Fig. 2.19 Respuesta en frecuencia de la impedancia de los nanocompuestos MWCNT/PP con la configuración resistiva. a) 4 % p/p, b) 5 % p/p.....	49
Fig. 2.20 Espectro de la impedancia dieléctrica de los nanocompuestos MWCNT/PP y PP a 25 °C. a) Módulo de impedancia ($ Z $), b) ángulo de fase (θ).....	51
Fig. 2.21 Respuesta en frecuencia de los nanocompuestos MWCNT/PP con la configuración dieléctrica.....	54
Fig. 2.22 Respuesta piezorresistiva de los nanocompuestos con 4 % p/p.....	55
Fig. 2.23 Respuesta piezorresistiva de los nanocompuestos con 5 % p/p. a) D_1 , b) D_2 , c) D_z , d) comparación entre las tres configuraciones.....	56
Fig. 2.24 Sensibilidad piezorresistiva de los nanocompuestos con 4 % y 5 % p/p en las tres configuraciones.....	57
Fig. 2.25 Respuesta piezorresistiva cíclica los nanocompuestos MWCNT/PP al 4 % p/p. a) Respuesta mecánica, b) respuesta en el tiempo de ε y $\Delta R/R_0$, c) respuesta en el tiempo de σ y $\Delta R/R_0$, d) parámetros histeréticos.....	61
Fig. 2.26 Campos de deformación de los nanocompuestos MWCNT/PP al 4 % p/p sometidos a cargas cíclicas, determinados mediante DIC en los ciclos 1, 5, 196 y 200.....	63
Fig. 2.27 Respuesta de piezoimpedancia de los nanocompuestos en función del contenido de MWCNTs y la frecuencia. a) 10 kHz (4 % p/p), b) 10 kHz (5 % p/p), c) 100 kHz (4 % p/p), d) 100 kHz (5 % p/p).....	65
Fig. 2.28 Respuesta de piezoimpedancia en la configuración dieléctrica. a) 4 % p/p, b) 5 % p/p.....	66
Fig. 2.29 Factores de sensibilidad electromecánica para los nanocompuestos en AC con la configuración resistiva (PI_R) a 10 kHz y 100 kHz, con la configuración dieléctrica (PI_D) a 100 kHz, y en DC (PR). a) 4 % p/p, b) 5 % p/p.....	68
Fig. 2.30 Representación esquemática del movimiento bidimensional CNT-CNT dentro de un polímero flexible sometido a carga/deformación, considerando la contracción transversal.....	70
Fig. 2.31 Respuesta termorresistiva de los nanocompuestos al 4 % p/p en las tres configuraciones. a) Volumétrica (CV), b) superficial (CS), c) a través del espesor (CE).....	72
Fig. 2.32 Respuesta termorresistiva de los nanocompuestos al 5 % p/p en las tres configuraciones. a) Volumétrica (CV), b) superficial (CS), c) a través del espesor (CE).....	73

Fig. 2.33 Coeficientes de sensibilidad termorresistiva de los nanocompuestos con las tres configuraciones de electrodos. a) 4 % p/p, b) 5 % p/p.....	74
Fig. 2.34 Termograma de calorimetría diferencial de barrido de los nanocompuestos al 4 % p/p.	77
Fig. 2.35 Espectro de la impedancia dieléctrica de los nanocompuestos al 4 % p/p en función de la temperatura. a) Módulo de impedancia ($ Z $), b) ángulo de fase (θ).	78
Fig. 2.36 Efecto de la temperatura sobre impedancia eléctrica. a) Frecuencia crítica en función de la temperatura, b) gráfica de Arrhenius de la conductividad real (σ') a 100 Hz.....	79
Fig. 2.37 Respuesta de termoimpedancia de los nanocompuestos al 4 % p/p a diferentes frecuencias. a) 10 Hz, b) 100 Hz, c) 1 kHz y d) 100 kHz.....	81
Fig. 2.38 Coeficientes de termoimpedancia en función de la temperatura. a) $\alpha_{ Z }$, b) α_{θ}	83
Fig. 2.39 Coeficientes de sensibilidad eléctrica a la temperatura determinados en AC y DC para distintos intervalos de temperatura.	84
Fig. 2.40 Estabilización de la temperatura y la resistencia eléctrica con el tiempo durante las mediciones de piezorresistividad a diferentes temperaturas. a) 50 °C, b) 100 °C.	85
Fig. 2.41 Respuesta mecánica y piezorresistiva de los nanocompuestos MWCNT/PP al 4 % p/p a diferentes temperaturas. a) 25 °C, b) 50 °C, c) 100 °C, d) fotografías de los especímenes después de ser ensayados a las tres temperaturas.	86
Fig. 2.42 Respuesta dinámico-mecánica de los nanocompuestos MWCNT/PP al 4 % p/p como función de la temperatura.....	88
Fig. 2.43 Comparativo del comportamiento piezorresistivo a las diferentes temperaturas.	89
Fig. 2.44 Factores de sensibilidad piezorresistiva de los nanocompuestos MWCNT/PP al 4 % p/p a diferentes temperaturas para dos intervalos de deformación.....	90

CAPÍTULO 3

Fig. 3.1 Principio general de funcionamiento del prototipo de sensor táctil.....	93
Fig. 3.2 Dimensiones y distribución de electrodos del prototipo de sensor táctil. a) Teclado portátil tomado como referencia (modificado de ele-gate.com [213]), b) esquema de la distribución de electrodos, c) esquema de la composición y el ensamblaje de cada uno de los electrodos.....	94
Fig. 3.3 Diseño de la placa de circuito impreso (PCB). Vista superior (izquierda), vista inferior (derecha).....	96

Fig. 3.4 Componentes del ensamblaje del prototipo de sensor táctil.	96
Fig. 3.5 Prototipo de sensor táctil. a) Dibujo a explosión del ensamblaje final, b) fotografía de la vista superior del prototipo, c) fotografía de la vista inferior del prototipo.	97
Fig. 3.6 Experimento para la determinación de la fuerza de contacto de un dedo humano. a) Montaje experimental, b) ejemplo del contacto táctil sobre el prototipo durante la prueba.	98
Fig. 3.7 Configuración experimental para la caracterización de la respuesta sensorial del prototipo de sensor táctil. a) Montaje experimental en la máquina de pruebas universales, b) esquema del sistema para realizar las mediciones de resistencia eléctrica entre electrodos.	100
Fig. 3.8 Esquema del sistema de coordenadas del área de trabajo dibujado sobre una fotografía del prototipo de sensor táctil. Las coordenadas están normalizadas con la dimensión del área de trabajo $a=4$ cm.	101
Fig. 3.9 Diagrama de flujo del algoritmo para calificar la precisión del sensor táctil para ubicar la posición de un pulso táctil.	102
Fig. 3.10 Esquema general de la calificación de la precisión con la que el prototipo de sensor táctil es capaz de detectar un estímulo táctil sobre su superficie en las coordenadas ($x/a=1/2$ y $y/a=1/2$).	102
Fig. 3.11 Histograma de frecuencia de fuerza de contacto aplicado sobre el prototipo de sensor táctil.	103
Fig. 3.12 Respuesta sensorial del prototipo ante estímulos táctiles aplicados en ($x/a=1/2$, $y/a=1/2$). a) $F=1$ N, b) $F=4$ N.	105
Fig. 3.13 Respuesta del sensor ante estímulos táctiles cíclicos a $F_c=2.44$ N en la coordenada ($x/a=1/2$, $y/a=1/2$).	106

APÉNDICES

Fig. A.1 Espectro de conductividad compleja de los nanocompuestos MWCNT/PP y PP a 25 °C. a) Conductividad real (σ'), b) conductividad imaginaria (σ'').	115
Fig. A.2 Espectro de la conductividad compleja de los nanocompuestos con 4 % p/p en función de la temperatura. a) Conductividad real (σ'), b) conductividad imaginaria (σ'').	115
Fig. B.1 Respuesta piezorresistiva de un nanocompuesto de MWCNT/PP al 5 % p/p medida con los métodos de 2 puntas ($2W$) y 4 puntas ($4W$) simultáneamente.	116

Fig. B.2 Esquema del espécimen para mediciones de resistencia eléctrica por $4W$ y $2W$, para mediciones termorresistivas.....	117
Fig. B.3 Respuesta termorresistiva medida por el método de $4W$ y de $2W$	118
Fig. C.1 Horno dedicado para ensayos termorresistivos con el detalle esquemático de la placa difusora de temperatura y el área de medición de muestras sobre la placa difusora.....	119
Fig. C.2 Mapas de distribución de la temperatura en la placa difusora del horno para pruebas termorresistivas. a) $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, c) 150°C , d) perfil de calentamiento en todo el intervalo de temperatura.....	119

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 1

Tabla 1.1 Resumen de valores experimentales del umbral de percolación de nanocompuestos MWCNT/PP reportados en la literatura.	5
Tabla 1.2 Resumen de los coeficientes de sensibilidad piezorresistiva, reportados para nanocompuestos con matriz de polipropileno	11
Tabla 1.3 Resumen de los factores de sensibilidad de piezoimpedancia reportados en la literatura.	13
Tabla 1.4 Sensibilidades termorresistivas medidas en este trabajo y reportadas en la literatura para nanocompuestos con distintas matrices poliméricas.	16

CAPÍTULO 2

Tabla 2.1 Valores de f_c determinados para $ Z $ para los nanocompuestos con 4 y 5 %.....	52
Tabla 2.2 Valores de $(\Delta R^{(i)}/R_0^{(i)})_{Max}$ y parámetros histeréticos medidos en los ensayos termorresistivos.....	74
Tabla 2.3 Resumen de los valores de esfuerzo a la fluencia (σ_f), deformación a la fluencia (ϵ_f) y la deformación a la falla (ϵ_{max}) de los nanocompuestos ensayados a las tres temperaturas.	87
Tabla 2.4 $\Delta R/R_0$ para distintos niveles de deformación de nanocompuestos MWCNT/PP al 4 % p/p ensayados a tres temperaturas.....	90

CAPÍTULO 3

Tabla 3.1 Función de densidad de probabilidad y momentos estadísticos de la distribución LogNormal de tres parámetros.....	99
--	----

APÉNDICES

Tabla D.1 Coeficientes de sensibilidad a la termoimpedancia extraídos de BDS.....	120
---	-----

RESUMEN

Se investigaron las capacidades multisensoriales (respuestas eléctricas a la deformación y a la temperatura) tanto en corriente directa (DC) como en corriente alterna (AC), de nanocompuestos de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) y polipropileno (PP) obtenidas mediante un proceso de extrusión de película plana. Se obtuvieron las películas nanocompuestas en tres concentraciones en peso (3 %, 4 % y 5 % p/p). La respuesta eléctrica a la deformación en DC (piezorresistividad) exhibió alta sensibilidad y excelente reproducibilidad a temperatura ambiente, presentando factores de sensibilidad (factores de galga) de 4.5 en la región elástica ($\varepsilon \leq 0.8\%$) y ~ 10.2 para deformaciones elasto-plásticas ($1\% \leq \varepsilon \leq 3\%$) en los nanocompuestos con 4 % p/p de MWCNTs. La respuesta eléctrica a la deformación en AC (piezoimpedancia) a 10 kHz presentó factores de sensibilidad de 3.5 para el módulo de impedancia para $\varepsilon \leq 0.8\%$ y de 4.4 para el ángulo de fase, mientras que para $1 \leq \varepsilon \leq 3\%$ fueron mayores que en DC alcanzando valores de 9.9 y de 12.7, respectivamente. La respuesta piezorresistiva demostró ser también afectada por la temperatura, presentando un aumento ($\sim 10\%$) de la sensibilidad a 50 °C y una importante disminución ($\sim 95\%$) a 100 °C. Por su parte, la respuesta eléctrica a la temperatura en AC (termoimpedancia), demostró ser más sensible que en DC (termorresistencia). El factor de sensibilidad en DC fue de $1.22\%C^{-1}$, mientras que en AC se obtuvo una sensibilidad de $2.7\%C^{-1}$ a 100 Hz para el módulo de impedancia, en un intervalo de temperatura entre 80 y 100 °C. Las propiedades eléctricas de los nanocompuestos en AC, estudiadas mediante espectroscopía de impedancia dieléctrica, exhibieron un comportamiento de tipo resistivo-capacitivo. Por lo tanto, la mayor sensibilidad exhibida (tanto a la deformación como a la temperatura) en AC se atribuye a la acción concomitante de las componentes óhmica (resistencia) y polarizable (permitiva/capacitiva) de la impedancia. Finalmente, se desarrolló un primer prototipo de sensor táctil a partir de las películas MWCNT/PP al 4 % p/p, capaz de detectar estímulos táctiles con magnitudes desde 1 N. El prototipo demostró también ser capaz de localizar la ubicación de un estímulo táctil con de 2.44 N (fuerza típica de contacto humano), cuando este es aplicando en el centro del sensor, con un de precisión promedio de 76 %. El desempeño actual del prototipo demostró ser una buena prueba de concepto, aunque posee varias características mejorables antes de convertirse en un elemento comercializable.

ABSTRACT

The multi-sensorial capabilities (electrical response to strain and temperature) in direct current (DC) and alternating current (AC) of nanocomposites based on multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) and polypropylene (PP) obtained from extruded flat films were investigated. The nanocomposite films were obtained at three weight concentrations (3, 4 and 5 wt.%). The electrical response to strain in DC (piezoresistivity) of 4 wt.% nanocomposites exhibited high sensitivity and excellent reproducibility at room temperature, showing sensitivities (gage factors) of 4.5 within the elastic region ($\varepsilon \leq 0.8\%$) and ~ 10.2 for elasto-plastic strains ($1\% \leq \varepsilon \leq 3\%$). The electrical response to strain in AC (piezoimpedance) at 10 kHz showed sensitivity factors of 3.5 for the impedance modulus for $\varepsilon \leq 0.8\%$ and of 4.4 for the phase angle, while for $1 \leq \varepsilon \leq 3\%$ were higher than in DC reaching values of 9.9 and 12.7, respectively. The piezoresistive response showed to be highly influenced by temperature, showing an increase of the sensitivity ($\sim 10\%$) at $50\text{ }^\circ\text{C}$ and an important decrease ($\sim 95\%$) at $100\text{ }^\circ\text{C}$. The electrical response to temperature in AC (thermoimpedance) showed to be more sensitive than in DC (thermorestivity). The sensitivity factor in DC was $1.22\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, while in AC it was $2.7\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ at 100 Hz for the impedance modulus, within a temperature interval between 80 and $100\text{ }^\circ\text{C}$. The electrical properties of the nanocomposites in AC, investigated through broadband dielectric spectroscopy, exhibited a resistive-capacitive behavior. Thus, the higher sensitivity (both to strain and temperature) in AC is attributed to a concomitant contribution of the Ohmic (resistance) and polarizable (permittivity/capacitance) components of the impedance. Finally, a tactile sensor prototype was developed from the 4 wt.% MWCNT/PP films, capable of detecting human tactile stimuli of forces of 1 N and higher. The prototype was also capable to locate the position of a tactile stimulus of 2.44 N (typical human contact force magnitude), when the stimulus is applied at the center of the sensor, with average precision of 76%. The current prototype showed to be a good proof of concept, although it has several characteristics that would need to be improved before becoming a commercial device.

INTRODUCCIÓN

En la piel de los seres vivos, los receptores sensoriales mediante los cuales opera el sentido del tacto permiten la obtención distintos tipos de información sobre un objeto con el que se entra en contacto, como lo son la temperatura, la textura, la forma, y la detección el contacto mismo, entre otras [1]. Al tratar de emular la funcionalidad de la piel, uno de los mayores retos es lograr la capacidad de detectar y procesar distintos estímulos, como la temperatura y la presión. Estas capacidades sensoriales de la piel, que funcionan incluso de manera simultánea, le aportan al sentido del tacto un carácter multifuncional, y han inspirado por décadas al desarrollo de tecnología que pueda emular esas capacidades. Al respecto, la multifuncionalidad y las capacidades sensoriales que han demostrado los compuestos poliméricos modificados con nanotubos de carbono (CNTs), han incentivado la investigación y el desarrollo de sensores y actuadores para su aprovechamiento. Por ejemplo, las respuestas eléctricas a la deformación (piezorresistividad) [2–6] y a la temperatura (termorresistividad) [3,7,8], en corriente directa, han permitido el uso de este tipo de nanocompuestos en aplicaciones de medición de temperatura [9,10], monitoreo de deformación, y de salud estructural [11,12], así como interfaces hombre-máquina [13,14] y sensores táctiles [15,16], ver Fig. 1.

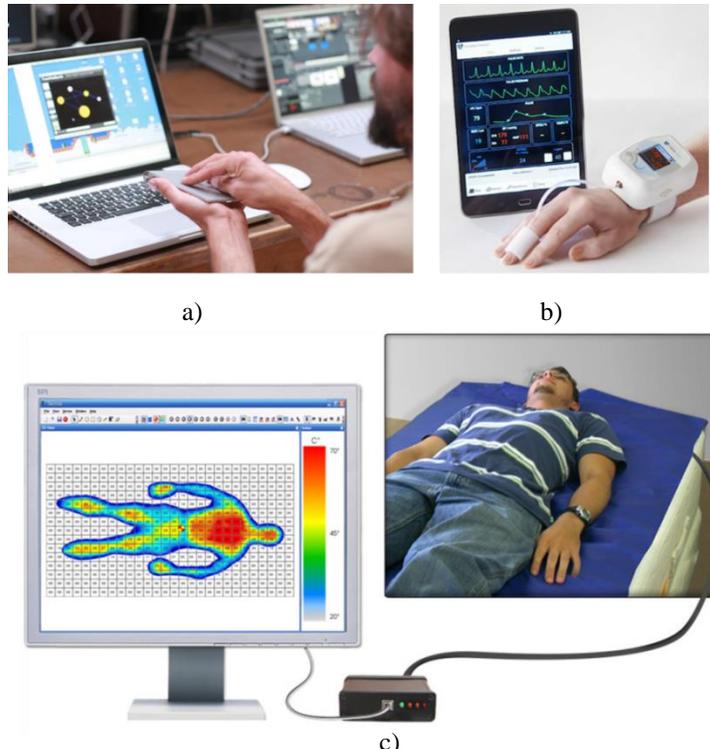


Fig. 1 Aplicaciones de los sensores táctiles. a) Interfaz “Apple Magic Trackpad®” [17], b) monitor de flujo sanguíneo “CareTaker®” [18], c) sensor de presión y temperatura “Tactilus®” [19].

Respecto de los sensores táctiles nanoestructurados, la mayoría de los trabajos reportados se enfocan en el desarrollo de estos a partir CNTs depositados o dispersos en matrices elastoméricas [15,20–24]. Estos sensores elastoméricos, aunque han demostrado alta sensibilidad, son propensos a presentar gran histéresis [25,26]. En este sentido, en corriente directa, las propiedades eléctricas de nanocompuestos CNT/polímero son altamente dependientes de factores como el contenido de CNTs [2,4,7,27–29], el intervalo de temperatura de medición [7,30,31], las propiedades de la matriz polimérica [2,4,7,32] y el método de procesamiento [33,34]. En corriente alterna, el comportamiento también es fuertemente influenciado por la frecuencia [35–39]. Teniendo esto en consideración, los nanocompuestos con matrices termoplásticas, principalmente de tipo semicristalino, han demostrado buena linealidad, alta sensibilidad y excelente repetibilidad, tanto en su respuesta piezorresistiva como termorresistiva [3,7,40,41], ante corriente directa. Además, estos materiales termoplásticos ofrecen la ventaja de su alta procesabilidad mediante métodos que pueden ser escalados a niveles industriales, como la extrusión. Sin embargo, ante corriente alterna, existen muy pocos estudios enfocados en su respuesta electromecánica (piezoimpedancia) [35,36,39,42–45], y en el caso de la respuesta a la temperatura (termoimpedancia) el número de estudios disponibles es aún más escaso [46–49].

Es por todo lo anterior que, en este trabajo de investigación, se propone estudiar las capacidades multisensoriales (respuesta a la deformación y la temperatura) que presentan los materiales compuestos en forma de película de matriz de polipropileno (PP) modificada con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) obtenidos por extrusión, con el fin último de poder desarrollar un prototipo de sensor táctil polimérico nanoestructurado. Para ello, este documento de tesis se estructura de la siguiente manera. En el capítulo 1 se presentan los antecedentes y el marco teórico, precedido de la hipótesis y los objetivos. El capítulo 2 describe el proceso de obtención de los nanocompuestos estudiados, así como la caracterización de sus propiedades eléctricas en corriente directa y alterna, y su respuesta ante estímulos de deformación y la temperatura. En el capítulo 3 se presenta el diseño y construcción de un prototipo de sensor táctil desarrollado a partir de los nanocompuestos fabricados, así como su caracterización ante estímulos de presión y temperatura. Finalmente, se presentan las conclusiones del trabajo, la lista de referencias bibliográficas y cuatro apéndices.

HIPÓTESIS

Las respuestas eléctricas a estímulos mecánicos y térmicos que exhiben los materiales compuestos de polipropileno modificado con nanotubos de carbono permitirán su aplicación en el desarrollo de sensores táctiles poliméricos multifuncionales.

OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar el comportamiento multisensorial de películas fabricadas a partir de materiales compuestos poliméricos a base de polipropileno modificado con nanotubos de carbono, en cuanto al aprovechamiento de sus propiedades piezorresistivas, de piezoimpedancia y termorresistivas, para su aplicación en el desarrollo de sensores táctiles poliméricos.

Objetivos específicos

- Fabricar películas de nanotubos de carbono de pared múltiple/polipropileno (MWCNT/PP) de espesor $\sim 200 \mu\text{m}$ y conductividad eléctrica homogénea en tres concentraciones en peso ligeramente por encima de percolación, por medio de un método de manufactura escalable.
- Caracterizar el comportamiento eléctrico de los nanocompuestos en corriente directa y corriente alterna.
- Caracterizar la respuesta electromecánica de los nanocompuestos tanto en corriente directa (piezorresistencia) como en corriente alterna (piezoimpedancia).
- Caracterizar la respuesta de los nanocompuestos a estímulos de temperatura, tanto a corriente directa (termorresistividad) como corriente alterna (termoimpedancia).
- Investigar el efecto de la temperatura sobre el desempeño de la respuesta piezorresistiva de las películas.
- Desarrollar un prototipo de sensor táctil a partir de los nanocompuestos MWCNT/PP capaz de detectar y ubicar estímulos táctiles y de temperatura sobre su superficie.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Materiales compuestos poliméricos electroconductores basados en nanoestructuras de carbono

1.1.1 Propiedades eléctricas de los nanocompuestos en corriente directa

Las nanoestructuras de carbono (CNS) se definen como materiales de carbono tales que su estructura es controlada en la escala nanométrica, es decir, menos de 100 nm. De acuerdo con el número de dimensiones que no se encuentran en la nanoescala, las CNS pueden clasificarse como “cero dimensionales” (fulerenos, aglomerados de diamante), unidimensionales (nanotubos de carbono, nanorrodillos de diamante), bidimensionales (hojas grafénicas) y tridimensionales (nanocristales de diamante). Entre las nanoestructuras de carbono, los nanotubos de carbono (CNTs) han atraído fuertemente la atención del mundo científico en últimos años, debido a las sobresalientes propiedades físicas (mecánicas, eléctricas, térmicas) que exhiben. Se ha establecido que sus propiedades físicas, en especial las eléctricas, dependen fuertemente de su nanoestructura [50,51]. Por ejemplo, los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) exhiben alta resistencia mecánica (~ 1 TPa) [50], baja densidad [50], buena conductividad térmica (hasta 3000 W/mK) [50,52] y excelente conductividad eléctrica (hasta 10^8 S/m) [52]. En el caso de los nanotubos de carbono de pared simple, la conductividad eléctrica puede presentar comportamiento metálico, semi-metálico o semiconductor dependiendo de su helicidad [53]. Sin embargo, los MWCNTs presentan interacciones entre sus capas que provocan un comportamiento predominantemente metálico, donde el flujo de corriente ocurre en la capa exterior del nanotubo [54,55]. Los CNTs, debido a su relación de aspecto, también poseen la sorprendente capacidad de entrelazarse en cantidades de hasta millones para formar estructuras fibrilares continuas a escala macroscópica conocidas como fibras de nanotubos de carbono [56]. De acuerdo a la interacción entre el relleno y la matriz, propiedades como las electrónicas, ópticas, mecánicas, magnéticas y térmicas del compuesto pueden mejorar significativamente [57]. En los materiales compuestos nanoestructurados, los nanorrellenos proporcionan al compuesto nuevas propiedades de tipo mecánico, óptico, eléctrico o magnético, entre otros. [58]; estas propiedades dan lugar a compuestos poliméricos eléctricamente conductores con propiedades multifuncionales, e incluso sensoriales. Al día de hoy, una importante cantidad de estudios se han enfocado en el aprovechamiento de la versatilidad de los polímeros y las extraordinarias propiedades de los CNTs

para el desarrollo de materiales compuestos poliméricos con propiedades electroconductoras. La conductividad eléctrica de los nanocompuestos poliméricos con CNTs es fuertemente dependiente de la fracción volumétrica de los CNTs. Entre los nanocompuestos poliméricos, aquellos con matriz de PP y MWCNTs son de particular interés para el trabajo aquí desarrollado. En la Tabla 1.1 se presenta un resumen de los umbrales de percolación eléctrica de cinco trabajos reportados en la literatura para nanocompuestos MWCNT/PP.

Tabla 1.1 Resumen de valores experimentales del umbral de percolación de nanocompuestos MWCNT/PP reportados en la literatura.

Umbral de percolación	Relación de aspecto de los MWCNTs	Método de procesamiento	Conductividad eléctrica máxima (S/m)	Ref.
2 % p/p	8000	Extrusión y moldeo por compresión	5×10^{-1} (@ 10 % p/p)	[59]
4 % p/p	> 400	Mezclado en fundido y moldeo por compresión	15 (@ 10 % p/p)	[40]
1.5 % p/p	1000	Extrusión y moldeo por compresión.	2×10^{-1} (@ 5 % p/p)	[60]
1.5, 2 % p/p	-	Mezclado en fundido e inyección, radiación laser	2×10^{-1} (@ 4 % p/p)	[61]
0.04 % v/v	1000	Agitación ultrasónica en fundido y extrusión	1×10^{-2} (@ 0.07 % p/p)	[62]

Como se observa en la Tabla 1.1, diversos trabajos reportan que el umbral de percolación eléctrica en nanocompuestos poliméricos es también afectado por otros factores, como lo son el tipo de CNTs (pared simple o múltiple) [2,63,64], su relación de aspecto [64,65], el grado de dispersión de los CNTs [66,67] y su orientación dentro de la matriz [68–70] y como es afectado por el método de procesamiento del material compuesto [2,71], así como por el tipo de matriz [2], entre otros. Por ejemplo, Du *et al.* [69] reportan que la conductividad eléctrica en nanocompuestos de CNTs de pared simple (SWCNT)/polimetilmetacrilato aumenta considerablemente cuando los SWCNTs se encuentran alineados preferentemente en una dirección, respecto a cuándo se encuentran orientados aleatoriamente. La dispersión de los CNTs en la matriz es otro factor importante en la conductividad eléctrica de los nanocompuestos poliméricos. Al respecto, Pegel *et al.* [72] observaron que cierto grado de aglomeración puede beneficiar a la conductividad eléctrica al estudiar los nanocompuestos MWCNT/policarbonato. De manera similar, Aguilar *et al.* [73] determinaron que la conductividad eléctrica de nanocompuestos poliméricos puede ser beneficiada por cierto grado de aglomeración en los CNTs, al estudiar la conductividad eléctrica de nanocompuestos MWCNT/polisulfona. Ellos reportan que es posible alcanzar un menor umbral de percolación al tener presencia de aglomeraciones de CNTs bien distribuidos en la matriz. La

multifuncionalidad de estos materiales ha motivado al desarrollo de un gran número de investigaciones enfocadas al aprovechamiento de las propiedades sensoriales de los nanocompuestos CNT/polímero [74–77].

1.1.2 Efecto de la frecuencia sobre las propiedades eléctricas

La impedancia eléctrica (Z) es una medida de la oposición que presenta un material o circuito al paso de una corriente eléctrica alternante. En corriente directa la oposición al paso de la corriente por el medio conductor está dada por la resistencia eléctrica (R). En corriente alterna (AC), la impedancia está dada por la conjunción de R , la capacitancia (C) y la inductancia (L) [78]. La impedancia en AC, a diferencia de la R que solo posee magnitud, en su forma polar posee magnitud ($|Z|$) y fase (θ). Respecto al comportamiento eléctrico en AC, la mayoría de los trabajos en la literatura reportan que los nanocompuestos poliméricos basados en nanoestructuras de carbono dispersas en la matriz aislante pueden ser considerados como materiales con comportamiento resistivo-capacitivo (RC), despreciando la contribución de L [36,79,80]. Sin embargo, la contribución de cada componente (resistiva y capacitiva) en la impedancia total es frecuentemente determinada mediante la asunción de un modelo de circuito eléctrico (en serie, paralelo o arreglos de ambos) [35–39,47], el cual no es único. Por ejemplo, Sun *et al.* [37] estudiaron el papel de la polaridad molecular sobre los fenómenos de polarización interfacial y las propiedades dieléctricas de nanocompuestos de MWCNT/hule. En ese trabajo, los autores asumieron un circuito eléctrico equivalente compuesto por dos arreglos en serie de una resistencia eléctrica y un elemento de fase constante (capacitor independiente de la frecuencia a bajas frecuencias) en paralelo, para determinar las contribuciones de cada elemento del circuito sobre el comportamiento eléctrico de los materiales estudiados. Los nanocompuestos basados en una matriz de PP son de particular importancia para el trabajo aquí desarrollado, sin embargo, los estudios con AC al respecto son escasos. Un ejemplo de este tipo de nanocompuestos es el desarrollado por Uyor *et al.* [81], en el que se estudió el comportamiento eléctrico y dieléctrico de nanocompuestos híbridos de MWCNTs y hojas grafénicas en una matriz de PP, investigando la influencia del contenido de las nanoestructuras y el procesamiento en fundido de los nanocompuestos. En ese estudio los autores utilizaron un modelo de circuito RC en paralelo para determinar la magnitud de sus componentes resistiva y capacitiva, para estimar la conductividad eléctrica y la permitividad relativa de los materiales compuestos. Es importante notar que las contribuciones relativas de las componentes de la impedancia dependen del modelo de circuito eléctrico elegido, por lo que la selección de un

modelo específico puede ser discutible y puede acarrear imprecisiones importantes. Igualmente, en AC, es sabido que la frecuencia tiene una gran influencia en las propiedades eléctricas efectivas de los nanocompuestos poliméricos basados en nanoestructuras de carbono como los CNTs [42,82–84]. La diferencia entre la conductividad eléctrica (σ_e) de los CNTs y la matriz polimérica conduce a una gran acumulación de cargas eléctricas (polarización) en la región interfacial 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 microcapacitor [79,85]. En la Fig. 1.1 se presenta una representación esquemática del fenómeno de formación de microcapacitores en los nanocompuestos.

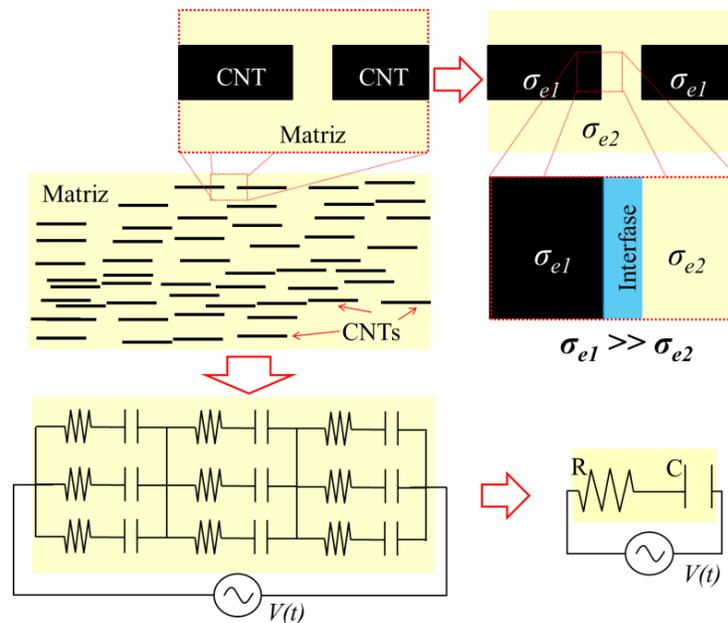


Fig. 1.1 Esquema de la formación de microcapacitores y el fenómeno de polarización interfacial en nanocompuestos poliméricos.

Este fenómeno de formación de numerosos microcapacitores en la interfase entre el polímero y una nanoestructura conductora se conoce como polarización interfacial, y puede ser explicada mediante el mecanismo de Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) [79]. 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 [79]. Al respecto, Xia *et al.* [79] propusieron un modelo efectivo para obtener la conductividad eléctrica de nanocompuestos poliméricos con hojas gráficas, que representa un sistema de microcapacitores conectados en serie con resistencias. En ese 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 (ver Fig. 1.1). Existe dos efectos principales de la interfase que afectan a la conductividad eléctrica de este tipo de nanocompuestos: el primero es un efecto estático independiente de la frecuencia, y el segundo es el efecto MWS, dependiente de la frecuencia [79]. El efecto de interfaz estático está dado por la unión imperfecta entre las nanoestructuras y la matriz polimérica, el cual tiende a disminuir la conductividad eléctrica (σ) 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 la AC (f), que provoca que los electrones adicionales salten a través de la interfase nanoestructura-polímero, lo que se recae en una mayor conductividad eléctrica [79,86]. Una técnica usada para obtener información sobre la respuesta eléctrica de los materiales en AC, así como su comportamiento dieléctrico es la espectroscopía dieléctrica de banda ancha (“Broadband dielectric spectroscopy” en inglés, BDS). En esta técnica, al aplicar un campo eléctrico externo se provoca que las cargas estrechamente conectadas se desvíen ligeramente de su estado de equilibrio no polarizado. La polarización es inducida por un campo eléctrico externo, pues en este tipo de materiales las ondas electromagnéticas se pueden propagar para almacenar energía. Sin embargo, puesto que en el proceso de polarización todas las partículas del dieléctrico se encuentran involucradas, incluso estos ligeros desplazamiento de cargas resultan en un efecto integral. Cuando se aplica el voltaje, las corrientes eléctricas reactivas fluyen a través del dieléctrico debido al movimiento de las cargas eléctricas. Posteriormente, cuando el voltaje es retirado, se genera un flujo de la corriente de despolarización; luego entonces, la polarización eléctrica se expresa como la respuesta al cambio de voltaje eléctrico [87]. La técnica de BDS se enfoca en el estudio del espectro en frecuencia de la reacción dinámica de la polarización eléctrica en un material dentro de un amplio rango de frecuencias ($10^{-5} - 10^{16}$ Hz) [87], relacionando dicha reacción con la composición y la microestructura del material. A través del análisis de la dinámica de la polarización es posible identificar fenómenos como la relajación dieléctrica de los materiales, que se refiere a la capacidad de un dieléctrico de permitir el intercambio de la cargas eléctricas en la presencia de un campo eléctrico (conducción eléctrica) [87,88]. Un ejemplo de eso es el estudio llevado a cabo por Otero-Navas *et al.* [86], donde estudiaron por BDS las propiedades de nanocompuestos poliméricos con CNTs. En ese trabajo se reporta que el comportamiento dieléctrico de los nanocompuestos (con matrices de PP, poliestireno y mezclas de estas) está fuertemente influenciado por el contenido de CNTs. Se observó que a bajas concentraciones de CNTs los nanocompuestos se comportan como un dieléctrico, presentando fenómenos de

relajación dieléctrica a altas frecuencias. A altas concentraciones de CNTs los materiales se comportan como conductores y no es posible observar fenómenos de relajación, sobre todo en los nanocompuestos con matriz de polipropileno. En otro trabajo importante, Pérez-Aranda *et al.* [89] utilizaron la técnica de BDS para analizar las propiedades en AC de nanocompuestos híbridos de CNTs y hojas grafénicas en matriz de poliuretano. En ese trabajo los autores observaron que el comportamiento eléctrico de los nanocompuestos presentó un comportamiento óhmico (independiente de la frecuencia) a frecuencias bajas, y posteriormente presentó una transición hacia un comportamiento altamente dependiente de la frecuencia. Los autores atribuyeron dicho comportamiento a la transición desde un comportamiento dominado por la componente resistiva de la impedancia a bajas frecuencias, hacia uno con gran contribución de a componente capacitiva a altas frecuencias, debido al aumento de los fenómenos de polarización por el efecto MWS. Dicho comportamiento ha sido observado en otros estudios, como el reportado por Vertuccio *et al.* [36], en el que se determinó la frecuencia en la que ocurre la transición de comportamiento resistivo (independiente de la frecuencia) hacia uno más capacitivo (dependiente de la frecuencia) en nanocompuestos MWCNT/epoxi. Los autores denominaron a dicha frecuencia de transición como frecuencia crítica (f_c).

1.2 Piezorresistividad y termorresistividad en nanocompuestos basados en nanoestructuras de carbono

1.2.1 Respuesta eléctrica a la deformación ante corriente directa

De acuerdo con la literatura, los sensores de deformación más utilizados son los de tipo resistivos, capacitivos, piezoeléctricos, triboeléctricos y ópticos. Sin embargo, los de tipo resistivo son los que han sido más investigados y desarrollados tanto científica como comercialmente [90]. Este tipo de sensores operan mediante el mecanismo de piezorresistividad, como se le conoce en corriente directa, el cual es un fenómeno en el que la resistencia eléctrica de un material cambia en función de la deformación (o esfuerzo, σ) que dicho material experimenta. En el caso más fundamental, la piezorresistividad lineal puede expresarse como un cambio de resistencia eléctrica del material en respuesta lineal a la aplicación de una deformación unitaria (ϵ). El factor de galga (k_R), definido como la razón de cambio fraccional de resistencia eléctrica ($\Delta R/R_0$) respecto a la deformación, ofrece una medida de la sensibilidad piezorresistiva del material. Al respecto, es ahora conocido que los compuestos CNS/polímero experimentan este fenómeno piezorresistivo. En el caso de los materiales compuestos poliméricos a base de CNTs, la piezorresistividad es atribuida

principalmente a los cambios en la red percolativa, a causa de la resistencia de contacto entre los CNTs y los efectos de tunelamiento [91]. La piezorresistividad que experimentan este tipo de nanocompuestos puede ser aprovechada para monitorear deformaciones [74,92] en sistemas microelectromecánicos y una gran variedad de aplicaciones sensoriales, incluyendo sensores táctiles [93], el monitoreo de salud estructural [92], y de flujo [94]. En un trabajo sobre nanocompuestos de MWCNT/PP, Avilés *et al.* [95] estudiaron el efecto de las dimensiones y las propiedades estructurales de MWCNTs dispersos en la matriz sobre su respuesta piezorresistiva. Los autores observaron un comportamiento cuasi-lineal en la respuesta piezorresistiva al inicio de la carga/deformación. Sin embargo, dicha respuesta pierde linealidad a deformaciones mayores al 3 %, como se puede apreciar en la Fig. 1.2. En ese trabajo, los autores concluyeron que los MWCNTs con mayor razón de aspecto y ordenamiento estructural (determinado por espectroscopía Raman) producen mayor sensibilidad piezorresistiva.

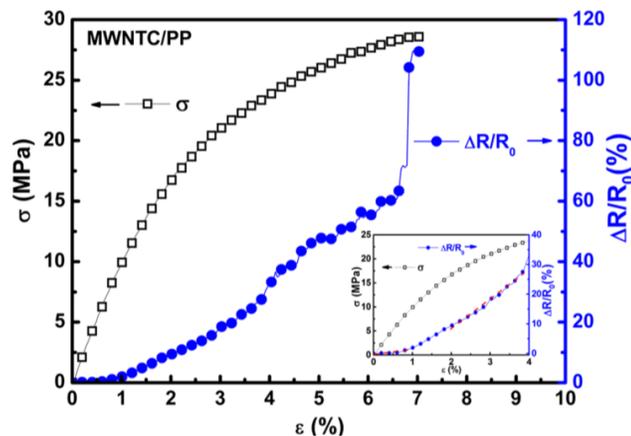


Fig. 1.2 Piezorresistividad en compuestos de nanotubos de carbono de pared múltiple y polipropileno (MWCNT/PP) [95].

En otro trabajo sobre nanocompuestos con matriz de PP, Zetina *et al.* [40] estudiaron el efecto de la concentración de los MWCNTs sobre la respuesta piezorresistiva, tanto en el régimen elástico del material como en el elasto-plástico. En ese trabajo, los autores concluyeron que la sensibilidad piezorresistiva de los nanocompuestos (percolados eléctricamente) aumenta conforme contenido de MWCNTs disminuye. La versatilidad de las matrices termoplásticas, como el PP, ha propiciado la diversificación en los métodos de procesamiento y obtención de los nanocompuestos, para poder implementarlos en aplicaciones de monitoreo de deformación y salud estructural. Por ejemplo, Verma *et al.* [96] desarrollaron filamentos nanoestructurados para ser usados en procesos de manufactura aditiva, a partir de los cuales estudiaron el efecto del contenido de MWCNTs y la

dirección de la impresión del filamento sobre la respuesta piezorresistiva y la sensibilidad en la detección del daño estructural. En dicho trabajo los autores observaron que las mayores sensibilidades se obtuvieron al aplicar la carga/deformación en la dirección de la impresión, por lo que concluyeron que los efectos de alineación de la nanoestructuras durante la extrusión del filamento tienen influencia sobre la sensibilidad piezorresistiva. Teniendo en cuenta los diferentes factores que intervienen en el comportamiento piezorresistivo de los nanocompuestos poliméricos, en la Tabla 1.2 se presenta un resumen de los coeficientes de sensibilidad (factores de galga, k_R) reportados en la literatura para nanocompuestos poliméricos con matriz de PP.

Tabla 1.2 Resumen de los coeficientes de sensibilidad piezorresistiva reportados para nanocompuestos con matriz de polipropileno.

Tipo de nanoestructura	Contenido	k_R	Ref.
MWCNT	7.6 % p/p	1.3	[97]
MWCNT	4 % p/p	3.56	[40]
MWCNT	8 % p/p	1.23	[40]
MWCNT	4 % p/p	27.8	[29]
MWCNT	6 % p/p	20.7	[29]
MWCNT	8 % p/p	17.1	[29]
MWCNT	6 % p/p	2.49	[40]
MWCNT	10 % p/p	1.28	[40]
Nanofibras de carbono	0.5 % v/v	2.1	[98]
Nanofibras de carbono	1 % v/v	2.3	[98]
Nanofibras de carbono	2 % v/v	1.4	[98]
Negro de humo	13.4 % p/p	6.6	[97]
Negro de humo	5.2 % p/p	30	[99]
Negro de humo	0.35 % v/v	17	[100]

1.2.2 Respuesta eléctrica a la deformación ante corriente alterna

La respuesta electromecánica en corriente alterna (AC), denominada como piezoimpedancia, ha sido considerablemente menos estudiada que la piezorresistencia [35,36,39,42–45], a pesar de la mayor completitud de dicha respuesta. En este sentido, ya que la impedancia es dependiente de la frecuencia (f), la piezoimpedancia también se ve afectada por ella. Por ejemplo, Vertuccio *et al.* [36] estudiaron la respuesta de piezoimpedancia en nanocompuestos MWCNT/epoxy. Los autores determinaron que el aumento de las contribuciones capacitivas en la impedancia aumenta la sensibilidad a la deformación, por lo que compararon la respuesta de piezoimpedancia (a una frecuencia superior a la f_c) con la piezorresistencia, observando mayor sensibilidad en la respuesta en AC que en DC, como se presenta en la Fig. 1.3. Cabe mencionar que actualmente son pocos los datos experimentales disponibles sobre la comparación entre piezorresistencia y piezoimpedancia.

Sin embargo, dichos reportes coinciden en que el cambio fraccional de la impedancia ($\Delta Z/Z_0$) se debe a la acción concurrente de las contribuciones resistiva y capacitiva [36,44].

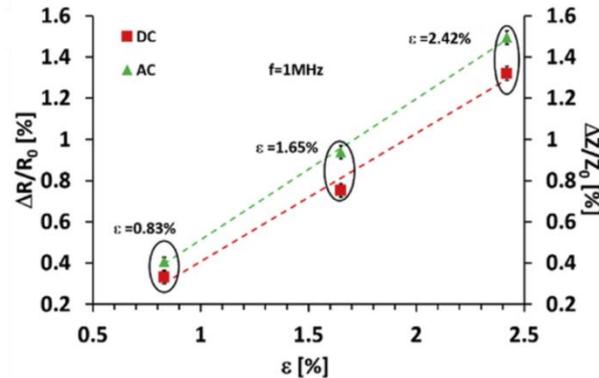


Fig. 1.3 Comparación de la sensibilidad a la deformación en corriente directa (DC) y a corriente alterna (AC) [36].

Un tópico poco estudiado respecto a la piezoimpedancia es el efecto del uso de matrices termoplásticas en los nanocompuestos. Este tipo de matrices presentan mayor deformabilidad que las matrices termofijas, así como otras condiciones como su baja polarizabilidad [37] y, en algunos casos, estructuras moleculares semicristalinas [88]. Por ejemplo, Coppola *et al.* [12] investigaron la respuesta de piezoimpedancia (a $f= 5$ kHz) de nanocompuestos MWCNT/PP obtenidos por extrusión con diferentes concentraciones de MWCNTs (por debajo y por encima de percolación eléctrica). El objetivo principal de dicho trabajo fue la incorporación de los nanocompuestos en morteros cementosos para realizar procesos de monitoreo de salud estructural. Los autores reportaron que los especímenes sometidos a flexión exhibieron una respuesta electromecánica lineal con sensibilidad sorprendentemente alta ($k= 1,416$) para los nanocompuestos con concentración de MWCNTs ligeramente superior al umbral de percolación (5 % p/p). Considerando la contribución de las diferentes componentes de la impedancia (R, C, L), al ajustar la respuesta de impedancia a un modelo de circuito eléctrico, se ha intentado obtener un valor para la capacitancia en función de la deformación, lo que produce una respuesta "piezocapacitiva" [35,38,101–103]. A pesar de esto, en los nanocompuestos poliméricos, la piezocapacitancia no es una medida directa y depende de ciertas suposiciones, como la asunción de un modelo de circuito eléctrico para la interpretación de datos. Por lo tanto, elegir un parámetro de sensibilidad a la deformación que dependa de un modelo no único puede resultar incierto. En la Tabla 1.3 se presenta un resumen con los factores de sensibilidad de piezoimpedancia (k_I) reportados en literatura para nanocompuestos con MWCNTs. Cabe mencionar que algunos de los valores de k_I

reportados en la Tabla 1.3 fueron determinados a partir de las curvas (gráficas) reportadas, pues no fueron proporcionados directamente por los autores.

Tabla 1.3 Resumen de los factores de sensibilidad de piezaimpedancia reportados en la literatura.

Matriz	Contenido de MWCNTs (% p/p)	f	k_I	Ref.
Epoxy	0.3	10 Hz	0.03	[36]
Epoxy	0.3	100 Hz	0.05	[36]
Epoxy	0.3	1 kHz	0.06	[36]
Epoxy	0.3	10 kHz	0.04	[36]
Epoxy	0.3	1 MHz	0.6	[36]
PP/Cemento	3	5 kHz	16.6	[12]
PP/Cemento	5	5 kHz	1416	[12]
PP/Cemento	7	5 kHz	370	[12]

1.2.3 Respuesta eléctrica a la temperatura

La termorresistividad es una propiedad de los materiales que puede expresarse como la respuesta de la resistencia eléctrica (R) en función de las variaciones de temperatura (T). En el caso de los materiales metálicos la termorresistividad tiene un comportamiento lineal positivo, es decir, la resistencia eléctrica aumenta al aumentar la temperatura. Esto se debe al aumento de las vibraciones en las estructuras cristalinas del metal, lo que dificulta el paso de la corriente [104]. En los materiales semiconductores, la resistencia eléctrica disminuye de manera no lineal al aumentar la temperatura, debido al aumento de la conductividad por el efecto de salto de los portadores de carga de la banda de valencia a la de conducción, por la energía proporcionada por el aumento de la temperatura [104]. La sensibilidad termorresistiva lineal de un material puede definirse de manera similar a un factor de galga, mediante un coeficiente de termorresistivo (α_R). Sin embargo, en el caso de los comportamientos no lineales, la termorresistividad debe ser explicada mediante otros mecanismos, modelos y aproximaciones [31,105,106]. En los nanocompuestos poliméricos basados en CNTs el comportamiento termorresistivo no es único, pues existen estudios que reportan tanto el aumento de la resistencia (PTC) [3,7,28,30] como su disminución (NTC) [7,28,30,107] con el aumento de la temperatura. El comportamiento termorresistivo depende de muchos factores como lo son el contenido de CNTs [28], la matriz polimérica [7], el intervalo de temperatura [7,30], entre otros, por lo que es un tópico que ha generado gran interés. Existen varios

mecanismos y modelos que ayudan a entender dicho comportamiento [105,106,108–110]. Por ejemplo, Cen-Puc *et al.* [31] explica el comportamiento termorresistivo mediante dos mecanismos gobernantes, la conducción por efecto túnel [30,111] y el cambio efectivo de fracción de volumen del refuerzo [105], ambos inducidos por la expansión térmica de la matriz. El modelo termorresistivo de efecto túnel por expansión térmica indica que la resistencia eléctrica entre los CNTs aumenta de manera exponencial al incrementarse la distancia de separación entre ellos, es decir, el espesor de la matriz polimérica aislante que los separa. La expansión térmica de la matriz en los nanocompuestos con MWCNTs, provoca el aumento de la distancia entre estos, provocando a su vez el aumento de la resistencia eléctrica de dicho nanocompuesto. Por otra parte, en el modelo basado en el cambio de fracción de volumen, se asume que la expansión térmica de la matriz disminuye la concentración efectiva de los CNTs en el compuesto. Así como estos autores, otros más consideran la expansión térmica de la matriz como el efecto gobernante de la termorresistividad en los nanocompuestos poliméricos [3,28,30,112]. Luego entonces, es de esperarse que el coeficiente de expansión térmica propio de cada matriz gobierne la sensibilidad termorresistiva de cada nanocompuesto. Al respecto, Balam *et al.* [7] estudiaron el efecto de las propiedades termomecánicas de la matriz sobre la respuesta termorresistiva de nanocompuestos con MWCNTs. En ese trabajo se reportó muy alta sensibilidad termorresistiva en los nanocompuestos con PP (termoplástico semicristalino), con cambios fraccionales de la resistencia eléctrica ($\Delta R/R_0$) de hasta el 150 % en el intervalo entre 25 °C y 100 °C, así como bajo nivel de histéresis relativa. La sensibilidad termorresistiva fue mucho mayor que la de compuestos con matrices de resina éster vinílica (matriz termofija) y polisulfona (matriz termoplástica amorfa). Otro trabajo importante sobre nanocompuestos con matriz de PP es el desarrollado por Verma *et al.* [29], en el que estudiaron el efecto de la temperatura sobre la resistencia eléctrica de los nanocompuestos obtenidos mediante manufactura aditiva, así como el efecto de limitar de la expansión térmica de la matriz. En ese trabajo se reporta una disminución en la sensibilidad termorresistiva debido al efecto del confinamiento del espécimen durante el aumento de la temperatura (restringir la expansión térmica), puesto que se propicia la restricción en la movilidad (cambio) en la red percolativa de CNTs. En ese mismo trabajo, se estudió el efecto de la temperatura sobre el comportamiento electromecánico (piezorresistividad) de los nanocompuestos. En dicho estudio se determinó que el aumento en la movilidad de las cadenas poliméricas debido al aumento de la temperatura tiene un efecto importante sobre la respuesta piezorresistiva, al

principio propiciando el aumento de la sensibilidad piezorresistiva (de 25 °C a 60 °C) y posteriormente disminuyendo de manera importante dicha sensibilidad (a 120 °C). Debido a su estructura molecular, los polímeros termoplásticos tienden a presentar coeficientes de expansión térmica mayores que los termofijos, por lo que se espera que los nanocompuestos con matrices termoplásticas sean más sensibles termorresistivamente. De acuerdo a esto, los autores concluyeron que las propiedades termomecánicas de la matriz (y el intervalo de temperatura) son altamente influyentes en la respuesta termorresistiva. Otro factor importante que influye la respuesta termorresistiva es la concentración de nanoestructuras dispersas en la matriz. Al respecto, Cen-Puc *et al.* [28] investigaron la respuesta termorresistiva ($\Delta R/R_0$) de nanocompuestos de MWCNT/polisulfona ante ciclos entre 25 y 100 °C, considerando la influencia de la concentración de CNTs en el comportamiento, ver Fig. 1.4.

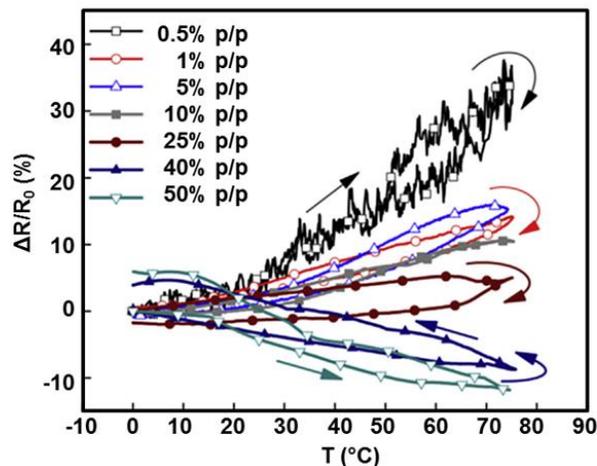


Fig. 1.4 Respuesta termorresistiva en nanocompuestos MWCNT/polisulfona en función del contenido de MWCNTs [28].

Los autores observaron que para concentraciones cercanas al umbral de percolación se presentaba un comportamiento demasiado errático y a concentraciones superiores los nanocompuestos exhibieron un comportamiento termorresistivo lineal. En los nanocompuestos con concentraciones de CNTs entre 1 y 10 % p/p se observan dependencias positivas con un cambio de resistencia máximo del ~15 %. Sin embargo, a una concentración de 50 % p/p se observa una dependencia negativa. Los autores concluyeron que de acuerdo con contenido de MWCNTs, el mecanismo termorresistivo gobernante cambia del efecto túnel a bajas concentraciones, hacia uno dominado por la termorresistividad intrínseca de los CNTs.

En la Tabla 1.4 se presenta un resumen de los coeficientes de sensibilidad termorresistiva (TCR) reportados en la literatura para distintos nanocompuestos poliméricos, indicando el tipo de matriz

polimérica, el intervalo de temperatura, el comportamiento de la respuesta termorresistiva. Note que algunos de los valores reportados en dicha tabla fueron determinados a partir de datos experimentales reportados.

Tabla 1.4 Sensibilidades termorresistivas medidas en este trabajo y reportadas en la literatura para nanocompuestos con distintas matrices poliméricas.

Matriz	Concentración de MWCNTs (% p/p o % v/v)	Intervalo de temperatura (°C)	Respuesta termorresistiva	α_R (% °C⁻¹)	Ref.
Vinil éster	1.0 % p/p	40 a 160	No lineal, PTC y NTC	~ 0.035 a - 0.08	[30]
Vinil éster	0.3, 1 % p/p	- 30 a 25 25 a 165	No lineal, NTC y PTC	- 0.05 a 0.16	[7]
Epoxy	0.5 % p/p	20 a 145	No lineal	0.04	[113]
Polisulfona	1 % p/p	-30 a 25 25 a 100	No lineal, PTC	0.07 a 0.4	[7]
Polisulfona	1 % p/p	25 a 100	lineal, PTC	0.19	[28]
Polisulfona	1 % p/p	25 a 100	Lineal, PTC	0.05	[114]
Óxido de polietileno	0.3, 0.5, 1.5 % v/v	0 a 70	Lineal, NTC	-0.27	[115]
PP	2.21 % v/v	40 a 120	No lineal, PTC	0.93	[3]
PP	2.9 % p/p	25 a 100	No lineal, PTC	2.12	[7]
PP	4, 6, 8 % p/p	40 a 80	Lineal, NTC	0.65 a 1.2	[29]

En AC, el efecto de la temperatura sobre la impedancia eléctrica (termoimpedancia) ha sido mucho menos estudiado. Sin embargo, existen algunos reportes sobre el efecto de la temperatura sobre las propiedades dieléctricas en nanocompuestos poliméricos. Por ejemplo, Tjong *et al.* [49] estudiaron el efecto de la frecuencia y la temperatura sobre las propiedades eléctricas de compuestos de grafito expandido/polifluoruro de vinilideno. En dicho trabajo se reporta que los materiales presentaron aumento de la resistividad eléctrica a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión del polímero, y el comportamiento inverso a temperaturas superiores a la fusión. Igualmente, estos

autores reportan independencia de la constante dieléctrica con la frecuencia a $T < 80$ °C, y una importante disminución a temperaturas superiores, hasta antes de la temperatura de fusión; esto indica una fuerte influencia de las transiciones térmicas del polímero matriz. El estudio de la respuesta de los nanocompuestos a la temperatura mediante BDS permite conocer el comportamiento dieléctrico del material, así como su respuesta en un amplio rango de frecuencias. Un ejemplo al respecto se encuentra en el estudio realizado por Macutkevic *et al.* [116], donde se estudió el efecto de la temperatura (298 K a 450 K) sobre el comportamiento dieléctrico en banda ancha de nanocompuestos MWCNT/epoxy. Igualmente, en ese trabajo se estudia el efecto del contenido de MWCNTs sobre la respuesta de termoimpedancia. Al respecto se reporta que en concentraciones ligeramente por debajo del umbral de percolación, los nanocompuestos exhiben un comportamiento tipo NTC (disminución de la impedancia con el aumento de la temperatura). En otro trabajo importante, Olariu *et al.* [117] estudiaron la influencia de la temperatura y la frecuencia mediante BDS, sobre el comportamiento dieléctrico de nanocompuestos MWCNT/PP al 5 % p/p. Los autores reportan que el comportamiento dieléctrico de los nanocompuestos es altamente influenciado por la frecuencia; identificando el dominio de fenómenos de polarización interfacial a bajas frecuencias y la aparición de efectos de polarización dipolar a mayores frecuencias (>1 MHz). De igual manera, en el mismo trabajo se identificó que los nanocompuestos se comportaron como dieléctricos altamente polares a temperaturas inferiores a 80 °C; mientras a temperaturas superiores, los materiales se comportaron como conductores, propiciando la desaparición del fenómeno de relajación a temperaturas superiores, como se observa en la Fig. 1.5.

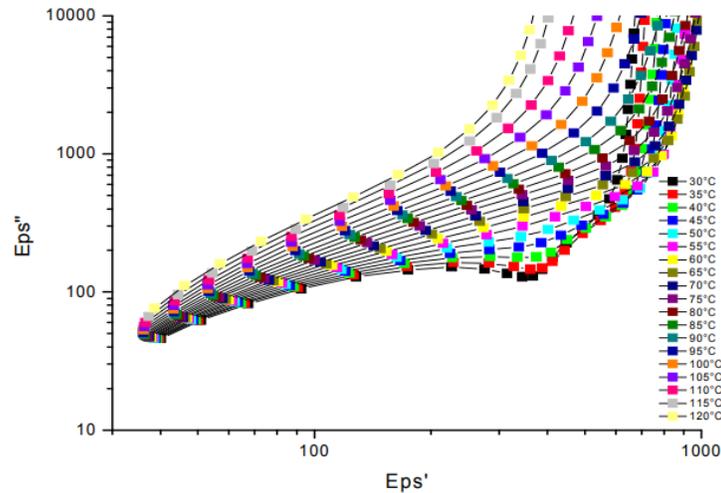


Fig. 1.5 Diagrama Cole-Cole para las permitividades real (Eps') e imaginaria (Eps'') de nanocompuestos MWCNT/PP [117].

En esa figura se presenta el diagrama Cole-Cole de la permitividad relativa de los compuestos. Dicho diagrama representa el comportamiento complejo de la permitividad, correlacionando la componente imaginaria de la permitividad (Eps'') con la real (Eps').

Respecto a la relajación dieléctrica, Kim *et al.* [46] estudiaron el efecto de la temperatura sobre el tiempo de relajación en nanocompuestos de CNT/epoxy. Los autores reportaron que la relajación dieléctrica es activada por temperatura, presentando una disminución en el tiempo de relajación con el aumento de la temperatura. Considerando esto, los autores determinaron la energía de activación a partir de la ley de Arrhenius, que representa la cantidad de energía mínima para iniciar una reacción (la relajación dieléctrica en este caso). Sin embargo, es importante mencionar que otros autores han mencionado que debido a la naturaleza no polar de algunos polímeros como el PP, puede ser difícil observar un claro efecto de relajación dipolar en nanocompuestos que permitiera determinar una dependencia lineal del tiempo de relajación con la temperatura, según la ley de Arrhenius [87,88].

1.3 Sensores táctiles

1.3.1 Principios de operación de los sensores táctiles

Según Girão *et al.* [118], los sensores táctiles son dispositivos que responden a fuerzas de contacto en su superficie. Actualmente, los principales principios de transducción utilizados en el desarrollo de sensores táctiles son la piezorresistividad, la piezocapacitancia, la piezoelectricidad y la triboelectricidad [118–120], como se esquematiza en la Fig. 1.6. Estos sensores son capaces de medir parámetros que definen el contacto entre el sensor y un objeto, como una interacción

localizada. El monitoreo táctil no consiste solamente en la detección y/o medición de la distribución espacial de las fuerzas perpendiculares a la superficie del sensor, sino también a la interpretación de la correspondiente información generada.

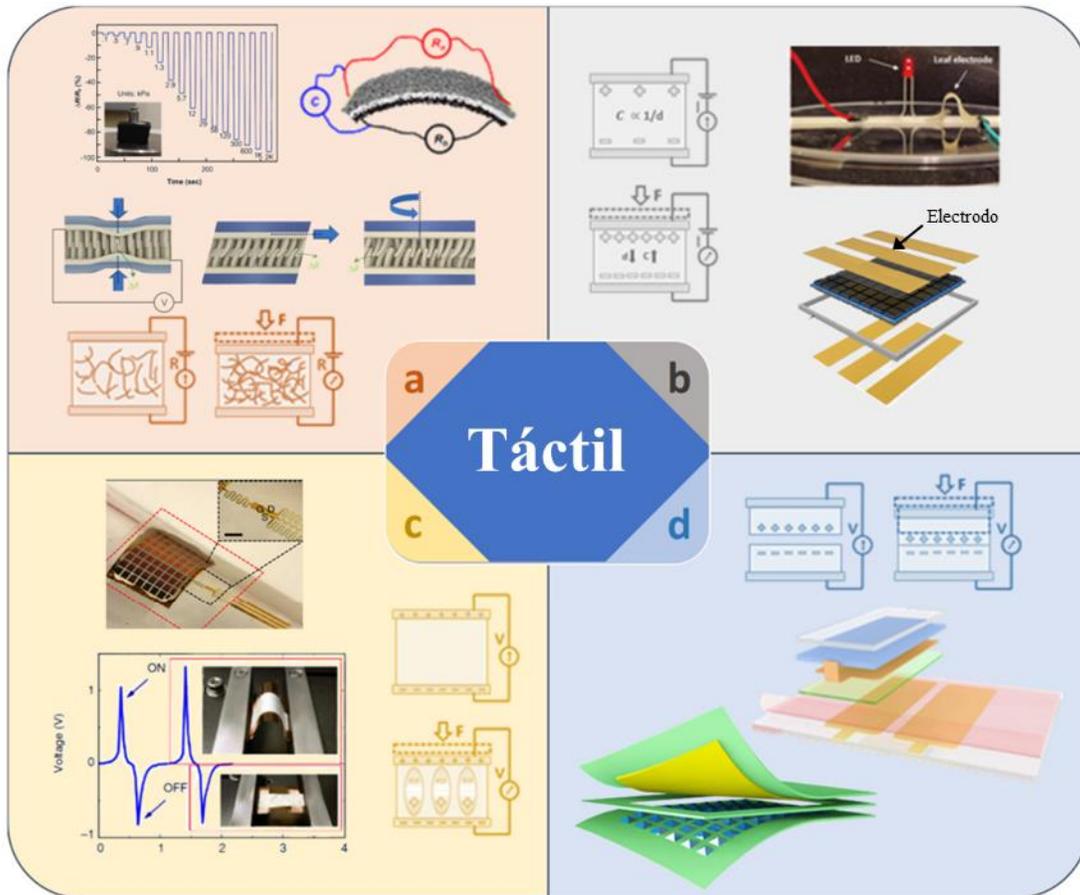


Fig. 1.6 Mecanismos de operación de los sensores táctiles. a) Piezoresistencia, b) capacitancia, c) piezoelectricidad, d) triboelectricidad. Modificado de [120].

La adquisición, procesamiento y manipulación de esa información es el monitoreo o medición táctil [121]. Por lo tanto, los sensores táctiles son arreglos de bloques estructurales básicos de elementos de detección de estímulos de contacto en la superficie. La utilización efectiva de la información táctil depende en gran medida del sensor, ya que influyen en los tipos de parámetros del contacto que pueden medirse en un área y también el tiempo en el que se pueden medir. Esto, a su vez, depende de factores como el transductor, el material, y de cómo se adquieren y procesan las señales generadas [122]. La transducción, es decir, la transformación de los parámetros de contacto en señales eléctricas constituye el nivel funcional más bajo de un sistema de detección táctil. El tipo de parámetros de contacto restringe la elección del método de detección y transducción. Los diversos parámetros de contacto incluyen la magnitud y la dirección de las fuerzas de contacto, la

localización de la fuerza en el espacio, la tensión en la superficie, la deformación, la proximidad del objeto, la temperatura, etc. [118,119,121,122]. Se puede necesitar el uso simultáneo de más de un modo de transducción para medir estos parámetros de contacto. Sin embargo, en un escenario ideal se requeriría de un solo sensor táctil para usar el mismo modo de transducción y medir múltiples parámetros de contacto, es decir, un transductor "multimodal" o multisensorial. Las ventajas de los transductores multimodales incluyen la reducción del "hardware" de detección o interfaz electrónica. En general, para la detección de estímulos táctiles, surgen tres estrategias: (i) desarrollo de sensores basados en varios métodos de transducción; (ii) desarrollo de estructuras que generan una señal al tacto; y (iii) el uso de nuevos materiales que convierten intrínsecamente el estímulo táctil en señales utilizables [123]. Sin embargo, cuando se desea medir "multimodalmente", en muchas ocasiones es deseable medir también la temperatura, basándose en la termorresistividad [16,122].

El avance en la ingeniería en software ha permitido la incorporación de técnicas de inteligencia artificial para el procesamiento de señales generadas por sensores táctiles. Entre este tipo de técnicas se encuentran el procesamiento mediante aprendizaje automático ("*machine learning*"), entre los que destacan los algoritmos de aprendizaje profundo ("*deep learning*") [124–128]. El aprendizaje automático es un concepto de la inteligencia artificial que se enfoca en el proceso de creación de modelos analíticos que permiten que los sistemas electrónicos se adapten de forma automática a nuevas condiciones. Esto permite que el algoritmo prediga y reaccione al despliegue de las diferentes condiciones o señales en función de resultados anteriores [129]. El aprendizaje profundo se trata de redes neuronales que tienen múltiples capas (profundas) que permiten el aprendizaje; por lo tanto, es un subconjunto del aprendizaje automático, que considera algoritmos inspirados en el cerebro humano, las redes neuronales artificiales, que aprenden a partir de grandes cantidades de datos [129]. Las técnicas de aprendizaje profundo son comúnmente aplicadas para analizar datos complejos, ricos y multidimensionales, como voz, imágenes y videos [129–131]. Sin embargo, debido a la complejidad y gran cantidad de datos (señales) que pueden generar los sensores táctiles, los reportes sobre el uso de técnicas de aprendizaje profundo para mejorar el desempeño de dichos sensores son cada vez más comunes [21,22,132–135].

1.3.2 Sensores táctiles de compuestos poliméricos a base de nanoestructuras de carbono

Las capacidades sensoriales que exhiben los materiales compuestos modificados con nanoestructuras de carbono han incentivado el uso de este tipo de materiales en el desarrollo de

sensores táctiles. En los últimos años se han una importante cantidad de dispositivos que hacen uso de hojas grafénicas para el desarrollo de sensores táctiles, que operan bajo distintos principios de transducción [136]. Por ejemplo, Luo *et al.* [137] desarrollaron un dispositivo a partir de dos electrodos de hojas grafénicas (HG) depositadas sobre sustratos de polietileno-tereftalato (PET) y una película de polidimetilsiloxano (PDMS) con perfiles piramidales en el medio, como se muestra en la Fig. 1.7. En dicho dispositivo, al aplicar estímulos sobre la superficie del sensor, se producen cambios en la capacitancia (piezocapacitancia) del sistema de los electrodos. El dispositivo desarrollado se probó como piel electrónica, exhibiendo alta flexibilidad, exactitud y tiempos de respuesta de 50 mS, así como excelente potencial en el monitoreo de la respiración, pulso cardiaco y otras señales fisiológicas. Como este, existen otros trabajos que reportan el uso de hojas grafénicas que aprovechan el principio de piezocapacitancia y ensambles con materiales dieléctricos con geometrías complejas para desarrollar sensores táctiles [138–140].

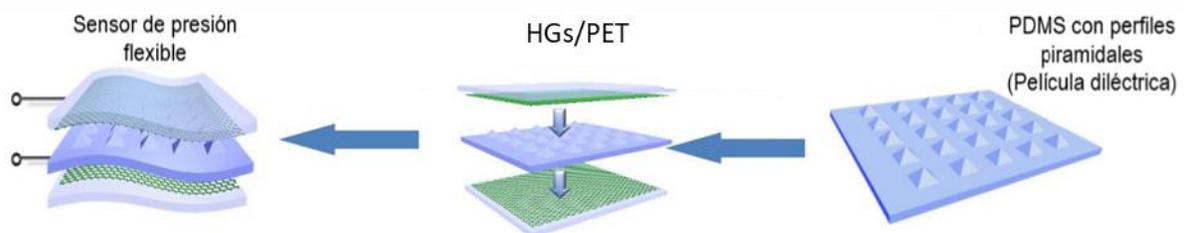


Fig. 1.7 Esquema de la composición de un sensor de presión flexible HGs /PDMS con perfiles piramidales, modificado de [137].

De la misma manera, existen varios reportes en los que se emplea el uso de nanotubos de carbono para el también han sido usados en el desarrollo de sensores basados en la piezocapacitancia [103,141–145]. Un buen ejemplo de este tipo de este tipo de dispositivos es el presentado por Maddipatla *et al.* [144]. En ese trabajo, desarrollaron un sensor táctil flexible a base de CNTs depositados sobre un sustrato de PDMS. Los autores reportaron sensibilidades en el cambio de capacitancia de 0.021 %/ kPa, demostrando alta viabilidad para emplear dichos sensores flexibles en aplicaciones deportivas, militares, robóticas, automotrices y biomédicas. Existe gran interés en este tipo de sistemas, puesto que existen trabajos recientes en los que se reportan dispositivos que operan bajo el mismo principio, el depósito de nanoestructuras sobre sustratos elastoméricos o bien dispersas en ese mismo tipo de polímero [145,146]. Por ejemplo, en el trabajo reportado recientemente por Fu *et al.* [146] se desarrollaron dispositivos a base de películas de CNT/PDMS y andamios de parileno para extender el rango de trabajo del sensor. En ese trabajo se reportan sensibilidades de 1.61 % kPa⁻¹, con gran durabilidad y estabilidad después de 5000 ciclos; así como

la capacidad de diferenciar de manera efectiva entre la forma de distintos objetos con los que se entra en contacto. Sin embargo, según Miao *et al.* [136], a pesar de los resultados prometedores en el campo de la electrónica flexible, los sensores táctiles nanoestructurados capacitivos están aún lejos de ser utilizados en dispositivos prácticos.

Por otra parte, los sistemas basados en el principio de piezorresistividad requieren diseños menos complejos que los capacitivos, por lo que han sido comúnmente utilizados para el desarrollo de dispositivos táctiles nanoestructurados [21,136,147–151]. La investigación de este tipo de sistemas ha permitido el desarrollo de dispositivos inteligentes con alta sensibilidad y precisión. Jung *et al.* [151] desarrollaron un sensor táctil piezorresistivo flexible a base de elementos de CNT/PDMS interconectados, con la capacidad de detectar contacto desde 128 Pa y fuerzas cortantes de 0.08 N sobre su superficie. La mayor contribución de dicho dispositivo fue la capacidad de determinar la dirección y la magnitud de los estímulos táctiles sobre su superficie, sin la necesidad de algún tipo de procesamiento de las señales, gracias a la arquitectura interconectada de elementos sensoriales independientes. Recientemente, Cho *et al.* [132] reportaron el desarrollo de un sensor táctil en forma de almohadilla fabricada de CNTs dispersos en PDMS con electrodos en la periferia. En ese trabajo, el uso de la técnica de aprendizaje profundo en el procesamiento de las señales permitió alcanzar una precisión del 98.9 % en la identificación de la localización del contacto sobre la superficie del sensor. En la Fig. 1.8 se presenta un esquema general del proceso de aprendizaje desarrollado en dicho trabajo, que incluye el sensor desarrollado para detectar los estímulos táctiles (centro), la central de procesamiento (centro a la derecha), los esquemas de los algoritmos usados (abajo a la derecha) y los resultados finales de detección (abajo a la izquierda). El círculo amarillo muestra los esquemas de la microestructura del nanocompuesto CNT/PDMS, el círculo verde describe el proceso de aplicación de los estímulos sobre el sensor con el uso de una máquina de pruebas universales y el círculo rojo indica un circuito (puente de Wheatstone) para la adquisición de datos en cada electrodo. En ese circuito, V_{out} representa la variación del voltaje en la resistencia de referencia ($R_0=100\text{ k}\Omega$) por el efecto de la variación de la resistencia piezorresistiva entre los electrodos del sensor (R_P) y V_{in} es el voltaje aplicado entre dichos electrodos. A pesar del avance alcanzado en desarrollo de sensores táctiles nanoestructurados, la mayoría de los trabajos se enfocan en el estudio de sistemas fabricados a partir de nanoestructuras depositadas o dispersas en polímeros elastoméricos. Por su parte, el número de investigaciones y desarrollo de dispositivos basados en nanoestructuras y matrices termoplásticas es considerablemente menor.

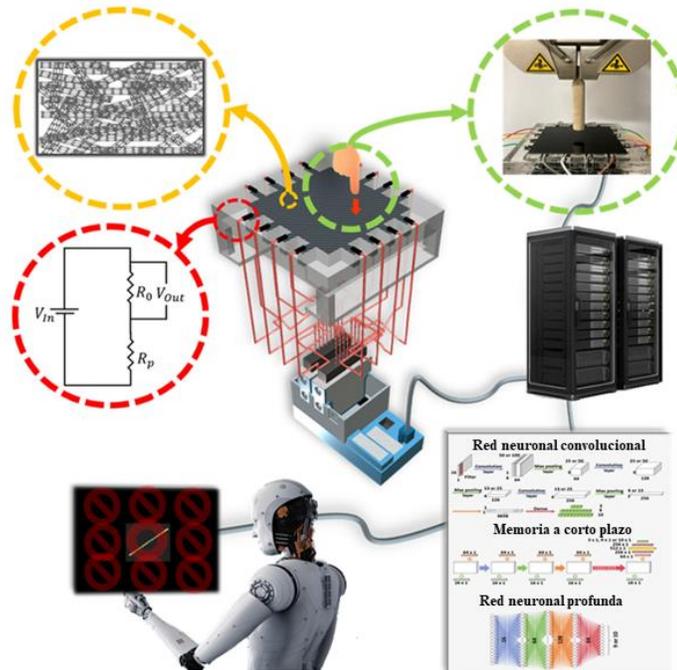


Fig. 1.8 Esquema general del proceso de adquisición de señales y aprendizaje profundo en un sensor táctil piezorresistivo de PDMS/CNT. Modificado de [132].

Este tipo de polímeros ofrecen algunas ventajas debido a su procesabilidad por métodos industrialmente escalables. Por ejemplo, Dzedzickis *et al.* [152] evaluaron las características sensoriales de películas comerciales de negro de humo/polietileno (Velostat®) al ser implementadas en el desarrollo de sensores táctiles flexibles piezorresistivos. A pesar de exhibir un comportamiento histerético, el sistema resultó ser capaz de detectar distintas fuerzas de contacto entre 0 y 3 N. Sin embargo, la investigación y desarrollo de sensores con este tipo de material ha avanzado considerablemente, llegando recientemente a la capacidad de reconocimiento de objetos con precisión superior al 98 % con el uso de algoritmos de aprendizaje automático [125]. Su uso se ha extendido incluso hacia otras aplicaciones como el desarrollo de dispositivos para la retroalimentación táctil para prótesis neurales [153]. Es por eso por lo que el uso de matrices termoplásticas y la implementación de técnicas de inteligencia artificial abren las puertas hacia un panorama prometedor en el desarrollo de sensores táctiles.

CAPÍTULO 2

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN MUTIFUNCIONAL DE LOS NANOCOMPUESTOS

2.1 Materiales Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) utilizados fueron adquiridos de Cheaptubes Inc. (Grafton, VT, EE. UU.), producidos por deposición química de vapor con pureza mayor a 95 %, diámetro interno entre 4 y 10 nm, y diámetro externo cercano a 30 nm. La longitud de los MWCNTs fue medida en trabajos previos y resultó ajustarse a una distribución log-normal con valor promedio de $2.6 \pm 1.7 \mu\text{m}$ [95]. Como matriz polimérica se empleó polipropileno homopolímero (PP) grado extrusión de Formosa Plastics Co. (Livingston, NJ, EE. UU.), designado como Formolene® 1102KR, con índice de fluidez de 4 g/10 min.

2.2 Metodología

2.2.1 Obtención de los nanocompuestos

Los compuestos MWCNT/PP se prepararon utilizando un método de procesamiento en fundido de dos pasos, escalable industrialmente, como se esquematiza en la Fig. 2.1. Primero, se llevó a cabo un proceso de mezclado en fundido para dispersar los MWCNTs en la matriz de PP. Se prepararon mezclas de MWCNT/PP con concentraciones de 3, 4 y 5 % en peso (% p/p). Para mejorar la homogeneidad, previo al mezclado en fundido, los gránulos de PP fueron primero molidos y luego mezclados en seco a temperatura ambiente con los MWCNTs. La mezcla en estado fundido se logró mediante el uso de una cámara de mezclado con tres zonas de calentamiento (capacidad = 60 cm³) conectada a un plasti-corder PLE330 C.W. Brabender® (South Hackensack, NJ, EE. UU.), a 190 °C y 40 rpm durante 10 min. Posteriormente, la mezcla de MWCNT/PP se pulverizó (partículas de ~ 2 mm de diámetro) utilizando un molino rotatorio (Brabender®, Duisburg, Alemania) y luego se extruyó en forma de película plana de longitud continua, con espesor de ~ 200 μm , y un ancho de 12 cm. Para esto se utilizó un extrusor monohusillo de tres zonas de calentamiento (C.W. Brabender®, NJ, EE. UU.), configurado a 190 °C en todas las zonas y una velocidad del husillo de 30 rpm. Al extrusor se le adaptó un dado plano de rendija con ranura de 12 cm de ancho, fijando la apertura entre a ~200 μm , para obtener la morfología película plana. Finalmente, se utilizó un equipo de extracción de película (C.W. Brabender®, NJ, EE. UU.) con el objetivo de homogeneizar las dimensiones de las películas obtenidas. En el equipo de extracción se calibró un espacio entre

rodillos de $\sim 200 \mu\text{m}$ y una velocidad lineal de 0.4 m/min . De las películas continuas obtenidas se cortaron secciones de 5 m para las caracterizaciones posteriores. Dado que las películas MWCNT/PP fueron obtenidas por extrusión, se establecieron tres direcciones preferenciales para el material. Estas direcciones corresponden a la dirección de extrusión (D_1 , también conocida como "dirección de la máquina"), la dirección transversal en el plano (D_2 , perpendicular a la extrusión y en el plano que contiene a D_1) y la dirección a través del espesor de la película (D_z), como se muestra en la Fig. 2.1.

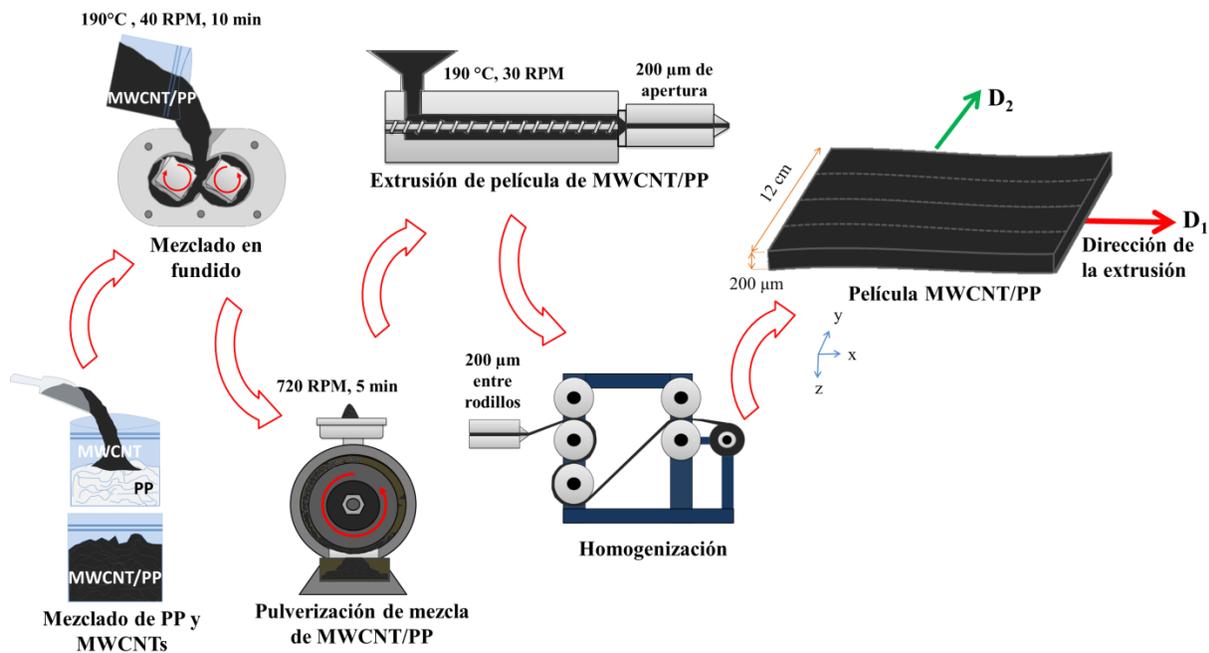


Fig. 2.1 Esquema del proceso usado para la obtención de los nanocompuestos.

2.2.2 Determinación de la homogeneidad de las películas de nanocompuestos

Con el fin de evaluar la homogeneidad de las películas, se determinó la distribución de espesores y de resistencia eléctrica a través del espesor de la película (R_{0z}). Este proceso se llevó a cabo midiendo el espesor y la R_{0z} en una cuadrícula de 16 puntos igualmente espaciados (2 cm en x y 2 cm en y) de secciones de película cuadrada de 10 cm , para cada concentración de MWCNT ($3, 4$ y 5 \% p/p). Cada vértice de la cuadrícula representa un punto de medición para el espesor y para R_{0z} , como se muestra en la Fig. 2.2a. Para realizar las mediciones, tanto de espesor como de resistencia, se cortaron las secciones cuadradas de la película de 5 m de largo, tomando muestras en tres ubicaciones de la extrusión, es decir, al comienzo de la película ($\sim 0 \text{ m}$), hacia la mitad de la

longitud (~ 2.5 m) y hacia el final de la película (~ 5 m). El espesor en cada punto (x, y) se midió con un micrómetro digital Mitutoyo 547-320S (Aurora, IL, EE. UU.).

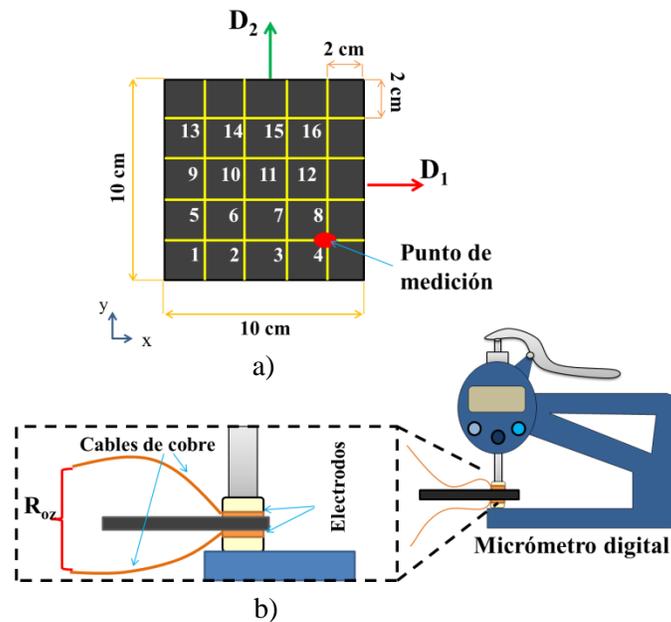


Fig. 2.2 Configuración utilizada para la medición de resistencia eléctrica a través del espesor y espesor de las películas. a) Arreglo de puntos de medición, b) adaptación del micrómetro para las mediciones eléctricas.

Para realizar las mediciones de R_{0z} se fijaron dos electrodos de cobre a cada una de las placas de medición del micrómetro. Los electrodos consistieron en dos láminas de cinta adhesiva de cobre de $500 \mu\text{m}$ de espesor, cortadas en secciones circulares de 10 mm de diámetro. A cada uno de los electrodos de cinta de cobre se soldó un alambre de cobre de 38 AWG (0.1 mm de diámetro) para conectar con el medidor eléctrico, como se esquematiza en la Fig. 2.2b. La R_{0z} se midió en cada uno de los 16 puntos de medición utilizando un electrómetro Keithley 6517B (Beaverton, OR, EE. UU.). A partir de los resultados obtenidos, se crearon mapas de contorno de R_{0z} y distribución de espesores utilizando el software OriginPro®. Para construir los mapas de contorno, el software interpola los valores numéricos entre los puntos usando un algoritmo de interpolación lineal (promedio ponderado).

2.2.3 Caracterización mecánica de los nanocompuestos

Teniendo en cuenta que el proceso de extrusión tiende a promover la alineación de las cadenas de polímero (y MWCNT) en la dirección de extrusión, para investigar el comportamiento mecánico de las películas se establecieron dos direcciones principales, a saber, la dirección de extrusión (o máquina, D_1) y la dirección transversal (D_2), Fig. 2.3. Los especímenes se obtuvieron a lo largo de las direcciones D_1 y D_2 , para aplicar la carga a tensión (P) a lo largo de D_1 o D_2 durante las pruebas

mecánicas, como se muestra en la Fig. 2.3a. Para investigar los posibles efectos de direccionalidad inducidos en las películas por el método de fabricación, los especímenes se cortaron (troquelaron) en forma de probetas tipo III según la norma ASTM D638 [154], reducidas 3:1, con las dimensiones que se muestran en la Fig. 2.3b.

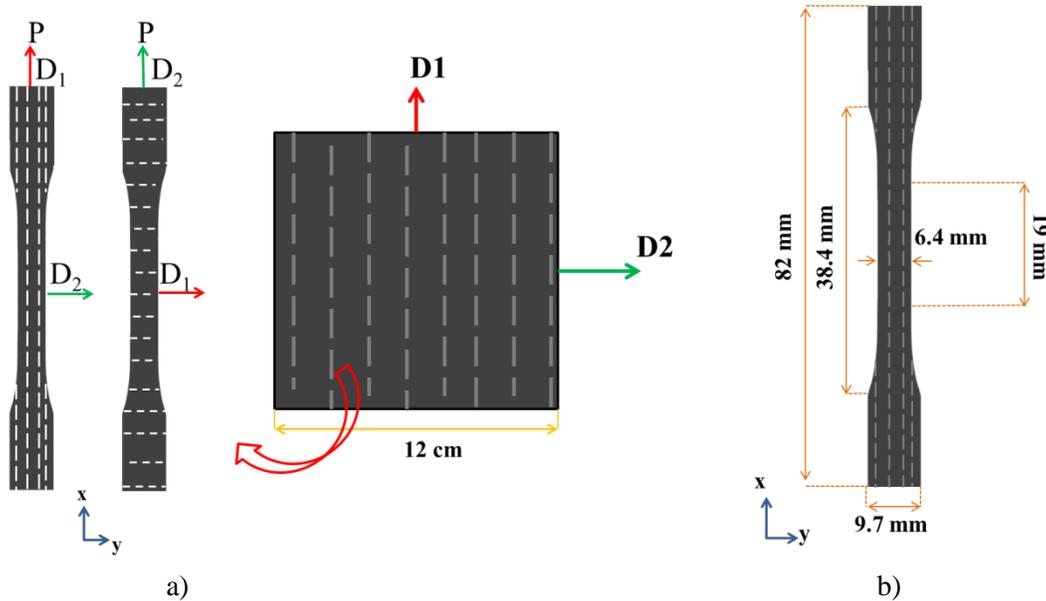


Fig. 2.3 Esquema de los especímenes para pruebas mecánicas indicando la direccionalidad. a) Orientación de los especímenes cortados de la película, b) dimensiones de los especímenes.

Los ensayos a tensión se realizaron usando una máquina de pruebas universales Shimadzu AGS-X (Kyoto, Japón) con una velocidad de desplazamiento del cabezal de 1 mm/min, tanto para los nanocompuestos como para los especímenes de PP sólo (sin MWCNTs) como referencia. Para el caso del PP, en la dirección D_1 se llevó a cabo solamente una prueba hasta la ruptura de la probeta, debido al alto nivel de deformación que el PP alcanza (superior al 1,200 %); las probetas restantes fueron ensayadas hasta valores de deformación de ~250 %. La carga (P) se aplicó siempre en la dirección longitudinal (x) de la probeta, como se muestra en la Fig. 2.3a. Dado que la geometría de la película no permite el uso de galgas extensiométricas o un extensómetro, la deformación axial unitaria (ϵ) se obtuvo a través del desplazamiento del cabezal dividido entre la longitud calibrada de la muestra. La selección de la distancia entre mordazas (en este caso 38.4 mm) como la longitud calibrada se sustenta en trabajo previos [155]. Con los resultados obtenidos de carga aplicada y desplazamiento de cabezal, se construyeron curvas de esfuerzo (σ) contra ϵ , para realizar análisis posteriores. A partir de las curvas de σ contra ϵ generadas, se determinó el módulo elástico a tensión (E), el esfuerzo máximo (σ_{max}), la deformación correspondiente al esfuerzo máximo ($\epsilon_{\sigma_{max}}$), el

esfuerzo último o de falla (σ_{ult}) y la deformación a la falla (ε_{max}) de cada probeta. El valor de E se determinó a partir de un ajuste lineal de la curva σ - ε entre $0.5 \% \leq \varepsilon \leq 2.5 \%$.

2.2.4 Caracterización eléctrica en corriente directa

Las mediciones de la resistencia eléctrica inicial (a deformación cero, R_0) en corriente directa (DC), en todas las direcciones examinadas, se realizaron directamente en las probetas mecánicas (piezorresistivas) mostradas en la Fig. 2.3. Los especímenes se instrumentaron para mediciones eléctricas en las configuraciones D_1 , D_2 y D_z , de modo que la circulación de la corriente se produzca en la dirección de la extrusión, transversal a la extrusión y a través del espesor, respectivamente. Para ello, se fijaron dos alambres de cobre AWG 38 como electrodos usando pintura conductora (Bare Conductive Ltd, Londres, Reino Unido), como se muestra en la Fig. 2.4. Para los especímenes con las configuraciones D_1 y D_2 , los electrodos de cobre se fijaron a la probeta formando un contorno de pintura de 2 mm de ancho alrededor del perímetro del espécimen, promoviendo mediciones volumétricas. La separación entre electrodos fue de 10 mm para todas las muestras en las configuraciones D_1 y D_2 (ver Fig. 2.4a y Fig. 2.4b). Los especímenes con la configuración D_z se obtuvieron cortando la película a lo largo de la dirección D_1 , con el par de electrodos colocados en la misma ubicación (x, y), pero en caras opuestas de la probeta. En este caso, los alambres de cobre se fijaron a la probeta formando un electrodo cuadrado de 4 mm de lado en cada cara de la probeta (espesor total), como se muestra en la Fig. 2.4c. Las mediciones de R_0 se realizaron por el método a dos puntas a temperatura ambiente (~ 25 °C), sin aplicar carga ni deformación mecánica. Esto se realizó en seis especímenes para cada configuración, mediante un electrómetro Keithley 6517B (Beaverton, OR, EE. UU.), aplicando el método de polaridad alternada.

A partir de las mediciones de R_0 , la conductividad eléctrica de los especímenes (σ_e) se calculó como,

$$\sigma_e = \frac{d}{SR_0} \quad (2.1)$$

donde d es la distancia entre electrodos (10 mm para D_1 y D_2 , y el espesor de la muestra, ~ 200 μm , para D_z), R_0 es la resistencia eléctrica a temperatura ambiente para una dirección dada (R_{0x} , R_{0y} o R_{0z}) y S es el área de la sección transversal, perpendicular a la dirección del flujo de corriente ($\sim 1.28 \text{ mm}^2$ para D_1 y D_2 , y 16 mm^2 para D_z).

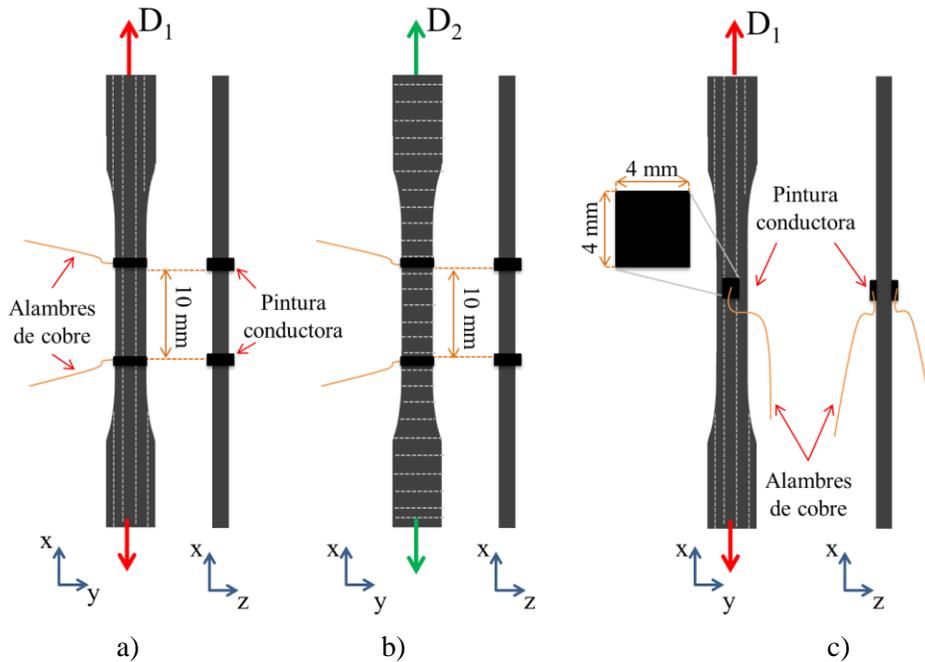


Fig. 2.4 Esquema de la instrumentación de los especímenes para mediciones eléctricas y electromecánicas en las tres configuraciones. a) D_1 , b) D_2 , c) D_2 .

2.2.5 Caracterización eléctrica en corriente alterna

La caracterización eléctrica de las muestras a corriente alterna (AC) se realizó en especímenes similares a los usados en la configuración D_1 de la caracterización en DC, la cual se ha designado como “configuración resistiva”. Las mediciones de impedancia se realizaron utilizando el método de cuatro puntas. En este método, la impedancia entre los electrodos internos se determina a partir de la relación entre la corriente (I) que circula por los electrodos externos y la caída de potencial eléctrico (V) entre los electrodos internos, ver Fig. 2.5. Para promover el flujo volumétrico de la corriente, cada electrodo constó de un contorno de 2 mm de ancho de pintura conductora al que se fijó un alambre de cobre AWG 38. Ya que este método de instrumentación de los especímenes de prueba es similar a la usada en la caracterización piezorresistiva, esta configuración ha sido denominada como “configuración resistiva”. Las mediciones se realizaron utilizando un equipo medidor LCR Keysight E4980A (Santa Rosa, CA, EE. UU.), configurando el potencial de AC a 1 V_{rms}. Las mediciones se realizaron llevando a cabo un plan de pruebas de cinco réplicas en los nanocompuestos con las concentraciones de 4 y 5 % p/p. Primeramente, se determinó la respuesta en frecuencia (impedancia en función de la frecuencia) de los nanocompuestos, midiendo el módulo de impedancia ($|Z|_0$) y el ángulo de fase (θ_0) sin deformación ($\epsilon = 0$) y a temperatura ambiente (~ 25 °C). Para frecuencias (f) inferiores a 100 Hz no fue posible obtener mediciones

estables, por lo que las mediciones se realizaron para $100 \text{ Hz} \leq f \leq 1 \text{ MHz}$, con pasos de frecuencia de una década.

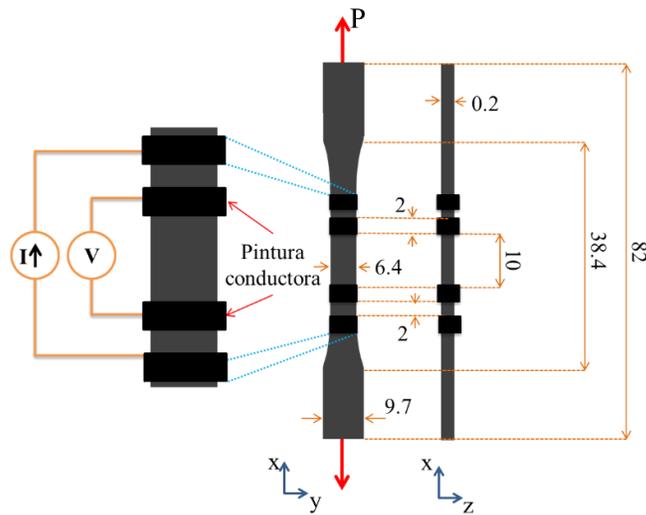


Fig. 2.5 Esquema de la instrumentación de los especímenes para la caracterización eléctrica en AC.

Para estimar las contribuciones relativas de la resistencia (R) y la capacitancia (C) sobre la impedancia de los nanocompuestos, se ajustaron las curvas de respuesta en frecuencia (tanto de $|Z|_0$ como de θ_0) a un modelo de circuito eléctrico. Se probaron varios modelos de circuitos equivalentes en serie y paralelo. La respuesta de impedancia teórica en función de la frecuencia (f) producida por cada modelo se ajustó a los datos experimentales, para evaluar cuál es el modelo que mejor se ajusta a la respuesta en frecuencia medida. Un modelo en serie no pudo reproducir los datos experimentales, pero el modelo básico de circuito paralelo RC (Fig. 2.6) presentó el mejor ajuste.

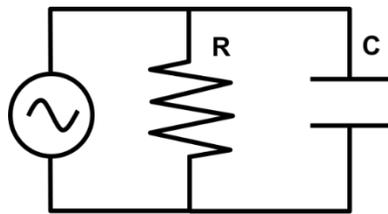


Fig. 2.6 Modelo de circuito eléctrico RC en paralelo.

Los valores de $|Z|$ y θ del modelo de circuito RC en paralelo están dados por [78],

$$|Z| = \frac{R}{\sqrt{1+4\pi^2 f^2 R^2 C^2}} \quad (2.2a)$$

$$\theta = -\tan^{-1}(2\pi f RC) \quad (2.2b)$$

El modelo de circuito equivalente se ajustó a los datos experimentales mediante la aplicación de "ajuste de curva global" usando el software OriginPro (Northampton, MA, EE. UU.). A partir del

ajuste de curva global se determinaron los parámetros R y C que producen el error global mínimo considerando ambas curvas, según las Ecs. (2.2a) y (2.2b).

2.2.6 Espectroscopía de impedancia eléctrica de banda ancha

Para profundizar en el comportamiento eléctrico en AC se llevó a cabo la caracterización de los nanocompuestos por espectroscopía de impedancia dieléctrica de banda ancha (“Broadband dielectric spectroscopy” en inglés, BDS). La caracterización por BDS se realizó tanto para los especímenes de PP como para los nanocompuestos con las tres concentraciones investigadas. Previo a las mediciones eléctricas, los especímenes fueron metalizados aplicando un depósito de Au de geometría circular de 10 mm de diámetro y ~ 40 nm de espesor en cada cara del espécimen, usando la técnica de pulverización catódica (“sputtering”). Las mediciones se realizaron usando un analizador de impedancia espectroscópica de banda ancha Alpha-A de Novocontrol Technologies (Montabaur, Alemania). El módulo de impedancia ($|Z|$), se obtuvo midiendo el valor del voltaje pico (V_p) y la corriente pico (I_p), considerando la ley de Ohm como [78,156],

$$|Z| = \frac{V_p}{I_p} \quad (2.3)$$

y el desfase entre las señales de V_p e I_p corresponde al valor del ángulo de fase (θ). Los ensayos de espectroscopía se realizaron aplicando un voltaje efectivo de 1 V_{rms} a través del espesor de las muestras, en un intervalo de frecuencias de 10^{-2} a 10^7 Hz, con 10 frecuencias intermedias por década, fijando la temperatura a 25 °C. Dicha caracterización se realizó para tres especímenes de cada tipo, es decir, 3 del PP sólo y 3 de cada concentración de los nanocompuestos, haciendo un total de 12 especímenes.

Se realizó también la caracterización por BDS a diferentes temperaturas, pero solamente en especímenes de MWCNT/PP con 4 % p/p. Esto se llevó a cabo usando el mismo analizador de impedancia espectroscópica, bajo las mismas condiciones eléctricas que a 25 °C, pero variando la temperatura. Se caracterizó la respuesta en frecuencia de 5 especímenes, desde -100 °C hasta 100 °C con incrementos de 15 °C, para cada espécimen. Para cada temperatura, se determinó la frecuencia crítica (f_c) a partir de la intersección de las rectas pendientes de las zonas lineales de las curvas de $|Z|$ contra f , como se esquematiza en la Fig. 2.7.

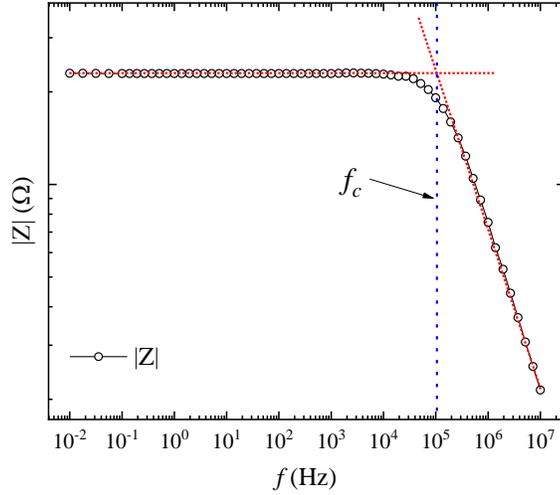


Fig. 2.7 Esquema de la determinación de la frecuencia crítica (f_c).

Para profundizar en el análisis del efecto de la temperatura en los parámetros eléctricos en AC obtenidos por BDS, se examinó la posibilidad de extraer una energía de activación a través de la ley de Arrhenius. Dicha ley describe el cambio de una variable física del fenómeno como una función de la temperatura (T) [88]. Para ello, se seleccionó una frecuencia específica en la que σ' sea similar a la conductividad eléctrica en DC. Esto es válido sí y solo si σ' es independiente de la frecuencia. En este caso, se seleccionó la magnitud de σ' a 100 Hz (σ'_{100}) como la variable física dependiente de T , ya que σ'_{100} demostró ser independiente de f . Entonces, escribiendo la ley de Arrhenius como,

$$\sigma'_{100}(T) = Ae^{-E_a/k_B T} \quad (2.4a)$$

donde A es el factor pre-exponencial, E_a se interpreta como la energía de activación y k_B es la constante de Boltzman ($k_B = 8.6174 \times 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$). La energía de activación representa la energía necesaria para que suceda una reacción química o física en el fenómeno, asistido por la temperatura. Aplicando logaritmo natural a ambos lados de la Ec. (2.4a), la ecuación de Arrhenius puede linealizarse como,

$$\ln \sigma'(T) = \ln A - \frac{E_a}{k_B T} \quad (2.4b)$$

A partir de los resultados obtenidos de las curvas espectro de la conductividad real (σ') obtenidas por BDS (ver Apéndice A) a diferentes temperaturas, se determinaron los valores de σ'_{100} para cada temperatura. Con dichos valores se construyó una gráfica que relaciona el cambio logarítmico de σ'_{100} como función inversa de la temperatura absoluta, de acuerdo con la Ec. (2.4b).

Para cuantificar el efecto de la temperatura sobre el espectro de la impedancia eléctrica con la temperatura (termoimpedancia), se construyeron curvas de $\Delta|Z|/|Z|_0$ y $\Delta\theta/\theta_0$ como función de T , a una frecuencia determinada. Para ello se consideró $|Z|_0$ y θ_0 como los valores de $|Z|$ y θ a la temperatura más baja estudiada, $T = -100$ °C. Con el fin de determinar el coeficiente de sensibilidad de termoimpedancia para regiones aproximadamente lineales, las curvas fueron divididas en cinco intervalos de T . El primer intervalo para -100 °C $\leq T \leq -40$ °C, el segundo para -40 °C $\leq T \leq 25$ °C, el tercero para 25 °C $\leq T \leq 45$ °C, el cuarto para 45 °C $\leq T \leq 80$ °C y el quinto para 80 °C $\leq T \leq 100$ °C. A partir del ajuste lineal de en cada sección de las curvas de $\Delta|Z|/|Z|_0$ y $\Delta\theta/\theta_0$ contra T , se determinó el coeficiente de sensibilidad de termoimpedancia para $|Z|$ ($\alpha_{|Z|}$) y θ (α_θ), correspondientes a cada intervalo. Estos coeficientes de sensibilidad representan la pendiente de cada sección lineal de las curvas.

2.2.7 Caracterización electromecánica en corriente directa y alterna

Para realizar la caracterización electromecánica los especímenes se sometieron a carga a tensión uniaxial (P) hasta la falla a lo largo de la dirección de extrusión (D_I), como se muestra en la Fig. 2.3. La carga mecánica se aplicó mediante una máquina de pruebas universales Shimadzu AGS-X con una celda de carga de 1 kN, ajustando la velocidad del cabezal a 1 mm/min. Las magnitudes del desplazamiento y carga fueron entregados por la máquina de pruebas universales en forma de dos señales de voltaje analógico, y fueron sincronizadas con las mediciones de resistencia eléctrica instantánea de la muestra (R). Puesto que la resistencia eléctrica de las películas es del orden de 10^4 – 10^5 Ω , la respuesta piezorresistiva de las muestras mostró diferencias insignificantes entre las mediciones de resistencia de dos y cuatro puntas (como se explica en el Apéndice B) por lo que, debido a la menor complejidad en la instrumentación de las probetas, las mediciones de R se realizaron por el método de 2 puntas. El valor de R fue medido a dos puntas utilizando un equipo medidor/interruptor multifunción de alto desempeño Keysight 34980A (Santa Rosa, CA, EE. UU.) conteniendo un módulo multiplexor de 40 canales modelo 34921A. Los cambios en la resistencia eléctrica ($\Delta R = R - R_0$) se calcularon a partir de la diferencia entre la R instantánea y su valor inicial antes de la carga mecánica (R_0).

En AC, según los resultados del análisis de respuesta en frecuencia, solo se consideraron las mediciones a $f = 10$ kHz y $f = 100$ kHz para el análisis de piezoimpedancia. Durante la carga a tensión uniaxial hasta la falla, se midieron el módulo de impedancia instantánea ($|Z|$) y el ángulo de fase (θ) utilizando un equipo medidor LCR Keysight E4980A. Por su parte, las señales de carga

(P) y de desplazamiento del cabezal fueron adquiridos por un equipo medidor/interruptor multifunción de alto desempeño Keysight 34980A. Las mediciones del LCR y el equipo multifunción se sincronizaron mediante un software propietario de registro de datos basado en LabVIEW (NI, Austin, TX), desarrollado por el equipo de trabajo del Dr. Fidel Gamboa del CINVESTAV-Mérida. A partir de las mediciones de $|Z|$ y θ , se determinaron los cambios fraccionarios del módulo de impedancia ($\Delta|Z|/|Z|_0$) y del ángulo de fase ($\Delta\theta/\theta_0$).

A partir de estos cambios fraccionales, tanto de resistencia ($\Delta R/R_0$) como de módulo de impedancia ($\Delta|Z|/|Z|_0$) y ángulo de fase ($\Delta\theta/\theta_0$), se determinaron los factores de sensibilidad a la deformación (k) a partir de,

$$k_{\beta} = \frac{\Delta\beta/\beta_0}{\varepsilon} \quad (2.5)$$

donde β debe ser sustituida por R para la respuesta piezorresistiva y por $|Z|$ o θ para la respuesta de piezoimpedancia. Cabe mencionar que, tanto en DC como en AC, las pruebas de respuesta electromecánica se realizaron siguiendo un plan de 5 réplicas. Puesto que la respuesta electromecánica exhibió un comportamiento no lineal, las curvas se dividieron en dos regiones para fines de análisis, asociando un factor de sensibilidad (factor de galga) a cada región. El primer factor ($k_{\beta 1}$) se calculó dentro de la región elástica ($0 \leq \varepsilon \leq 0.8 \%$), donde la respuesta electromecánica se considera reversible. El segundo factor de sensibilidad ($k_{\beta 2}$) se calculó en la región $1 \% \leq \varepsilon \leq 3 \%$. Las deformaciones mayores ($\varepsilon > 3 \%$) no se consideraron en la cuantificación de los factores de sensibilidad, ya que los niveles de deformación tan altos están asociados con eventos irreversibles y fallas en el material.

En DC, se realizó una caracterización adicional de la respuesta piezorresistiva mediante pruebas ante cargas cíclicas en los nanocompuestos de MWCNT/PP al 4 % p/p (tres especímenes), instrumentadas en la dirección D_I . Para ello, se aplicaron 200 ciclos continuos de carga-descarga a tensión en un intervalo de deformación de $0 \leq \varepsilon \leq 0.8 \%$, utilizando una velocidad de desplazamiento del cabezal de 1 mm/min para carga y descarga. La deformación máxima aplicada ($\varepsilon = 0.8 \%$) se seleccionó a partir de los resultados obtenidos de la caracterización piezorresistiva hasta la falla. Dicho nivel de deformación representa $\sim 16 \%$ de la deformación última, y es considerado dentro de la región elástica del material, como se discutirá más adelante. Cabe mencionar que se observó que al sujetar el espécimen con las mordazas de la máquina de pruebas se aplica involuntariamente una precarga de $\sim 5.8 \text{ N}$ ($\sim 5 \text{ MPa}$) al espécimen. Esta precarga puede

afectar la respuesta piezorresistiva inicial de la muestra, como se discutirá más adelante en correlación con los ensayos cíclicos.

Se definieron varios parámetros para caracterizar la piezorresistividad cíclica y los efectos histeréticos de las películas MWCNT/PP examinadas. Dichos parámetros se obtuvieron a partir de la respuesta de ciclado $\Delta R/R_0$ contra el tiempo (t), como se muestra esquemáticamente en la Fig. 2.8.

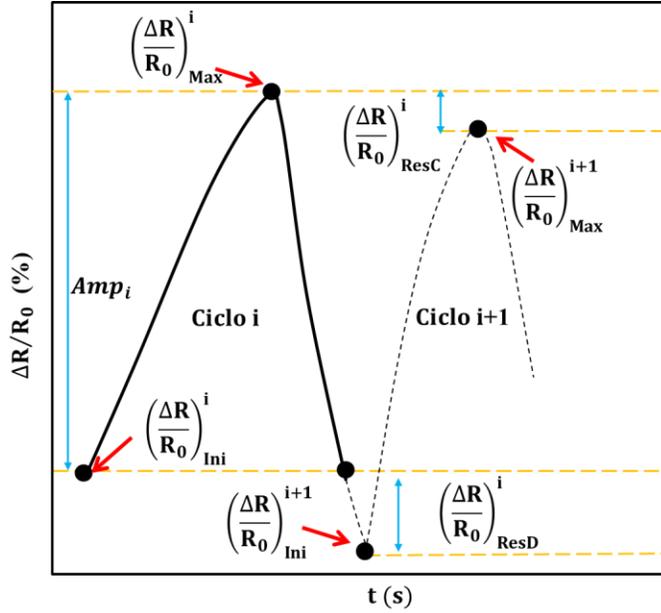


Fig. 2.8 Definición de los parámetros de piezorresistividad cíclica.

Como se aprecia en la figura, el valor de $\Delta R/R_0$ al inicio de la etapa de aplicación de la carga en el ciclo i está representado por el parámetro $(\Delta R/R_0)_{Ini}^i$. Para el mismo ciclo (i), el parámetro $(\Delta R/R_0)_{Max}^i$ representa el valor de $\Delta R/R_0$ al final de la etapa de carga (es decir, en la deformación máxima aplicada, $\varepsilon = 0.8\%$). La diferencia entre $(\Delta R/R_0)_{Max}^i$ y $(\Delta R/R_0)_{Ini}^i$ representa la amplitud de la etapa de carga para el ciclo i , (Amp_i), es decir,

$$Amp_i = \left[\left(\frac{\Delta R}{R_0} \right)_{Max}^i - \left(\frac{\Delta R}{R_0} \right)_{Ini}^i \right] \quad (2.6a)$$

Un vez completada la etapa de descarga y finalizado el i -ésimo ciclo, el valor final de $(\Delta R/R_0)$ (es decir, el valor inicial del siguiente ciclo, $(\Delta R/R_0)_{Ini}^{i+1}$) podría no coincidir con $(\Delta R/R_0)_{Ini}^i$. Por lo tanto, la resistencia residual en la descarga, $(\Delta R/R_0)_{ResD}^i$ tiene como objetivo capturar dicha respuesta histerética y se define como,

$$\left(\frac{\Delta R}{R_0} \right)_{ResD}^i = \left[\left(\frac{\Delta R}{R_0} \right)_{Ini}^i - \left(\frac{\Delta R}{R_0} \right)_{Ini}^{i+1} \right] \quad (2.6b)$$

Una definición similar puede hacerse utilizando los valores máximos de $\Delta R/R_0$ durante dos ciclos consecutivos en la etapa de carga. Por lo tanto, la resistencia residual al recargar se define como,

$$\left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)_{ResC}^i = \left[\left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)_{Max}^i - \left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)_{Max}^{i+1} \right] \quad (2.6c)$$

Las ecuaciones (2.6b) y (2.6c) representan los parámetros histeréticos puntuales para un ciclo dado. Sin embargo, para determinar el valor acumulado de dichos valores para el número total de ciclos ($n = 200$), los parámetros de resistencia residual acumulada para carga (RRA_C) y descarga (RRA_D) se definen como,

$$RRA_C = \sum_{i=1}^n (\Delta R/R_0)_{ResC}^i \quad (2.7a)$$

$$RRA_D = \sum_{i=1}^n (\Delta R/R_0)_{ResD}^i \quad (2.7b)$$

Para medir con mayor precisión las deformaciones, capturar el campo de deformación completo en el espécimen a tensión durante las pruebas piezorresistivas cíclicas y evaluar los posibles efectos irreversibles, se aplicó la técnica óptica (sin contacto) de correlación digital de imágenes (DIC por sus siglas en inglés). Para realizar las mediciones por DIC, los especímenes seleccionados se pintaron con un fondo blanco y un patrón moteado aleatorio de puntos negros. Para medir los campos de deformación en las pruebas cíclicas se utilizó un equipo de correlación digital de imágenes ARAMIS 5M GOM DIC (Brunswick, Alemania), equipado con dos cámaras de 5 Mpx con lentes Schneider de 35 mm. Las mediciones se realizaron utilizando un campo de visión de 80 mm \times 65 mm, una distancia entre cámaras de 138 mm y una distancia entre las cámaras y el espécimen de 400 mm. Para el análisis se estableció una máscara de 10 mm \times 6 mm para cada etapa. El análisis DIC se realizó para los primeros cinco ciclos ($i = 1-5$) y los últimos cinco ciclos ($i = 196-200$) de carga y descarga de 3 especímenes de los nanocompuestos MWCNT/PP con 4 % p/p en la configuración D_I .

2.2.8 Caracterización eléctrica y electromecánica de los nanocompuestos con una configuración dieléctrica

Recientemente se propuso un método para medir la permitividad de compuestos de fibra de carbono/polímero y carbono/carbono [157,158]. El método se basa en la fijación de “electrodos interfaciales” sobre los especímenes de manera que se promueva el aumento de la permitividad del sistema. Para ello, el electrodo se compone de una película dieléctrica colocada entre la muestra y un elemento conductor (una hoja de aluminio en este caso). Suponiendo un modelo de circuito RC en paralelo (resistencia y capacitancia en paralelo), la capacitancia total del sistema se representa

mediante una matriz de tres capacitores en serie (electrodo interfacial/espécimen/electrodo interfacial). Finalmente, se utiliza un modelo de capacitor en serie de 3 elementos para desacoplar la "capacitancia interfacial" de la "capacitancia volumétrica de la muestra" [157,158]. Esta instrumentación de los especímenes se adoptó aquí y se designó como "configuración dieléctrica". Sin embargo, a diferencia de los trabajos en los que basó el uso de este tipo de instrumentación, el método de reducción de datos utilizado aquí mide directamente $|Z|$ y θ sin la suposición de un modelo de circuito. Los especímenes en esta configuración se cortaron de las películas de MWCNT/PP en forma de tiras rectangulares de 90 mm de largo y 12.5 mm de ancho, con electrodos que contengan una capa dieléctrica unida directamente a la muestra y una hoja de aluminio en la parte superior, como se recomienda en [157,158]. Cada electrodo constó de una sección cuadrada delgada de aluminio ($40\ \mu\text{m}$ de espesor) de 12.5 mm de lado, adherida a tres capas de cinta adhesiva de doble cara ($70\ \mu\text{m}$ de espesor cada capa), para un espesor total del electrodo de 0.25 mm, ver Fig. 2.9.

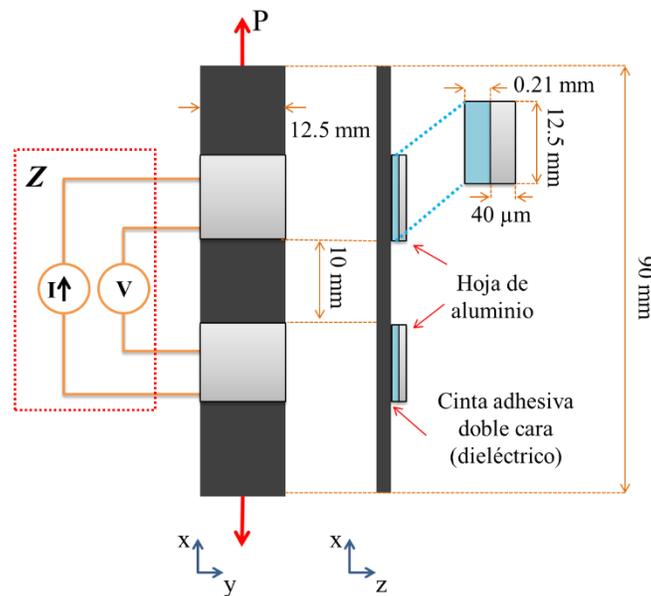


Fig. 2.9 Espécimen instrumentado para la caracterización de piezoimpedancia en la configuración dieléctrica.

En la configuración dieléctrica, las mediciones de impedancia (Z) se realizaron mediante mediciones a cuatro puntas colocando los cables de I (corriente) y V (voltaje) en el mismo electrodo, como se muestra en la Fig. 2.9. Para frecuencias por debajo de 1 kHz, las mediciones de impedancia de esta configuración exhibieron un alto nivel de ruido y no fueron estables. Por lo tanto, la respuesta de frecuencia del espécimen en la configuración dieléctrica se midió desde

frecuencias de 1 kHz hasta 1 MHz sin aplicación de carga/deformación mecánica, aplicando un plan de 5 réplicas.

Para la caracterización electromecánica se aplicó una carga a tensión uniaxial (P) hasta falla en los nanocompuestos con 4 y 5 % p/p, utilizando una máquina de pruebas universales Shimadzu AGS-X con una celda de carga de 1 kN y velocidad de cabezal de 1 mm/min. La deformación unitaria (ε) se calculó a partir del desplazamiento del cabezal de la máquina de pruebas universales, utilizando una longitud calibrada de 50 mm. La caracterización de la piezoimpedancia en la configuración dieléctrica se realizó a 100 kHz, de acuerdo con los resultados obtenidos de la caracterización sin aplicar carga/deformación. Finalmente, los factores de sensibilidad de la piezoimpedancia (k_z y k_θ) para la configuración dieléctrica se determinaron a partir de la Ec. (2.5), utilizando los mismos intervalos de deformación descritos en la sección 2.2.7 ($0 \leq \varepsilon \leq 0.8\%$ y $1\% \leq \varepsilon \leq 3\%$). Los resultados de la piezoimpedancia se presentan y analizan directamente a partir de los valores medidos de $|Z|$ y θ de la respuesta de la impedancia a la deformación.

2.2.9 Caracterización termorresistiva

La caracterización de la respuesta termorresistiva fue realizada en los nanocompuestos con dos concentraciones en peso (4 % y 5 % p/p), considerando tres configuraciones de electrodos, a saber, configuración volumétrica (CV), configuración superficial (CS) y configuración a través del espesor (CE). En cada configuración se fijó un par de electrodos que, de acuerdo con su posición, propiciarían diferentes tipos de medición de resistencia eléctrica (R). Cabe mencionar que las mediciones de R durante los ensayos termorresistivos se realizaron por el método a dos puntas, puesto que las diferencias entre este y el método de las cuatro puntas produjeron un error cuadrático medio de 0.33 %, como se presenta en el Apéndice B. La CV consistió en fijar dos electrodos con 10 mm de separación entre ellas. Con el fin de promover la medición volumétrica de R en la CV , cada electrodo consistió en un contorno de 4 mm de grosor pintado en la periferia del espécimen (4 áreas superficiales) usando pintura conductora, fijando alambres de cobre AWG 32, como se esquematiza en la Fig. 2.10a. Por su parte, en la configuración CS , los electrodos consistieron en dos terminales de geometría rectangular, fijados sobre una sola cara del espécimen y separados 10 mm entre sí, como se esquematiza en la Fig. 2.10b. La CS promueve que la conducción eléctrica y medición de la R sea en la superficie de la cara del espécimen en la que fijaron los electrodos. Cabe mencionar que tanto en CV como en CS la dirección del voltaje aplicado coincide con la dirección de la extrusión de la película (eje coordenado x). En el caso de la configuración CE , dos electrodos

de geometría circular fueron fijados en las caras opuestas del espécimen, como se esquematiza en la Fig. 2.10c, promoviendo que la medición de la resistencia eléctrica sea a través del espesor.

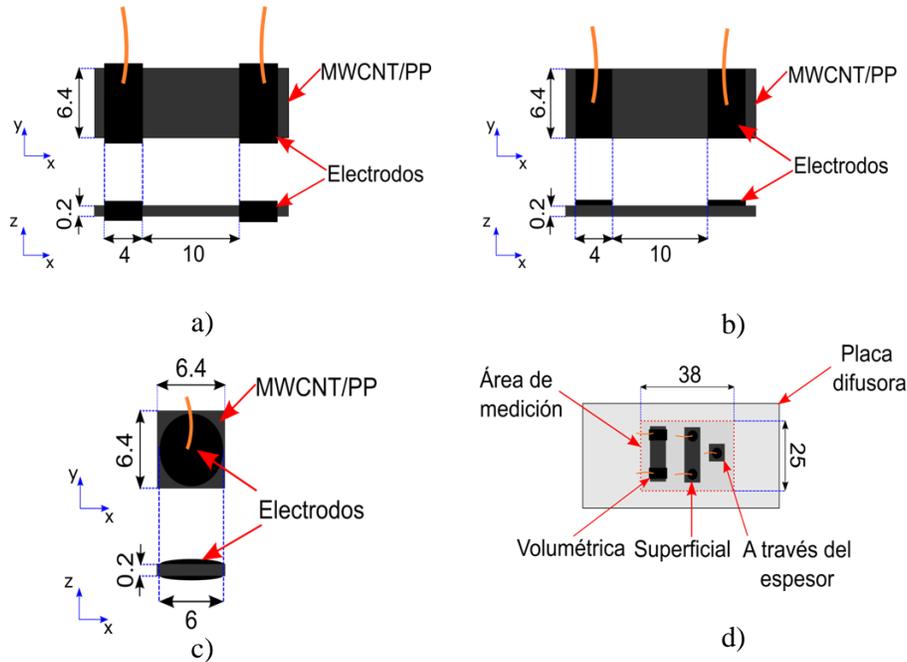


Fig. 2.10 Esquemas y dimensiones de los especímenes de nanocompuestos para pruebas de termorresistividad (cotas en milímetros). a) Configuración volumétrica (CV), b) superficial (CS), c) a través del espesor (CE), d) distribución de los especímenes en la placa difusora del horno.

Las pruebas para determinar la respuesta termorresistiva se realizaron de manera simultánea en un espécimen de cada configuración (3 en total) en el área de medición establecida en la placa difusora de un horno dedicado para este tipo de pruebas, como se muestra en la Fig. 2.10d. En el Apéndice C se presenta información detallada sobre la calibración del horno para pruebas termorresistivas. En cada ensayo termorresistivo se aplicaron 4 ciclos de calentamiento-enfriamiento sobre los especímenes, calentando a razón de 5 °C/min desde temperatura ambiente (~ 25 °C) hasta ~ 100 °C y posteriormente enfriando el sistema por recirculación de agua a través de la placa calefactora del horno, a una razón de ~ 6 °C/min. Durante los ciclos de calentamiento-enfriamiento, se monitoreó la resistencia eléctrica (R) de cada uno de los especímenes, así como la temperatura inmediata (T) a la que eran sometidos, usando un equipo interruptor/medidor multifunción de alto desempeño Keysight 34980A con un módulo multiplexor 34921A de 40 canales. Este equipo permitió que las mediciones de las tres probetas (tres configuraciones de la Fig. 2.10) se realizaran de manera prácticamente “simultánea”, esto es, con 100 ms entre la medición de cada espécimen. A partir de las mediciones eléctricas se determinó el cambio de R respecto a la resistencia eléctrica al inicio de cada ciclo de calentamiento (R_0), es decir, $\Delta R = R - R_0$, y se determinó el cambio

fraccional respecto a R_0 ($\Delta R/R_0$). Se construyeron curvas termorresistivas de $\Delta R/R_0$ contra $\Delta T = T - T_0$, donde T_0 es la temperatura de referencia (temperatura ambiente).

De acuerdo con el comportamiento termorresistivo observado, con el fin de determinar el coeficiente de sensibilidad termorresistiva (α_R), las fases de calentamiento de los ciclos 1-3 de las curvas, fueron divididas en tres intervalos de temperatura; el primer intervalo para $0^\circ\text{C} \leq \Delta T \leq 20^\circ\text{C}$, el segundo para $20^\circ\text{C} \leq \Delta T \leq 55^\circ\text{C}$ y el tercero para $55^\circ\text{C} \leq \Delta T \leq 75^\circ\text{C}$. A partir del ajuste lineal de en cada sección de la curva termorresistiva, se determinó el α_R correspondiente a cada intervalo que estaría dado por la pendiente de dicha recta.

Por otra parte, la histéresis termorresistiva formada entre las curvas de calentamiento y enfriamiento para cada ciclo se cuantificó por medio de dos parámetros independientes, uno puntual y otro de trayectoria. El parámetro puntual fue designado como la resistencia residual $(\Delta R^{(i)}/R_0^{(i)})_{\text{Res}}$, que se define como la diferencia entre los valores iniciales y finales de la resistencia normalizada al finalizar cada ciclo (i). La histéresis como función de trayectoria se cuantificó mediante el área entre las curvas de calentamiento y enfriamiento (H), ver Fig. 2.11.

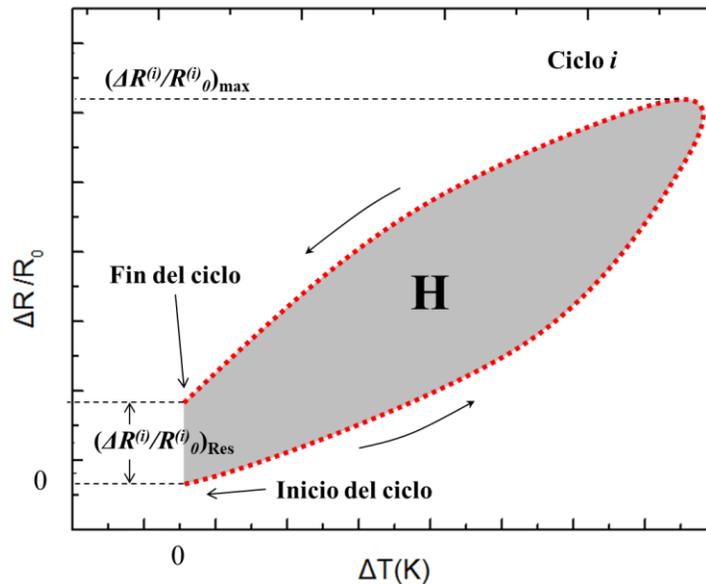


Fig. 2.11 Esquema de una curva termorresistiva con la definición de los parámetros histeréticos.

De igual manera, el valor máximo alcanzado por $\Delta R/R_0$ durante la fase de calentamiento en cada ciclo i , se cuantificó mediante el parámetro $(\Delta R^{(i)}/R_0^{(i)})_{\text{max}}$. Con el fin de tener un valor de histéresis relativo o normalizado respecto a la sensibilidad expresada por cada configuración, el valor de H fue normalizado respecto al intervalo de temperatura y el valor máximo del cambio fraccional de resistencia eléctrica, es decir,

$$H_N = \frac{H}{\Delta T (\Delta R^{(i)}/R_0^{(i)})_{max}} \quad (2.8)$$

2.2.10 Caracterización piezorresistiva a distintas temperaturas

Para conocer la respuesta electromecánica de los nanocompuestos a distintas temperaturas, se realizaron ensayos piezorresistivos adicionales a 50 °C y 100 °C, de manera similar a la caracterización piezorresistiva realizada a temperatura ambiente (25 °C) explicada en la sección 2.2.7. Dicha caracterización se realizó en 5 especímenes de los nanocompuestos MWCNT/PP con 4 % p/p en la dirección D_I , para cada temperatura. Los especímenes fueron sometidos a las diferentes temperaturas usando una cámara de acondicionamiento diseñada y construida especialmente para este propósito. Esto se realizó a partir de paneles de policloruro de vinilo (PVC) espumado con agujeros de ventilación que sirvieron para reducir la interacción térmica entre el espacio de muestreo y el ambiente, y permitir la salida del aire caliente del interior. En la Fig. 2.12 se presentan imágenes del sistema implementado para realizar los ensayos a diferentes temperaturas, con detalles de la cámara de acondicionamiento y el sistema de calefacción. El aumento de la temperatura del sistema se realizó mediante un sistema de convección forzada que ingresa aire caliente al interior de la cámara, proveniente de una pistola de calor (Baku 858L, Guangzhou, China) en el exterior de esta (ver Fig. 2.12). En el interior de la cámara se colocaron cuatro termopares tipo K (separados 10 mm entre sí en la dirección vertical y 15 mm en la dirección horizontal) alrededor del espacio donde se coloca el espécimen de pruebas, como se muestra en el inserto para vista frontal de la Fig. 2.12. Previamente, se calibró la temperatura de la cámara y su uniformidad, encontrando gradientes de ± 2 °C/cm entre los cuatro termopares. Previo a aplicar la carga/deformación en el espécimen, se esperaron 15 min para que tanto la temperatura de la muestra como la de su respuesta eléctrica se estabilizaran. Posteriormente, se aplicó la carga/deformación usando una máquina de pruebas universales Shimadzu AGS-X, que entrega las mediciones de carga y desplazamiento de cabezal a través dos señales de voltaje en DC, con una velocidad de desplazamiento del cabezal de 1 mm/min. Las mediciones de voltaje, resistencia eléctrica de la muestra a dos puntas y la temperatura de la muestra se realizaron mediante un equipo medidor/interruptor multifunción de alto desempeño Keysight 34980A con un módulo multiplexor de 40 canales 34921A, capaz de sincronizar todas las señales. Con los resultados obtenidos, se construyeron curvas de $\Delta R/R_0$ contra ε para las diferentes temperaturas, a partir de las cuales se determinaron los factores de sensibilidad. Esto se realizó para los mismos niveles de deformación

que se determinaron en la caracterización a temperatura ambiente (25 °C), es decir, para $0 \leq \varepsilon \leq 0.8 \%$ y $1 \% \leq \varepsilon \leq 3 \%$, usando la Ec. (2.4).

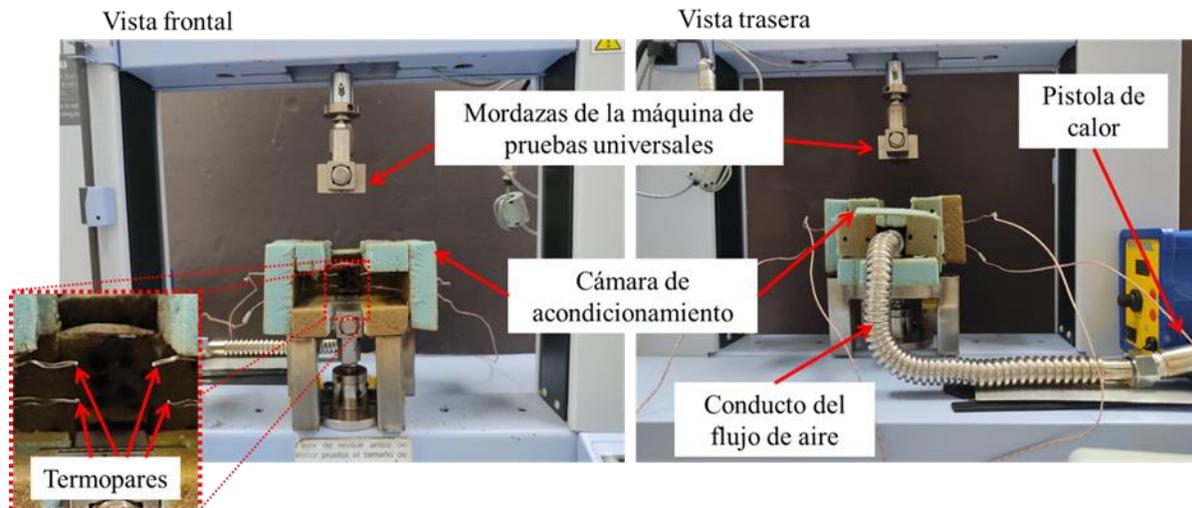


Fig. 2.12 Montaje de la cámara de acondicionamiento para ensayos mecánicos a diferentes temperaturas.

2.2.11 Caracterización térmica y microscópica de los nanocompuestos

Con el objetivo de profundizar en el estudio del efecto de la temperatura sobre las propiedades estructurales de los nanocompuestos, se llevaron cabo un análisis dinámico-mecánico (DMA por sus siglas en inglés) y un estudio de calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) bajo un esquema de 3 repeticiones a los nanocompuestos con 4 % p/p. El DMA se realizó usando un equipo DMA Q800 de TA Instruments (New Castle, DE, EE. UU.) aplicando una carga estática a tensión de 0.01 N y carga dinámica de 2.5 mN que osciló con frecuencia de 1 Hz. Cada espécimen se calentó desde 25 °C hasta 150 °C a razón de 3 °C/min. Por su parte, el estudio de DSC se llevó a cabo usando un equipo DSC 2010 de TA Instruments (New Castle, DE, EE. UU.) aplicando un programa de tres repeticiones. Se inició con una fase de calentamiento desde 25 °C hasta 250 °C a razón de 10 °C/min, seguido de una fase de enfriamiento desde 250 °C hasta -50 °C, y finalmente calentando de nuevo hasta 250 °C.

Para analizar la morfología de los nanocompuestos utilizó un equipo SEM JEOL JSM-6360LV (Akashima, Tokio, Japón), con un voltaje de aceleración de 20 kV. Los especímenes se observaron en vacío, con metalización previa con una capa delgada (~ 20 nm) de oro depositado por pulverización catódica.

2.3 Resultados

2.3.1 Homogeneidad de las películas nanocompuestas

En la Fig. 2.13 se presentan los mapas de la distribución espacial de la resistencia eléctrica inicial (sin carga mecánica) a través del espesor de la película (R_{0z}), medida en una sección cuadrada de 10 cm (cortada a 2.5 m del inicio de la extrusión) de una película MWCNT/PP de 5 m de largo, para los nanocompuestos con cada concentración.

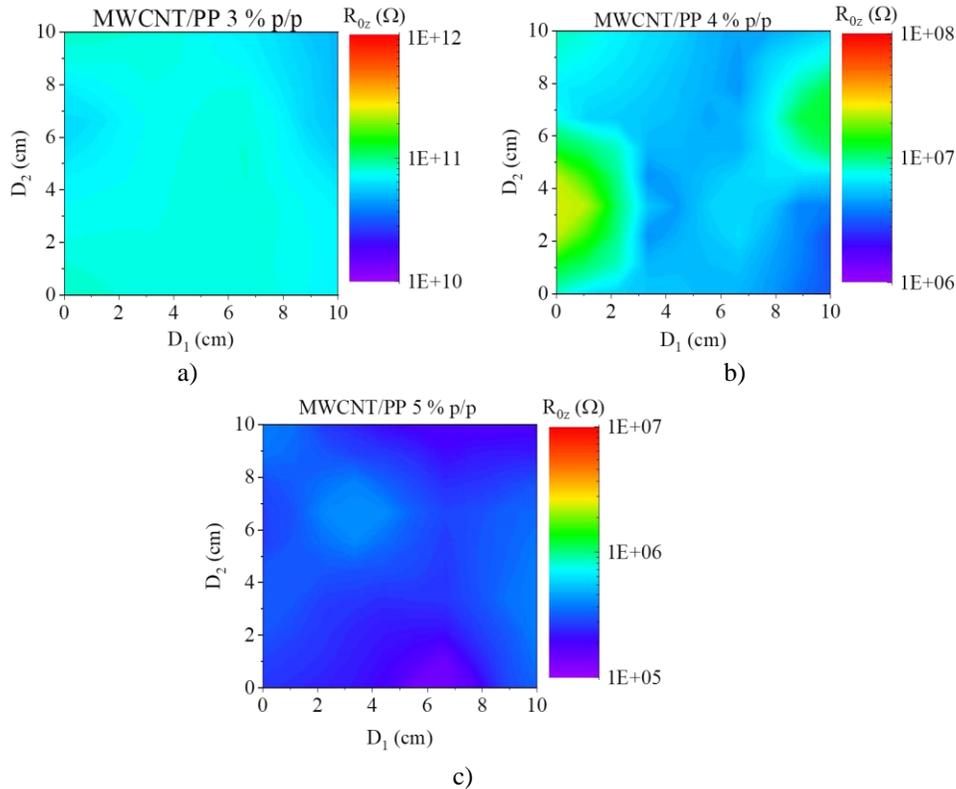


Fig. 2.13 Mapas de la distribución espacial de la resistencia eléctrica a través del espesor de las películas MWCNT/PP. a) 3 % p/p, b) 4 % p/p, c) 5 % p/p.

Las mediciones realizadas en las secciones cortadas a 0 m y 5 m de las películas extruidas presentaron resultados similares a los de las secciones cortadas 2.5 m, por lo que solamente se presentan los resultados de estas últimas. Para los nanocompuestos al 3 % p/p (Fig. 2.13a), R_{0z} está entre 10^{10} y 10^{11} Ω ; para 4 % p/p (Fig. 2.13b) R_{0z} está entre 10^6 y 10^7 Ω , mientras que para 5 % p/p es $\sim 10^5$ Ω (Fig. 2.13c). Teniendo en cuenta la aleatoriedad inherente del proceso de distribución de los CNTs, todas las concentraciones muestran una variabilidad relativamente baja en R_{0z} , lo que indica una distribución uniforme de los MWCNTs dentro del nanocompuesto. Cabe mencionar que, debido a su alta resistencia eléctrica, los nanocompuestos con 3 % p/p presentaron una relación ruido/señal muy alta, por lo tanto, no se consideraron para la caracterización piezorresistiva.

En la Fig. 2.14 se presentan los mapas de contorno de la distribución de espesores para las mismas secciones en las que se midió la distribución de R_{Oz} . En la figura se observa que los nanocompuestos al 3% p/p presentaron una distribución de espesor entre 0.14 y 0.18 mm (Fig. 2.14a). Los nanocompuestos al 4 % p/p presentaron una distribución de espesores entre 0.16 y 0.19 mm (Fig. 2.14b), y aquellos con 5 % p/p presentaron una distribución de espesores entre 0.17 mm y 0.22 mm (Fig. 2.14c).

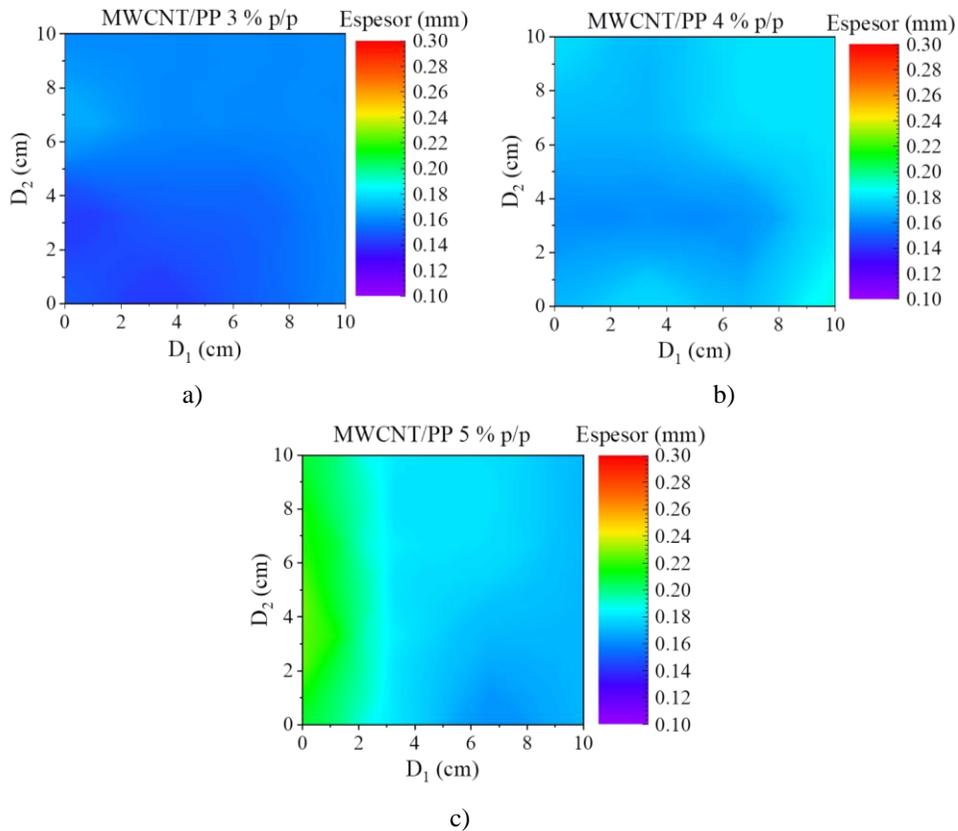


Fig. 2.14 Mapas de la distribución espacial de espesores de las películas MWCNT/PP. a) 3 % p/p, b) 4% p/p, c) 5 % p/p.

Estos mapas evidencian que las regiones ubicadas alrededor del centro de las muestras presentaron menor variabilidad de espesor, por lo que los especímenes se obtuvieron de esas regiones. Teniendo en cuenta estos resultados, las películas obtenidas presentan una homogeneidad aceptable y su espesor nominal se considera de 200 μm . Sin embargo, para una mayor precisión, cualquier cálculo que requiriera espesor en este trabajo se realizó utilizando una medición de espesor dedicada para cada muestra individual.

2.3.2 Propiedades mecánicas de los nanocompuestos

En la Fig. 2.15 se presenta un resumen de la respuesta mecánica de las películas de polipropileno (PP) y MWCNT/PP en las tres concentraciones de CNTs examinadas, a lo largo de las direcciones D_1 y D_2 .

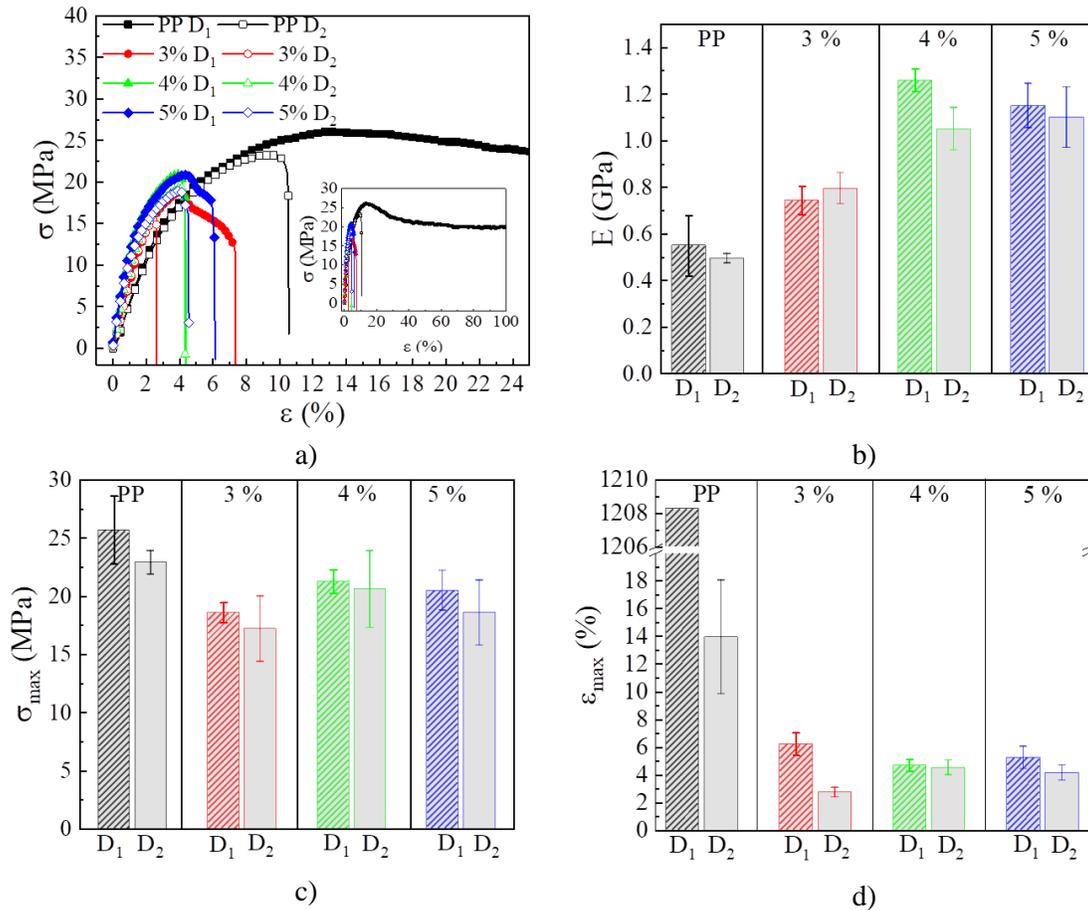


Fig. 2.15 Comportamiento mecánico de las películas de PP, y MWCNT/PP con 3 % p/p, 4 % p/p y 5 % p/p en las direcciones D_1 y D_2 . a) Esfuerzo contra deformación unitaria, b) módulo de elasticidad, c) resistencia a la tensión, d) deformación a la falla.

Las curvas representativas de esfuerzo (σ)-deformación unitaria (ϵ) se muestran en la Fig. 2.15a, mientras que los valores promedio y una desviación estándar (6 réplicas) del módulo elástico (E), la resistencia a la tensión (σ_{max}) y la deformación hasta la falla (ϵ_{max}) se representan en las Figs. 2.15b-d. A partir de las curvas σ - ϵ se determinó la deformación a la fluencia aplicando el método de corrimiento [159], con un corrimiento de $\epsilon = 0.1$ %. Como se ve en la Fig. 2.15, la anisotropía en las propiedades mecánicas de las películas de PP extruido (sin CNTs) es ligera para E y σ_{max} , pero considerable para ϵ_{max} . Para películas de PP puro cargadas en la dirección de extrusión (D_1), ϵ_{max} es ligeramente superior a 1200 %, mientras que para D_2 es solo del 13.9 %. De acuerdo con

autores como Nanni *et al.* [33], esto se puede atribuir a la anisotropía causada por la alineación de las cadenas de polímero en la dirección de extrusión (D_1), como se muestra en la micrografía SEM de la región del encuellamiento de las películas de PP sólo (Fig. 2.16), cargadas en las dirección de la extrusión de la película (D_1) y la dirección transversal a la extrusión (D_2).

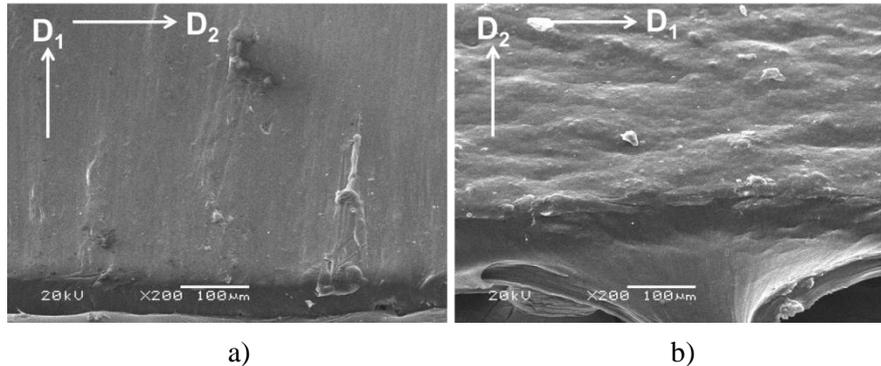


Fig. 2.16 Micrografías SEM (región de encuellamiento) de películas de PP sólo, deformadas en la dirección vertical. a) D_1 , b) D_2 .

Para ambos especímenes, el deformado a en la dirección D_1 (Fig. 2.16a) y el deformado en la dirección D_2 (Fig. 2.16b) muestran una textura a lo largo de la dirección de extrusión. Dicha textura es un indicativo del alineamiento de las cadenas poliméricas en la dirección de la extrusión, por lo que se espera que las cadenas poliméricas arrastren los agregados de MWCNTs en esa dirección. Un comportamiento similar se ha observado en otros trabajos [160–163]. Además, los agregados de MWCNTs actúan como concentradores de esfuerzos, como se ha reportado con anterioridad [164]. Para los nanocompuestos MWCNT/PP examinados, existe una tendencia general de las propiedades del material a ser ligeramente mayores en D_1 en comparación con D_2 , pero las diferencias son pequeñas. La única excepción es ϵ_{max} para los nanocompuestos al 3 %, donde la deformación a la falla en D_1 es más del doble que para D_2 . Este comportamiento se puede atribuir a los efectos de orientación preferencial durante el proceso de extrusión, es decir, la orientación de las cadenas poliméricas [165] y, en menor grado, de los MWCNTs [166,167], que son más evidentes a concentraciones más bajas de MWCNTs. Por lo tanto, los efectos direccionales en las propiedades mecánicas se observan principalmente en ϵ_{max} para el PP puro y los nanocompuestos con las concentraciones más bajas de MWCNTs.

A medida que aumenta la concentración de MWCNTs, las propiedades de los nanocompuestos se hacen menos anisotrópicas. Lo anterior concuerda con lo observado en las micrografías SEM de la Fig. 2.17, donde la región de exploración corresponde a la región de estrechamiento experimentada por los especímenes sujetos a tensión uniaxial. Como se observa, la dispersión y distribución de

los MWCNTs dentro del polímero es bastante homogénea. Para nanocompuestos al 5 % p/p (Figs. 2.17 a-b), la alineación de MWCNT a lo largo de D_1 no resulta evidente. Sin embargo, para los nanocompuestos con 3 %, la tendencia de la orientación de los MWCNTs en la dirección de extrusión (D_1) está mejor definida (ver círculos discontinuos rojos en la Fig. 2.17c), lo que sugiere cierta orientación preferencial. Sin embargo, está claro que no todos los MWCNTs están orientados a lo largo de D_1 (véanse los rectángulos punteados azules). Como se ha señalado anteriormente, los MWCNTs se alojan dentro de las regiones amorfas de las cadenas PP [168,169], y la alineación de los MWCNTs individuales puede quedar oculta dentro de dichas regiones. De igual manera, se esperan interacciones interfaciales débiles entre los MWCNTs y el PP, debido a la disparidad en el carácter polar entre el PP y los MWCNTs [170].

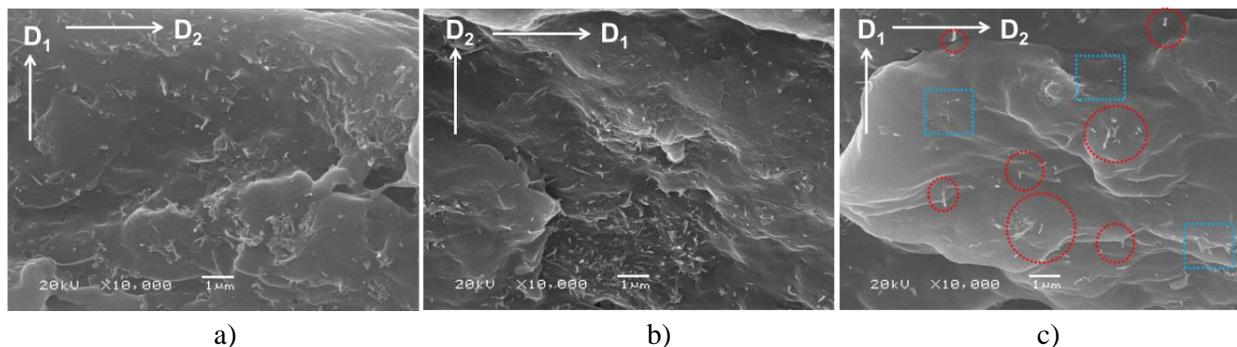


Fig. 2.17 Micrografías SEM (región del encuellamiento) de las películas MWCNT/PP. a) 5 % p/p deformada en la dirección de la extrusión (D_1), b) 5 % p/p deformada en la dirección transversal a la extrusión (D_2), c) 3 % p/p deformada en la dirección D_1 .

2.3.3 Propiedades eléctricas en corriente directa

La Fig. 2.18 presenta el promedio y una desviación estándar de la conductividad eléctrica en DC (σ_e) de las películas de MWCNT/PP, en función del contenido en peso de MWCNT (Φ), para las tres configuraciones examinadas (D_1 , D_2 , D_2). Nótese que algunas barras de dispersión se encuentran superpuestas sobre los símbolos del valor promedio. Estudios previos muestran que el umbral de percolación eléctrica para estos nanocompuestos se encuentra entre el 2 y el 3 % p/p [40,59].

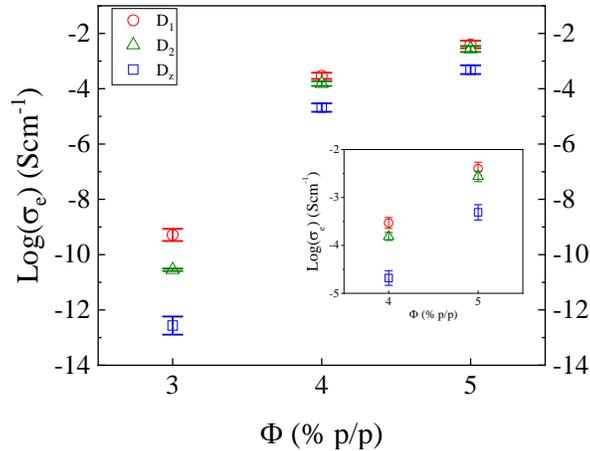


Fig. 2.18 Conductividad eléctrica en DC de los nanocompuestos con 3, 4 y 5 % p/p de MWCNTs.

Como se observa en la Fig. 2.18, los nanocompuestos al 3% p/p mostraron una baja conductividad eléctrica, por lo tanto, no se consideraron para las pruebas piezorresistivas. Los nanocompuestos al 4 % y al 5 % están muy por encima del umbral de percolación, lo que genera caminos conductores redundantes en la red percolativa de MWCNTs, que a su vez produce solo pequeñas diferencias entre su conductividad eléctrica. Los efectos direccionales sobre la conductividad eléctrica (anisotropía eléctrica) son muy modestos entre los nanocompuestos con 4 y el 5 % p/p, y más significativos para los nanocompuestos con la concentración más baja de MWCNTs (3 % p/p). Con la concentración de 3 %, los especímenes en D_1 presentan conductividades eléctricas un orden de magnitud más altas que las presentadas en D_2 y 3-4 órdenes de magnitud más altas que D_z . Este fenómeno se puede atribuir a efectos de alineación preferencial de los MWCNTs en la dirección de extrusión (también conocida como "dirección de la máquina", D_1), desencadenados en última instancia por la alineación de las cadenas de polímero en esa dirección [33,171], como se mostró en la Fig. 2.16. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de MWCNTs, la red de nanotubos se densifica generando contactos eléctricos redundantes, por lo que desaparece el efecto direccional sobre la conductividad. Otros trabajos también han reportado una disminución del número de caminos conductores en la dirección transversal a la dirección de la máquina (D_2) [68,70]. Consistentemente, las propiedades mecánicas de las películas de MWCNT/PP también fueron ligeramente superiores en la dirección D_1 (consulte la sección 2.3.2). También se observa que, independientemente de la concentración de MWCNTs, la conductividad eléctrica fue menor en la configuración D_z . Esto también se explica a partir de la direccionalidad inducida por el método de procesamiento, así como por la anisotropía eléctrica de los MWCNTs. Al respecto, se sabe que la conductividad eléctrica de los MWCNTs individuales es mayor en la dirección axial que en la

dirección radial [171]. Por lo tanto, suponiendo que la mayoría de los MWCNTs se encuentran paralelos al plano de la película extruida, la conductividad a través del espesor (D_z) debería estar influenciada por la conductividad radial de los MWCNTs.

2.3.4 Propiedades eléctricas en corriente alterna

En la Fig. 2.19 se resume la respuesta en frecuencia del promedio de cinco especímenes de nanocompuestos MWCNT/PP con 4 y 5 % p/p en la dirección D_I , instrumentados con la configuración resistiva. La Fig. 2.19a se presenta el módulo de impedancia (sin carga) ($|Z|_0$) y el ángulo de fase (θ_0) en función de la frecuencia (f) para los nanocompuestos MWCNT/PP con 4 % p/p.

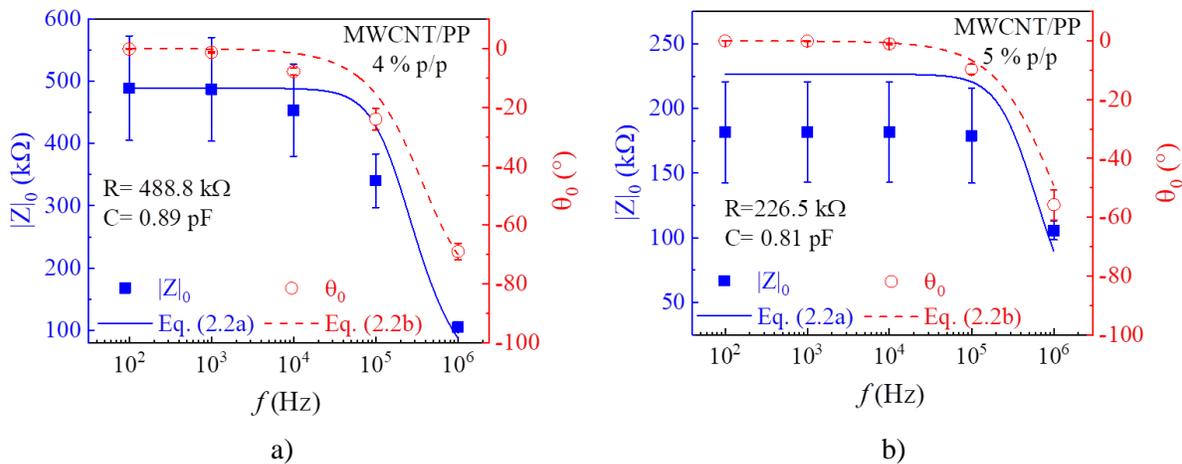


Fig. 2.19 Respuesta en frecuencia de la impedancia de los nanocompuestos MWCNT/PP con la configuración resistiva. a) 4 % p/p, b) 5 % p/p.

Los símbolos indican los valores medidos, mientras que las líneas continuas y discontinuas representan los mejores ajustes a las Ecuaciones (2.2a) y (2.2b) usando el modelo de circuito paralelo RC descrito en la sección 2.2.5. Para frecuencias por debajo de 10 kHz, $|Z|_0$ permanece bastante constante (alrededor de 490 kΩ, con variaciones por debajo del 0.4 %), y θ_0 permanece en valores negativos cercanos a cero ($\sim -0.1^\circ$). Sin embargo, para frecuencias de 10 kHz y superiores, $|Z|_0$ disminuye de forma no lineal hasta $\sim 10^5$ kΩ (disminución de $\sim 80\%$) a 1 MHz. En el mismo intervalo de frecuencia, θ_0 decrece hacia valores cada vez más negativos, alcanzando -70° a 1 MHz. El aumento en el ángulo de fase significa que la corriente eléctrica se adelanta a la señal de voltaje. Los ángulos de fase negativos son indicadores del comportamiento capacitivo. Esto se debe a que los capacitores funcionan como acumuladores de carga eléctrica, es decir, causan que el voltaje se retrase con respecto a la corriente [156]. En nanocompuestos esto se puede explicar considerando que, a escala micrométrica, un par de CNTs separados por una fina capa de polímero

se puede considerar como un micro-capacitor. Los CNTs funcionan como electrodos y la capa polimérica entre ellos como dieléctrico [4,37,85,172]. De esta manera, el comportamiento presentado, tanto por $|Z|_0$ como θ_0 , indica una transición de una respuesta resistiva dominante que enmascara la componente capacitiva hacia a un aumento en la contribución de la permitividad/capacitancia para frecuencias superiores a 1 kHz. Los valores de mejor ajuste de R y C presentados en la Fig. 2.19 también sugieren una contribución de la resistencia considerablemente mayor ($\sim 10^5$) sobre capacitancia ($\sim 10^{-12}$) sobre la impedancia total del sistema. Lo anterior está asociado a las propiedades dieléctricas del material y al fenómeno de polarización interfacial que se presenta en este tipo de nanocompuestos [37].

Para los nanocompuestos a 5 % p/p se observa una respuesta muy similar a los nanocompuestos con 4 % (ver Fig 2.19b), aunque la transición donde la contribución de la capacitancia se hace más relevante (frecuencia crítica, f_c) se desplaza hacia frecuencias más altas (superiores a 10 kHz). Un mayor contenido de MWCNTs en los nanocompuestos significa que existe una red conductora más densa y empaquetada. Si se tiene en cuenta que la formación de micro-capacitores ocurre solamente en pares de CNTs cercanos, pero sin contacto entre sí. Entonces, se espera una menor cantidad de micro-capacitores en los nanocompuestos con 5 % p/p, produciendo así que los efectos de polarización significativos sucedan a frecuencias más altas [85]. En este sentido, en materiales microscópicamente heterogéneos como los nanocompuestos MWCNT/PP, existe una acumulación de cargas polarizadas en la región interfacial relleno/matriz. Esto se debe a la gran diferencia de conductividades y permitividades entre la matriz y los rellenos conductores [172,173]. Este fenómeno de polarización interfacial se explica mediante el mecanismo de Maxwell-Wagner-Sillars [37,79]. A medida que aumenta la frecuencia, existe una mayor acumulación de cargas, lo que aumenta la energía en los portadores de carga y facilita su paso a través de la interfaz MWCNT/PP, lo que a su vez aumenta la conductividad eléctrica efectiva del nanocompuesto [79]. Por lo tanto, el comportamiento observado indica que la acumulación de las cargas en la interfase polímero/nanoestructura aumenta de forma no lineal con el aumento de la frecuencia, como se ha observado para otros sistemas materiales similares [37,172–174]. Sin embargo, la polarización interfacial de los materiales está influenciada por factores tales como las relaciones estructura/propiedad de los rellenos y la polarizabilidad del polímero. En este sentido, se ha observado que polímeros no polares como el PP no propician una alta polarización interfacial, debido a su baja constante dieléctrica (2.2 a 1 MHz) [156]. Esto explica la baja contribución de la

componente permitiva/capacitiva en $|Z|_0$ y θ_0 para frecuencias por debajo del orden de 10^3 Hz. De acuerdo con los resultados discutidos aquí, las frecuencias de 10 kHz y 100 kHz fueron seleccionadas para la caracterización de la respuesta de piezoimpedancia.

Para poder analizar también el comportamiento ante AC de los nanocompuestos con menor contenido de MWCNTs y ampliar el intervalo de frecuencias aplicadas, se realizó un estudio de espectroscopía de impedancia dieléctrica (BDS) a temperatura ambiente (~ 25 °C), según se describe en la sección 2.2.6. En la Fig. 2.20 se presentan las curvas representativas de la respuesta en frecuencia del módulo de impedancia ($|Z|$, Fig. 2.20a) y el ángulo de fase (θ , Fig. 2.20b) de los especímenes de PP y MWCNT/PP al 3, 4 y 5 % p/p, ensayados a 25 °C. En el apéndice A se presentan las curvas análogas a estos resultados, representadas en términos de la conductividad real (σ') y la conductividad imaginaria (σ'').

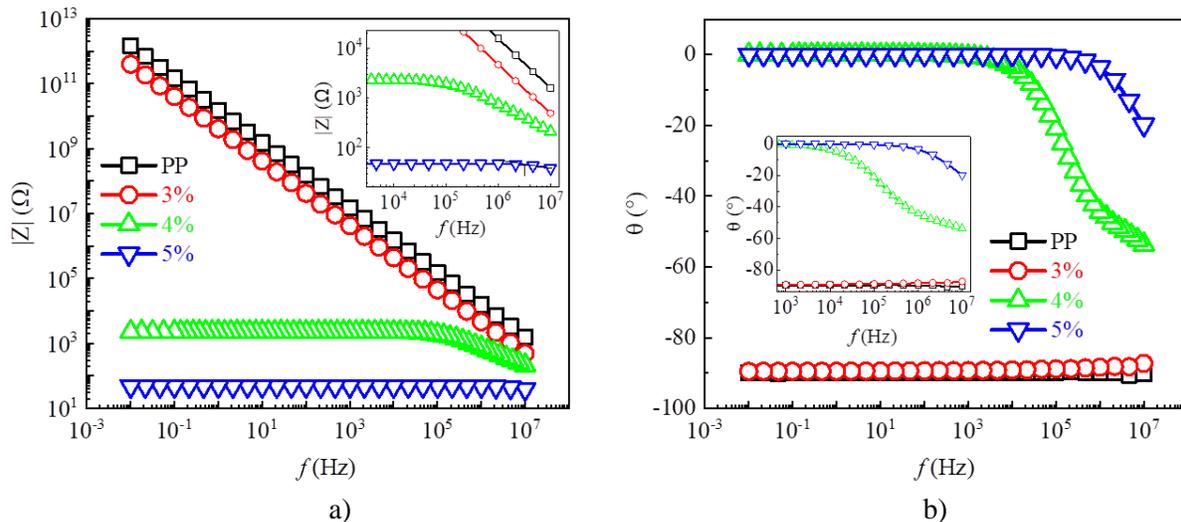


Fig. 2.20 Espectro de la impedancia dieléctrica de los nanocompuestos MWCNT/PP y PP a 25 °C. a) Módulo de impedancia ($|Z|$), b) ángulo de fase (θ).

En la Fig. 2.20a se observa que para el polímero sólo (PP) el valor de $|Z|$ disminuye de manera lineal con el aumento de la frecuencia en todo el intervalo de frecuencias. Por su parte, el ángulo de fase (Fig. 2.20b) presentó valores constantes cercanos a -90° en todo el intervalo. Este comportamiento es típico de los materiales dieléctricos, en los cuales sus propiedades dependen de fenómenos de polarización (acumulación de cargas eléctricas) en todo el espectro. Esto provoca que la impedancia disminuya con el aumento de la frecuencia, y que el ángulo de fase sea constante en valores cercanos a -90° ($\sim -89^\circ$), que indican la fuerte contribución de la permitividad del material [86,88]. Como se puede observar en ambas figuras, el comportamiento de los nanocompuestos con 3 % p/p es muy similar al del PP sólo, con valores linealmente decrecientes

$|Z|$ con el aumento de f en todo el espectro, y valores de constantes de θ cercanos a -90° . Este comportamiento indica que los compuestos MWCNT/PP al 3 % aún no han presentado la percolación eléctrica, por lo que sus propiedades eléctricas son dependientes de la frecuencia y son dominadas por las propiedades del polímero [175]. El comportamiento de los nanocompuestos al 4 % es marcadamente diferente al del polímero sólo y al de 3 % p/p, lo que sugiere que el umbral de percolación se encuentra entre 3 y 4 % p/p. Para los nanocompuestos con 4 % p/p, $|Z|$ demostró no ser influenciado por f , manteniéndose en valores relativamente constantes (cambios < 0.5 %) en el orden de $10^3 \Omega$ hasta frecuencias en el orden de 10^4 Hz. A partir de esas frecuencias $|Z|$ muestra una dependencia no lineal con f , disminuyendo hasta un orden de magnitud, como se presenta en la Fig. 2.19a. Por su parte, θ se mantiene constante en valores negativos cercanos a 0° hasta frecuencias entre 10^3 y 10^4 Hz. A frecuencias superiores, θ aumentó de manera no lineal hacia valores cada vez más negativos. En los nanocompuestos con 5 % se observó un comportamiento similar, sin embargo, el comportamiento independiente de la frecuencia se prolongó hacia valores de f superiores. El comportamiento independiente de f está asociado a la dominancia de la componente resistiva de la impedancia, es decir, con comportamiento similar al comportamiento en corriente directa [85,176]. Aunque aún existen fenómenos de polarización, estos son enmascarados por el proceso de conducción [47]. El comportamiento mostrado a altas frecuencias indica la aparición de fenómenos de polarización interfacial, atribuidos a las diferencias entre las conductividades y la permitividades entre el polímero y los nanotubos [79,85,172]. La frecuencia a la que ocurre la dicha transición entre los dos comportamientos se identificó como la frecuencia crítica (f_c). En la Tabla 2.1 se presenta un resumen de los valores de f_c determinados para $|Z|$, según se explica en la sección 2.2.6.

Tabla 2.1 Valores de f_c determinados para $|Z|$ para los nanocompuestos con 4 y 5 %.

Contenido de MWCNTs (% p/p)	f_c (kHz)
4 %	137.2 (± 5.6)
5 %	4.6 (± 0.2) $\times 10^3$

Por su parte, en el caso de θ , valores de $\theta = 0$ (fase cero) indican que la corriente y el voltaje se encuentran en fase (comportamiento puramente resistivo). Los ángulos de fase negativos ($\theta < 0$) indican que la corriente adelanta al voltaje, almacenando cargas como un capacitor [156]. De acuerdo con lo anterior, los nanocompuestos con 4 y 5 % presentaron un comportamiento resistivo-capacitivo (RC). En los nanocompuestos las nanoestructuras de relleno forman caminos

percolativos en los que pueden estar en contacto, propiciando la conducción eléctrica, concomitante con su respectiva resistencia de contacto. Igualmente, las nanoestructuras o sus aglomerados pueden encontrarse muy cercanas entre sí, lo que propicia el tunelamiento eléctrico entre ellas y la formación de micro-capacitores compuestos por dos partículas/aglomerados conductores, separadas por una capa dieléctrica (polímero) [4,37,85,172]. Partiendo de lo anterior, los nanocompuestos se comportan como redes *RC* tridimensionales, en las que se espera una contribución adicional dependiente de la frecuencia, la permitividad relativa y la capacidad de polarización, debido al flujo limitado de la corriente en las regiones conductoras [88]. La mayor concentración de MWCNTs en los nanocompuestos con 5 % propicia una mayor saturación de la red percolativa y la formación de un mayor número de caminos conductores redundantes, por lo que $|Z|$ es hasta dos órdenes de magnitud menor que para los nanocompuestos con 4 % p/p. De la misma manera, mayor número de MWCNTs podría propiciar la formación de un mayor número de micro-capacitores o un mayor número de nanotubos en contacto. Sin embargo, el hecho que los nanocompuestos con 5 % p/p presenten un comportamiento con dominancia resistiva hasta frecuencias dos órdenes de magnitud mayores que los nanocompuestos al 4 %, como se presenta en Tabla 2.1, indica que en este caso se favorece más el contacto entre nanotubos que la formación de micro-capacitores.

Ante AC, igualmente se caracterizó la respuesta eléctrica de los nanocompuestos instrumentados con la configuración dieléctrica, según se indicó en la sección 2.2.8. En la Fig. 2.21 se presenta la respuesta en frecuencia de los nanocompuestos con 4 % p/p (Fig. 2.21a) y con 5 % p/p (Fig. 2.21b) instrumentados con la configuración dieléctrica. La frecuencia más baja a la que fue posible medir la impedancia del sistema con esta configuración fue de 1 kHz. Para ambas concentraciones, el módulo de impedancia (sin aplicar carga, $|Z|_0$) disminuye logarítmicamente con el aumento logarítmico de f . Esta tendencia indica una importante contribución de la reactancia sobre la impedancia total, y una baja contribución de la resistencia, en todo el intervalo de frecuencias. En la configuración dieléctrica, dado que no hay contacto directo entre los electrodos conductores y el nanocompuesto, es de esperar que la contribución resistiva sea mínima. Por el contrario, la contribución de la permitividad/capacitancia aumenta considerablemente debido a la formación de sistemas de capacitores interfaciales entre los electrodos metálicos, la película dieléctrica y el nanocompuesto [157].

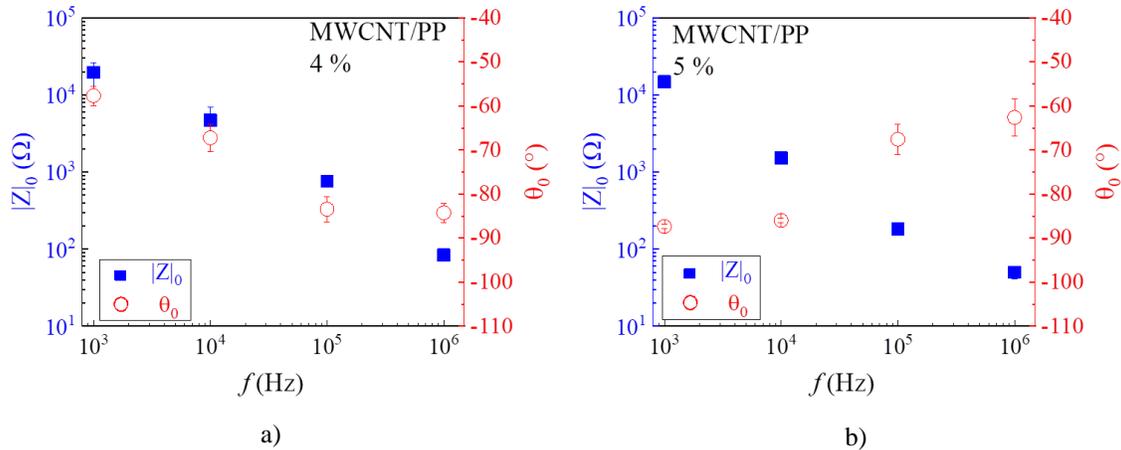


Fig. 2.21 Respuesta en frecuencia de los nanocompuestos MWCNT/PP con la configuración dieléctrica. a) 4 % p/p, b) 5% p/p.

Al respecto, los valores de θ a 1 kHz indican un dominante comportamiento capacitivo, ya que exhibe valores de $\sim -60^\circ$ para los nanocompuestos al 4 % p/p y de $\sim -90^\circ$ para los nanocompuestos al 5 % p/p. Estos resultados confirman que la configuración dieléctrica mejora la contribución de la permitividad sobre la impedancia total del sistema. Para los nanocompuestos con 4 %, θ disminuye con el aumento de f y se estabiliza a 100 kHz. Sin embargo, para 5 %, θ decrece hacia valores menos negativos con el aumento de f . Diez réplicas de este experimento confirmaron esta respuesta inesperada. Tal comportamiento podría atribuirse a una inductancia parásita causada por la configuración experimental, que se vuelve más importante con el aumento de la frecuencia.

2.3.5 Respuesta electromecánica ante corriente directa

Las curvas representativas de la respuesta piezorresistiva (DC) de las películas MWCNT/PP al 4 % p/p para las configuraciones D_1 , D_2 y D_z se presentan en la Fig. 2.22, junto con la respuesta mecánica σ - ε . Independientemente de la dirección (configuración de electrodos), la respuesta piezorresistiva tiene una zona inicial que es aproximadamente lineal y se vuelve no lineal para deformaciones de alrededor del 1 %. El límite elástico de este material es de alrededor de $\varepsilon = 1.15$ % (considerando un corrimiento en ε de 0.1 %); por lo tanto, para valores de ε mayores, las deformaciones plásticas pueden influir en la no linealidad de la respuesta piezorresistiva. Para deformaciones pequeñas ($0 \leq \varepsilon \leq 1$ %) se observa un aumento lineal de la resistencia eléctrica con la deformación, lo que suele estar asociado a la respuesta elástica del material. Para la dirección D_1 , Fig. 2.22a, los cambios fraccionales de la resistencia eléctrica ($\Delta R/R_0$) alcanzan hasta ~ 60 % para deformaciones cercanas al 4.5 %, antes de la falla. Para D_2 , Fig. 2.22b, los valores máximos de $\Delta R/R_0$ están cerca del 40 %, mientras que para D_z (Fig. 2.22c), los valores máximos rondan el

50 %. Aunque esos valores altos representan una alta sensibilidad, a tales niveles de deformación se espera que una fracción de $\Delta R/R_0$ sea irreversible y, por lo tanto, es posible que no sea una contribución total de la piezorresistividad. La Fig. 2.22d muestra una comparación entre las respuestas piezorresistivas en las tres configuraciones investigadas. Como se observa en esta figura, la forma de la respuesta es similar, con D_2 mostrando una sensibilidad (pendiente) ligeramente menor a las otras dos configuraciones.

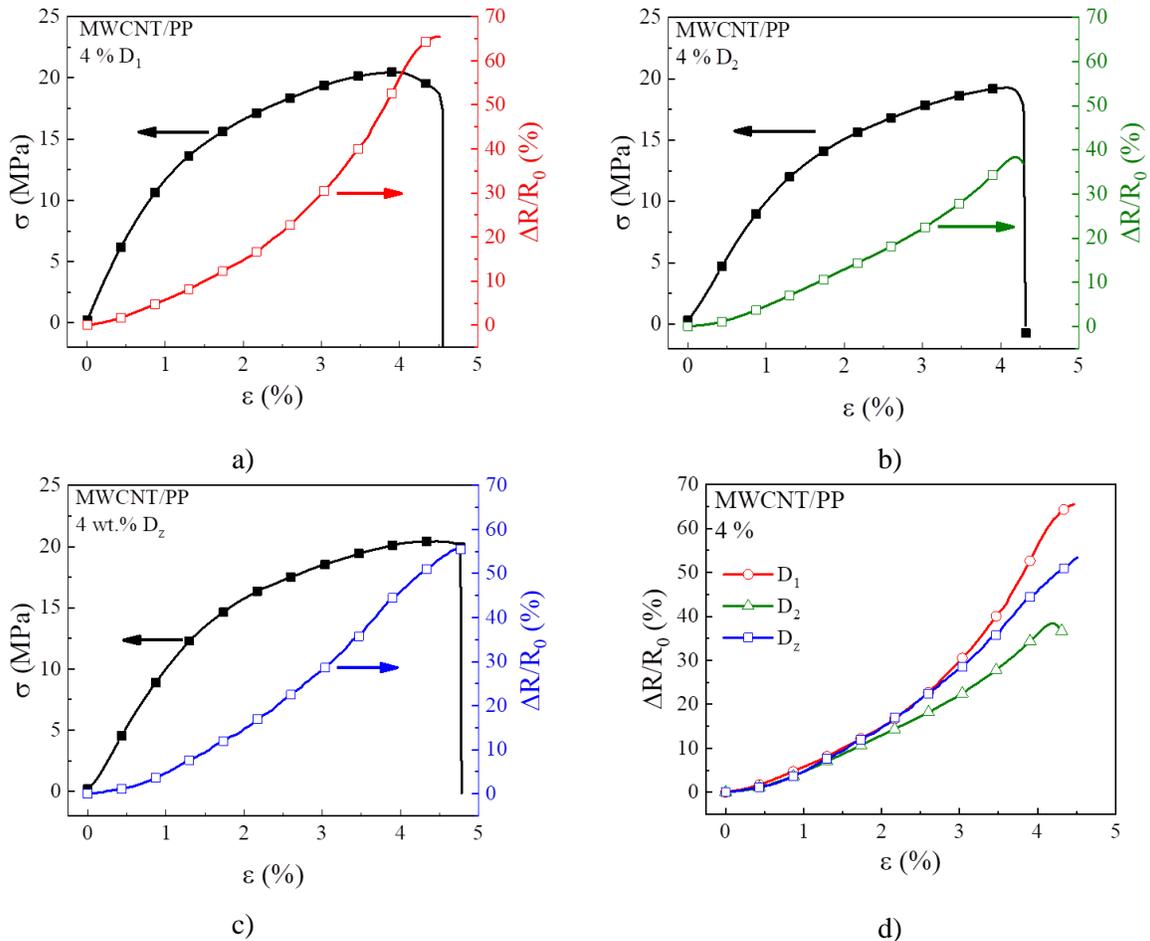


Fig. 2.22 Respuesta piezorresistiva de los nanocompuestos con 4 % p/p.
a) D_1 , b) D_2 , c) D_z , d) comparación entre las tres configuraciones.

En la Fig. 2.23 se presentan las curvas representativas de la respuesta piezorresistiva de películas MWCNT/PP con 5 % p/p en las configuraciones. Como se observa, la respuesta piezorresistiva de los nanocompuestos con esta concentración de CNTs presenta un comportamiento similar a los nanocompuestos con 4 % p/p, por lo que dicho comportamiento es atribuido a los mismos mecanismos mencionados para los nanocompuestos con 4 %. Sin embargo, en comparación con los nanocompuestos al 4 %, los de 5 % p/p mostraron menor sensibilidad piezorresistiva. La

respuesta piezorresistiva se atribuye a cambios en la morfología de la red de CNTs, y el espaciado y contacto entre ellos cuando el nanocompuesto sufre deformación. Con la aplicación de carga/deformación mecánica a tensión, la distancia entre los CNTs aumenta y el número de contactos entre los CNTs disminuye, lo que permite cambios en las resistencias de contacto y el tunelamiento [4,27,40,97]. Dichos eventos provocan un aumento en la resistencia eléctrica debido al cambio en la continuidad de la red percolativa de CNTs. Posteriormente, para $1\% \leq \varepsilon \leq 3\%$, se observa un comportamiento no lineal de $\Delta R/R_0$.

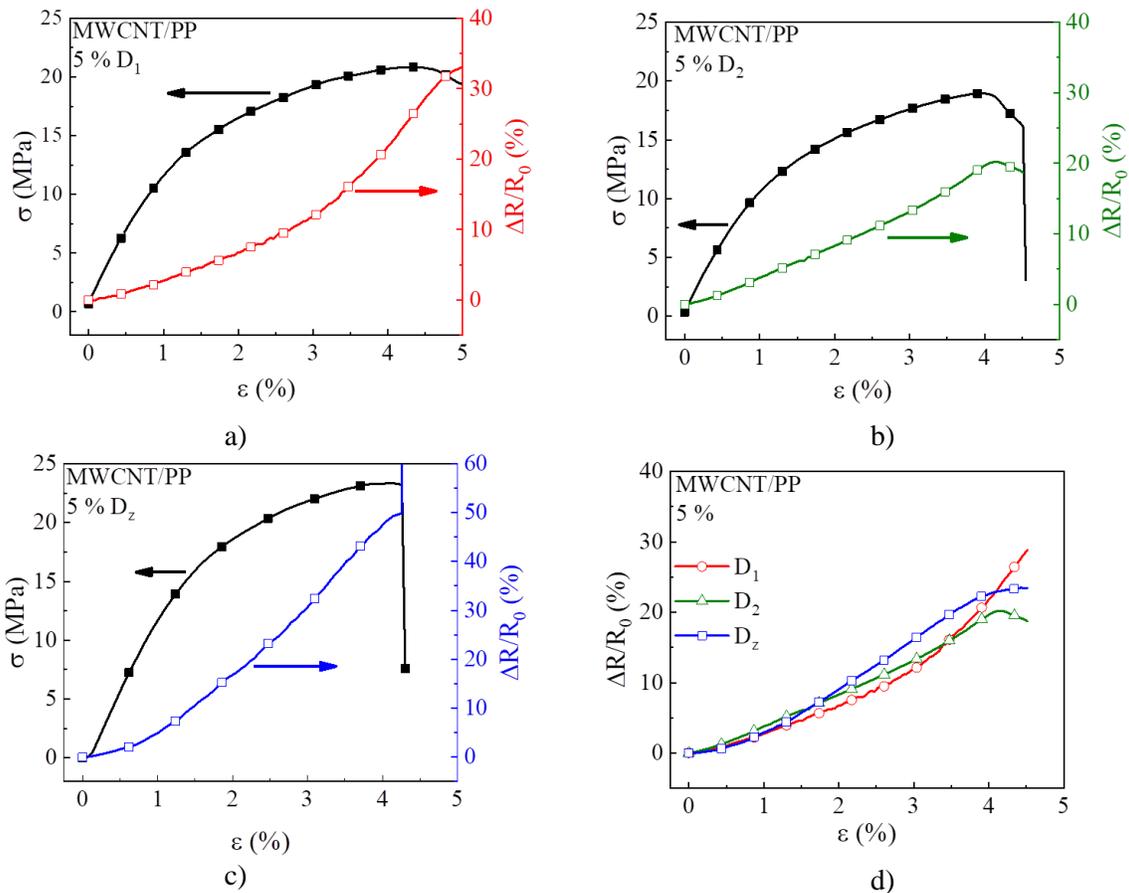


Fig. 2.23 Respuesta piezorresistiva de los nanocompuestos con 5 % p/p. a) D_1 , b) D_2 , c) D_3 , d) comparación entre las tres configuraciones.

Este comportamiento aún se ve afectado por los mecanismos piezorresistivos descritos anteriormente, principalmente por el efecto túnel, que presenta una respuesta exponencial [27,106], pero también puede estar influenciado por deformaciones plásticas (irreversibles) del material. Para $\varepsilon > 3\%$, es probable que ocurrieran eventos mecánicos irreversibles (como deformación plástica, daño micro-estructural y fluencia [40,177]), por lo que se espera que el cambio en la resistencia eléctrica experimentado por el material tenga un componente irreversible principal, véase por

ejemplo [166,178,179]. Nótese que solo la respuesta elástica del material (deformación reversible) debe considerarse como una respuesta piezorresistiva pura; para deformaciones en la región plástica (irreversibles), la respuesta electromecánica puede verse afectada por cambios y daños micro-estructurales importantes [166].

Para un análisis más detallado de las sensibilidades, en la Fig. 2.24 se presenta un resumen (promedio y una desviación estándar) de la sensibilidad piezorresistiva (factores de galga) determinados a mediante la Ec. (2.5), calculados a partir de las curvas $\Delta R/R_0$ vs ε para los nanocompuestos con 4 y 5 % p/p, en las tres configuraciones/direcciones. Dichos factores se determinaron para dos diferentes regiones de deformación, $0 \leq \varepsilon \leq 0.8 \%$ y $1 \% \leq \varepsilon \leq 3 \%$, para las que se definieron los factores k_1 y k_2 respectivamente.

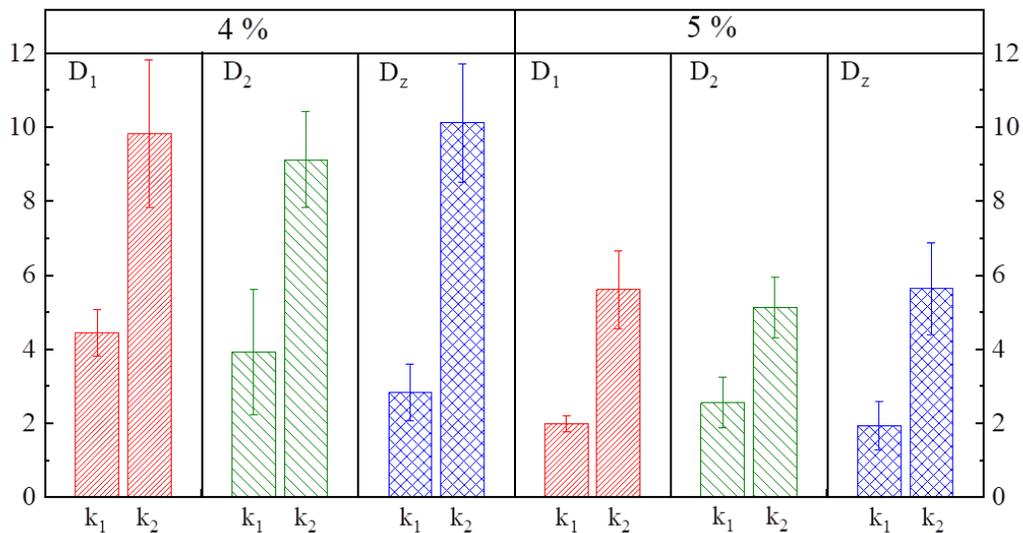


Fig. 2.24 Sensibilidad piezorresistiva de los nanocompuestos con 4 % y 5 % p/p en las tres configuraciones.

Como se observa en la figura, independientemente de la configuración, k_2 es significativamente mayor que k_1 . Esto se debe a que k_2 se calculó para los niveles de deformación posteriores a la fluencia del material ($1 \% \leq \varepsilon \leq 3 \%$), por lo que se incurre en cierta plasticidad. La deformación inelástica causa un aumento considerable en la distancia CNT-CNT dentro del material compuesto, lo que produce mayores valores de $\Delta R/R_0$ que los experimentados en el régimen elástico [33,40]. De igual manera, se observa que los nanocompuestos al 4% presentan sensibilidades más altas que los de 5 %. Esto se debe a que para los compuestos con mayor contenido de MWCNTs, estos forman una red conductiva más densamente empaquetada, con una mayor cantidad de caminos conductores redundantes. Entonces, a altas concentraciones la interrupción o el cambio de un

camino conductor provoca solamente un pequeño efecto en la R efectiva del nanocompuesto, véase por ejemplo [40,180].

Con respecto a la anisotropía y la posición de los electrodos (dirección de la circulación de la corriente eléctrica), solo se observan pequeños efectos de direccionalidad en la Fig. 2.24. Para los nanocompuestos al 4 % en el régimen de baja deformación (k_I), los especímenes con electrodos colocados en la dirección de extrusión (D_I) son (en promedio) los más sensibles, pero las diferencias con D_2 y D_z son pequeñas, dentro de la dispersión experimental. En los nanocompuestos con matrices termoplásticas, los MWCNTs tienden a alojarse en las regiones amorfas del polímero, actuando como agentes de nucleación y formando cristalitas en las cadenas macromoleculares al empaquetarse alrededor de los CNTs [168,169,181]. Por lo tanto, tras la aplicación de la carga, las cadenas poliméricas de PP se deslizan en la dirección de aplicación de la carga/deformación y tienden a arrastrar los CNTs entre ellas [33]. Para D_2 , los CNTs se alinean preferentemente en la dirección perpendicular a la dirección de aplicación de carga/deformación. Por lo tanto, durante la carga/deformación, se espera que los CNTs tiendan a girar y alinearse a lo largo de la dirección de la aplicación de la carga [33,182]. Esto desencadena una reconfiguración en la red de CNTs, así como la destrucción/formación de nuevos caminos conductores. Dicha reconfiguración de la red percolativa (provocada por la rotación de los CNTs) resulta especialmente importante, puesto que la corriente circula perpendicularmente a la dirección en la de la extrusión, como el caso de D_2 . Note que, puesto que la piezorresistividad se basa en los cambios de conductividad eléctrica, y no en el valor de la conductividad en sí, la dirección transversal puede ser tan sensible como la de la extrusión, como observa en la Fig. 2.24. Incluso, Nanni *et al.* [33] observaron que la respuesta piezorresistiva de nanocompuestos con MWCNTs alineados y polietileno tereftalato puede ser ligeramente más sensible en la dirección transversal a la alineación de los CNTs (similar a D_2). Teniendo en consideración que la corriente eléctrica fluye principalmente dentro de los CNTs, cuando estos se alinean transversalmente al flujo de corriente, la distancia recorrida por los electrones entre los CNTs aumenta la contribución del efecto túnel y, por lo tanto, la sensibilidad piezorresistiva. Por su parte, los especímenes en D_z tienen electrodos colocados a través del espesor, pero la carga se aplica en la dirección de extrusión. Puesto que la dirección del espesor es de solo $\sim 200 \mu\text{m}$, se espera una influencia significativa del efecto Poisson. La relación de Poisson de los compuestos MWCNT/PP se midió utilizando la técnica de DIC, resultando ser de 0.42 ± 0.03 . Esta contracción en la dirección del espesor puede promover aún más la formación de puentes

entre los MWCNTs en esa dirección, formando nuevos caminos conductores y, por lo tanto, disminuyendo la R [183]. Este efecto compite con la separación CNT-CNT en el plano del espécimen causada por la aplicación de la carga. Para bajos niveles de deformación, dichos fenómenos competitivos producen efectos contrarios que pueden explicar la menor sensibilidad en D_z . Sin embargo, para niveles de deformación en la región plástica, la alta movilidad de las cadenas del polímero que giran y arrastran los CNTs a lo largo de la dirección de la aplicación de la carga, eclipsa el efecto de la contracción transversal. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de CNTs, los efectos direccionales se vuelven menos importantes y la respuesta está dominada por la alta densidad de elementos conductores interconectados.

Debido a la alta sensibilidad piezorresistiva de los nanocompuestos al 4 % p/p en D_I , estos fueron seleccionados para investigar la respuesta piezorresistiva ante cargas cíclicas. En la Fig. 2.25 se presenta la respuesta piezorresistiva cíclica de los nanocompuestos MWCNT/PP al 4 % p/p en D_I , durante $n = 200$ ciclos hasta una deformación máxima de $\varepsilon = 0.8$ % (por debajo de cedencia). La deformación cíclica aplicada (ε , determinada a partir del desplazamiento del cabezal de la máquina de pruebas universales) y el esfuerzo a tensión (σ) se muestran en la Fig. 2.25a. Igualmente, se incluyen la respuesta cíclica de $\Delta R/R_0$ en función del tiempo transcurrido (t), junto con las evoluciones en el tiempo de ε (Fig. 2.25b) y σ (Fig. 2.25c). En la Fig. 2.25d se presenta un resumen de los parámetros histeréticos descritos en la sección 2.2.7. En la Fig. 2.25a, se observa que la curva del primer ciclo es significativamente diferente del resto, mostrando una caída de σ desde 5 MPa al inicio del primer ciclo hasta 3 MPa al final de este. Esta relajación inicial de esfuerzos continúa en menor medida hasta el ciclo 40, donde $\sigma = 0$ para $\varepsilon = 0$. A partir del ciclo 41, la pre-tensión inicial se ha relajado y la respuesta mecánica se vuelve reproducible entre ciclos hasta el final de la prueba (como se observa en el inserto de la Fig. 2.25a para los ciclos 150-200). La relajación inicial, del ciclo 1 al 40, se atribuye a la precarga ejercida en la probeta al ser sujeta con las mordazas de la máquina de pruebas previo a aplicar la carga cíclica. La precarga puede causar varios efectos, como la reorganización y el desenredamiento de las cadenas del polímero [184,185], así como otros fenómenos dependientes del tiempo que se inducen con los ciclos continuos de carga y descarga [186]. En las Figs. 2.25b y 2.25c, se observa que $\Delta R/R_0$ aumenta con la elongación de la muestra (etapa de carga) y luego disminuye con la retracción (etapa de descarga). En el primer ciclo se observa una caída del valor de $\Delta R/R_0$ con respecto a su valor al inicio de ciclo. Este efecto disminuye rápidamente con el aumento de los ciclos y tiende a desaparecer alrededor del ciclo 40,

concomitantemente con el final de la relajación del esfuerzo de pre-carga observado en la Fig. 2.25a. De manera similar a la histéresis mecánica, la histéresis eléctrica se atribuye al efecto de la precarga de tensión, que puede causar interrupciones en las interacciones en la interfase polímero/CNT [187], ruptura de los aglomerados de CNTs [188] y reordenamiento de los caminos conductores, dando lugar a una disminución de R .

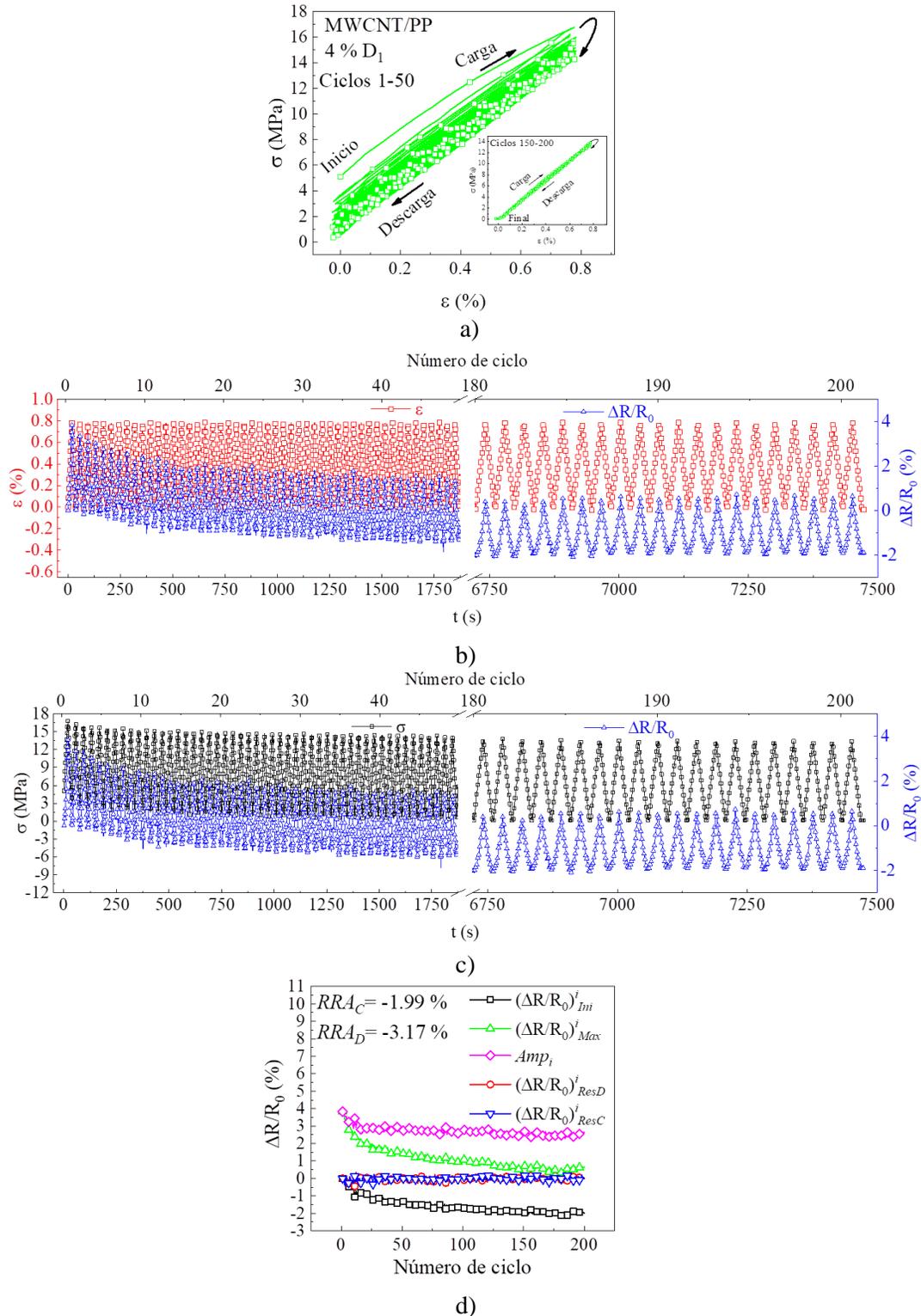


Fig. 2.25 Respuesta piezorresistiva cíclica los nanocompuestos MWCNT/PP al 4 % p/p. a) Respuesta mecánica, b) respuesta en el tiempo de ϵ y $\Delta R/R_0$, c) respuesta en el tiempo de σ y $\Delta R/R_0$, d) parámetros histeréticos.

Al igual que en los ciclos iniciales, al final de cada ciclo de carga-descarga, al descargar, se observa una ligera tendencia en $\Delta R/R_0$ de retornar a valores inferiores a los medidos al inicio del ciclo. Esto

produce una pequeña resistencia residual negativa, $(\Delta R/R_0)^{i_{ResD}}$, véase la Fig. 2.25d. Una situación similar ocurre con el valor máximo de $\Delta R/R_0$ alcanzado en cada ciclo (ver la representación de $(\Delta R/R_0)^{i_{Max}}$ en la Fig. 2.8), lo que genera una resistencia residual negativa después de la carga $(\Delta R/R_0)^{i_{ResC}}$, como se observa en la Fig. 2.25d. Al respecto, en la literatura se ha reportado que el número de contactos entre los CNTs disminuye con la carga, puesto que los CNTs se reorganizan a lo largo de la dirección en la que esta se aplica [97]. Durante la descarga se forman nuevos caminos conductores, especialmente a lo largo de la dirección de la carga, lo que produce una red conductora más densa y, por lo tanto, una disminución de la R efectiva del material [97]. Estos efectos histeréticos se resumen en la Fig. 2.25d, graficando de los parámetros representados en la Fig. 2.8 y definidos en las Ecs. (2.6) y (2.7). Las resistencias residuales para cada ciclo presentaron valores máximos de $(\Delta R/R_0)^{i_{ResD}} = -0.15 (\pm 0.05) \%$, y $(\Delta R/R_0)^{i_{ResC}} = -0.29 (\pm 0.13) \%$, con resistencia residual acumulada de $RRA_C = -1.99 \%$ y $RRA_D = -3.17 \%$. Sin embargo, la amplitud de $\Delta R/R_0$ (Amp_i , ver Fig. 2.8) en cada ciclo permanece sin cambios (o con cambios muy pequeños). Después de los 40 ciclos iniciales, una vez que desaparecen los efectos de la precarga, la amplitud de $\Delta R/R_0$ después de la etapa de carga en cada ciclo (Amp_i), presenta valores bastante constantes de $2.70 (\pm 0.24) \%$. Estos resultados indican que el valor de $\Delta R/R_0$ simplemente se desplaza hacia valores negativos con la relajación del esfuerzo, posteriormente la respuesta piezorresistiva de MWCNT/PP muestra una alta reproducibilidad ante las cargas cíclicas.

Con el fin de comprender mejor el comportamiento histerético, en la Fig. 2.26 se presentan los campos de deformación (medidos por DIC) de los nanocompuestos sometidos a cargas cíclicas, para ciclos seleccionados (1° , 5° , 196° y 200°). En las imágenes de DIC de la Fig. 2.26, las imágenes en la posición superior se tomaron en el momento que $\varepsilon = 0.8 \%$ (medida mediante el desplazamiento del cabezal), mientras que las imágenes inferiores se tomaron cuando $\varepsilon = 0$ (según la posición del cabezal). Desde el 5° ciclo se observa la presencia de pequeños gradientes de deformación localizados. Estos gradientes de deformación están relacionados con el estado de dispersión de los CNTs [89,189,190], pues representan zonas con pequeñas heterogeneidades localizadas. Como se observa, los gradientes son considerablemente mayores en las zonas adyacentes a los electrodos. En el 5° ciclo, al descargar, los gradientes localizados alcanzan valores de $\varepsilon \sim 0.6 \%$, y estos se vuelven más pronunciados a medida que aumenta el número de ciclos. Lo anterior sugiere que, para números elevado de ciclos (196-200), el material experimenta pequeñas deformaciones plásticas (irreversible) localizadas. Esto indica que la deformación irreversible

localizada fue inducida por la respuesta viscoelástica/plástica del polímero [97,191]. Los gradientes de deformación alrededor de los electrodos indican la presencia concentración de esfuerzo sobre el espécimen, provocada por el efecto de rigidización causado por la pintura conductora y el alambre que componen cada electrodo. Al respecto, se sabe que las regiones alrededor de los concentradores de esfuerzos se caracterizan por la presencia de gradientes de deformación plástica [192,193].

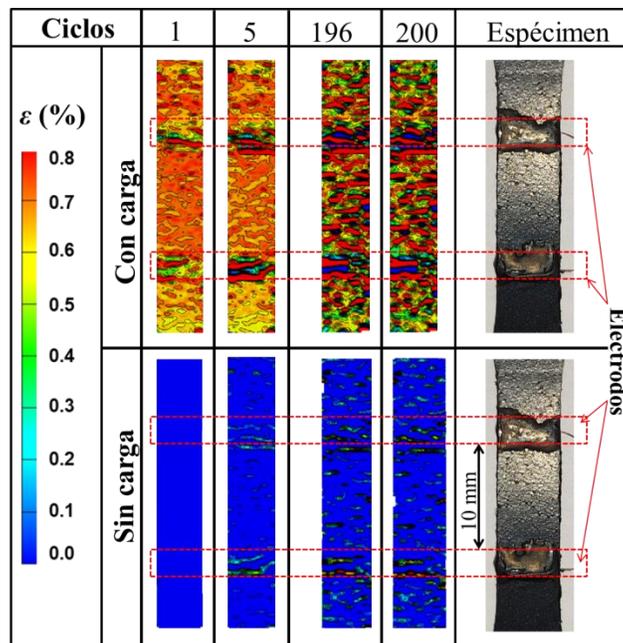


Fig. 2.26 Campos de deformación de los nanocompuestos MWCNT/PP al 4 % p/p sometidos a cargas cíclicas, determinados mediante DIC en los ciclos 1, 5, 196 y 200.

La histéresis mecánica ha sido descrita por Lesser [194] como la deformación permanente que exhibe el polímero al experimentar cierta fluencia/relajación debido al movimiento irreversible de sus cadenas poliméricas, y en este caso por la aglomeración de nanotubos. En cuanto a la relación con la respuesta eléctrica, a nivel molecular, la histéresis mecánica tiene influencia sobre la histéresis eléctrica [195]. Sin embargo, incluso para materiales con histéresis mecánica muy baja, aún puede presentarse una histéresis eléctrica significativa [179]. Para compuestos MWCNT/PP, Zhao *et al.* [97] observaron que durante los ciclos de carga-descarga, la red conductora de CNTs es afectada por la histéresis mecánica, atribuyendo dicha histéresis electromecánica al comportamiento viscoelástico del material en un nivel molecular.

2.3.6 Respuesta electromecánica ante corriente alterna con las configuraciones resistiva y dieléctrica

En cuanto a la respuesta electromecánica de los nanocompuestos en AC, en la Fig. 2.27 se presentan las curvas representativas de la respuesta de piezoimpedancia ($\Delta|Z|/|Z|_0$ y $\Delta\theta/\theta_0$ en función de ε) de los nanocompuestos MWCNT/PP a $f= 10$ kHz (Figs. 2.27a y 2.26b) y $f= 100$ kHz (Figs. 2.27c y 2.27d). Para todos los casos, $|Z|$ aumenta con el aumento de ε , mientras que θ aumenta hacia valores más negativos. Dado que θ_0 siempre fue negativo pero cercano a cero, el aumento de θ genera cambios fraccionarios positivos. Por lo que, tanto $\Delta|Z|/|Z|_0$ como $\Delta\theta/\theta_0$ aumentan con la deformación. A 10 kHz (Figs. 2.27a y 2.27b), $\Delta|Z|/|Z|_0$ para ambas concentraciones de MWCNTs muestra un comportamiento no lineal, con valores máximos de $\Delta|Z|/|Z|_0 \sim 55\%$ en $\varepsilon= 4\%$. En ese mismo nivel de deformación, $\Delta\theta/\theta_0$ alcanzó valores de $\sim 60\%$ para los nanocompuestos al 4%, mientras que para los nanocompuestos al 5% $\Delta\theta/\theta_0$ alcanzó valores de $\sim 30\%$. Al respecto, en los nanocompuestos MWCNT/PP, la contribución de R y C sobre la impedancia total está fuertemente influenciada por el espaciamiento entre los elementos conductores (CNTs) dentro del polímero [4,27,37]. En este sentido, es importante señalar que no se intentó calcular los factores de sensibilidad ("factores de galga") a partir de los componentes R y C extraídos del modelo del circuito presentado en la Fig.2.6. Esto se hizo deliberadamente para utilizar solo las mediciones realizadas ($|Z|$ y θ) para la cuantificación de la sensibilidad de piezoimpedancia. Cuando los nanocompuestos se someten a tensión axial, se espera que el aumento de la distancia entre los CNTs provoque un aumento del valor efectivo de la resistencia eléctrica. Por otro lado, la capacitancia efectiva puede disminuir [36,44] o aumentar con la deformación, según el movimiento relativo y el espacio entre los rellenos conductores. Una disminución en la capacitancia con el aumento del espacio entre CNTs se puede racionalizar mediante un modelo típico de capacitor de placas paralelas. En tal modelo, la capacitancia es inversamente proporcional a la distancia transversal entre los elementos conductores, y directamente proporcional al área de superposición entre las placas, considerando el problema como movimiento unidimensional simple [156]. Por lo tanto, bajo el supuesto de movimientos en una sola dirección, la respuesta de la piezoimpedancia medida (aumento de $|Z|$ y θ con aumento de la deformación) indica que C disminuye con la deformación aplicada, y que la contribución de la componente resistiva domina fuertemente sobre la capacitiva. Otros factores, como los movimientos bidimensionales y las rotaciones, pueden causar que C aumente con la deformación, como se analizará más adelante.

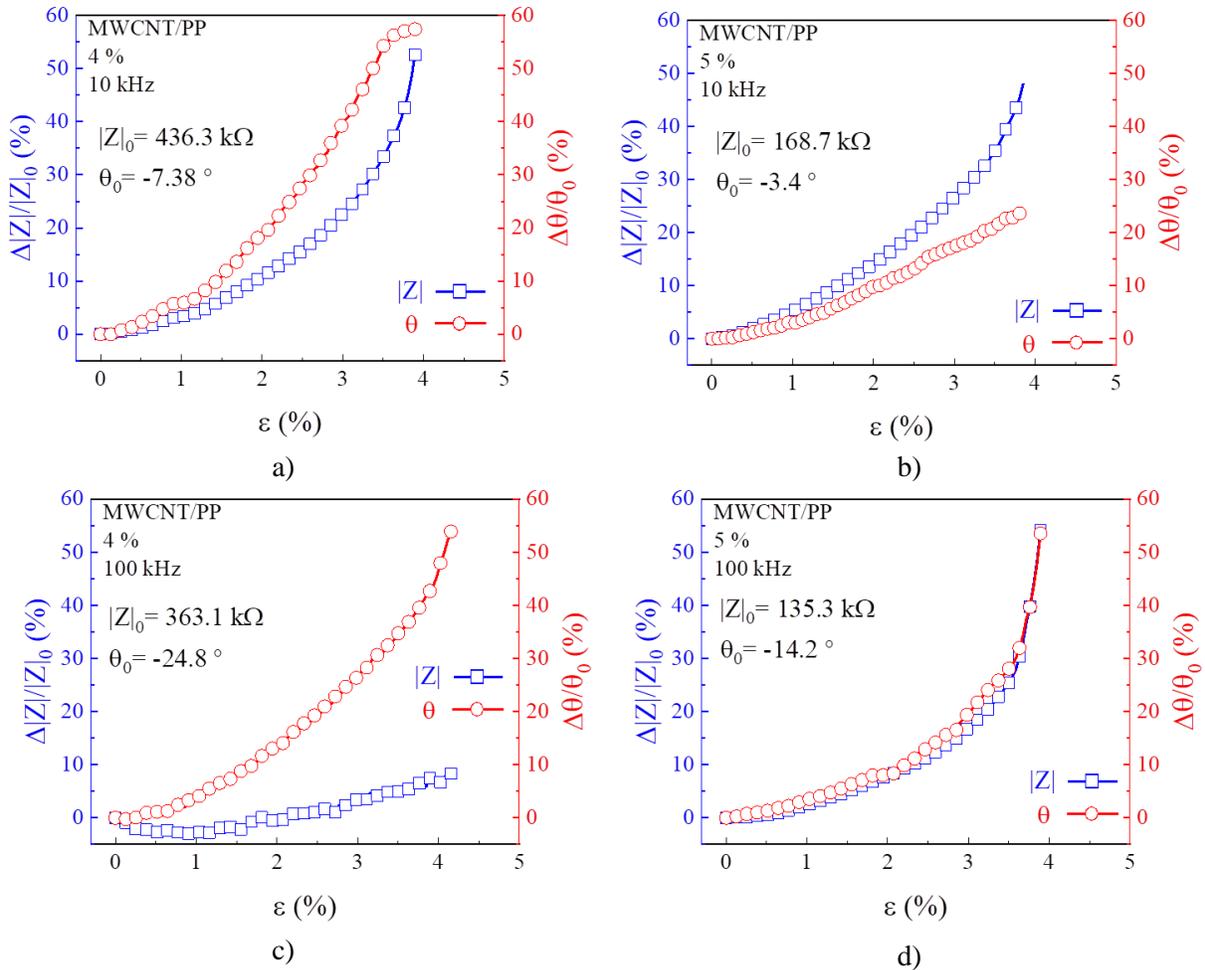


Fig. 2.27 Respuesta de piezoimpedancia de los nanocompuestos en función del contenido de MWCNTs y la frecuencia. a) 10 kHz (4 % p/p), b) 10 kHz (5 % p/p), c) 100 kHz (4 % p/p), d) 100 kHz (5 % p/p).

Como se observa en la Fig. 2.27b, la respuesta de piezoimpedancia se ve influenciada por el contenido de CNTs (siendo más evidente para $\Delta\theta/\theta_0$), lo que genera una mayor sensibilidad para los nanocompuestos con 4 % que en los de 5 %. Al 5 %, $\Delta\theta/\theta_0$ alcanza valores máximos de ~ 25 % en $\varepsilon = 4$ %. Como se observa en la Fig. 2.19b, a 10 kHz la impedancia de los nanocompuestos con 5 % p/p demuestra un comportamiento independiente de la frecuencia (dominancia de la contribución de la resistencia), por lo que la contribución de la componente capacitiva sobre la impedancia es baja a 10 kHz en los nanocompuestos con 5%. Por lo tanto, la menor sensibilidad de la piezoimpedancia observada en los nanocompuestos con mayor contenido de CNTs puede explicarse mediante los mismos argumentos de saturación de red que fueron utilizados para la piezorresistividad (DC) [4,40,97]. Para los nanocompuestos con 4 %, caracterizados a 100 kHz (Fig. 2.27c), se observa una disminución importante en la sensibilidad de $\Delta|Z|/|Z|_0$ a $\varepsilon = 4$ %, en comparación con lo observado a 10 kHz. De hecho, todas las réplicas probadas mostraron una

ligera disminución en $|Z|$ para deformaciones pequeñas ($\varepsilon < 1\%$) como se ve en la Fig. 2.27c. Esto se explica al considerar el efecto de la contribución de la componente permitiva/capacitiva a 100 kHz y el movimiento bidimensional de los CNTs dentro del polímero durante la carga/deformación. Dichos efectos hacen que C aumente con la deformación, como se explicará más adelante. La rigidez relativamente baja y el valor alto de la razón de Poisson del PP (en comparación con otros polímeros como las resinas termofijas epoxi) explican los mayores grados de libertad de los rellenos conductores dentro del polímero, incluidas las rotaciones y los movimientos bidimensionales. Por otro lado, a 100 kHz los nanocompuestos con 5 % de MWCNTs (Fig. 2.27d) todavía exhiben una contribución dominante de la resistencia a la impedancia, alcanzando valores más altos de $\Delta|Z|/|Z|_0$ que los nanocompuestos con 4 % a la misma frecuencia.

En el caso de la respuesta electromecánica de los nanocompuestos instrumentados con la configuración dieléctrica, en la Fig. 2.28 se presenta la respuesta de piezoimpedancia de los nanocompuestos con 4 % (Fig. 2.28a) y 5 % (Fig. 2.28b).

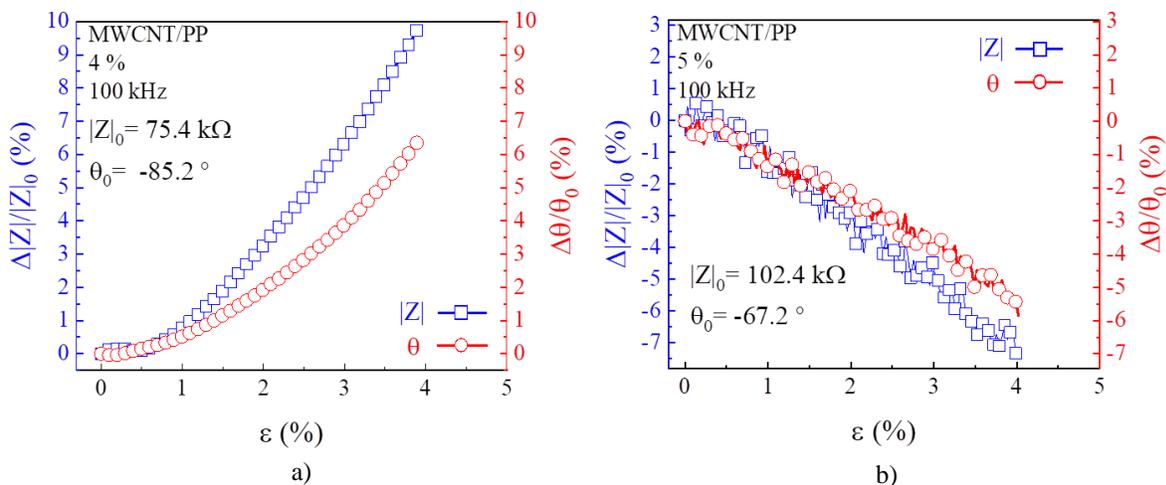


Fig. 2.28 Respuesta de piezoimpedancia en la configuración dieléctrica. a) 4 % p/p, b) 5 % p/p.

En la Fig. 2.28a, la curva de $\Delta|Z|/|Z|_0$ contra ε indica que para bajas deformaciones ($\varepsilon < 0.5\%$), $\Delta|Z|/|Z|_0$ se mantiene en valores cercanos 0. Sin embargo, para deformaciones mayores, se observa un aumento significativo en los valores $\Delta|Z|/|Z|_0$ con el aumento de la deformación. De forma similar, $\Delta\theta/\theta_0$ presenta valores pequeños ($\sim 0.02\%$) para $\varepsilon < 0.5\%$ y aumenta de forma no lineal con el aumento de la deformación. Los valores máximos alcanzados (en $\varepsilon = 4\%$) fueron para $\Delta|Z|/|Z|_0 \sim 10\%$ y para $\Delta\theta/\theta_0 \sim 6\%$. En esta configuración, la contribución de la componente capacitiva a la respuesta de piezoimpedancia comprende la capacitancia de los electrodos y el cambio en la permitividad del compuesto MWCNT/PP con la deformación. Teniendo en cuenta

que no se espera que la capacitancia de los electrodos cambie significativamente con la deformación. Entonces, el espécimen de pruebas puede racionalizarse como un capacitor de placas paralelas, donde la capacitancia depende de la distancia entre las placas, el área de superposición entre las placas y la permitividad relativa del dieléctrico entre ellas [156]. Para compuestos poliméricos basados en nanoestructuras de carbono, el cambio en la permitividad depende del cambio en las propiedades dieléctricas del material, que a su vez dependen de los fenómenos de polarización interfacial [166,196]. Por su parte, al 5 % p/p (Fig. 2.28b) la respuesta fue marcadamente diferente, pues se exhibió una respuesta de piezoimpedancia negativa (disminución de la impedancia con el aumento de la deformación) tanto para $|Z|$ como para θ , con cambios máximos de $\Delta|Z|/|Z|_0 \sim -7\%$ y $\Delta\theta/\theta_0 \sim -5.5\%$. Esto correlaciona bien con lo observado en la respuesta en frecuencia. Como se observa en la Fig. 2.21b, el comportamiento de la respuesta en frecuencia de θ_0 fue inesperado, pues exhibió características de efectos inductivos atribuidos a la configuración experimental (cables del equipo LCR). Por lo que, a esta concentración, la contribución de los efectos inductivos parece volverse más relevante. De esta forma, el incremento de inductancia tiene un efecto contrario al capacitivo en la reactancia, provocando una disminución de $|Z|$ y θ (hacia ángulos menos negativos) con el aumento de la deformación.

2.3.7 Comparación de la sensibilidad de las respuestas electromecánicas

En la Fig. 2.29 se presenta un resumen de los factores de sensibilidad calculados a partir de la Ec. (2.5) para la respuesta electromecánica en AC (configuraciones resistiva y dieléctrica) y DC de los nanocompuestos MWCNT/PP con 4 y 5 % p/p. La respuesta de piezoimpedancia está etiquetada como " PI_R " para la configuración resistiva, " PI_D " para la configuración dieléctrica y la etiqueta " PR " se refiere a la respuesta de sensibilidad electromecánica de los nanocompuestos en DC. Dado que el comportamiento mecánico fue similar para todos los especímenes, la sensibilidad se calculó en los mismos niveles de deformación para todos los casos. El primer subíndice de los factores de sensibilidad (k) se refiere al parámetro eléctrico ($|Z|$, θ o R), mientras que el segundo subíndice se refiere al intervalo de deformación ("1" para $\varepsilon \leq 0.8\%$ y "2" para $1\% \leq \varepsilon \leq 3\%$). Para todos los parámetros en ambas concentraciones, los factores de sensibilidad (k_Z , k_θ y k_R) obtenidos para la región asociada al régimen elástico ($\varepsilon \leq 0.8\%$) son inferiores a los calculados para deformaciones superiores ($1\% \leq \varepsilon \leq 3\%$).

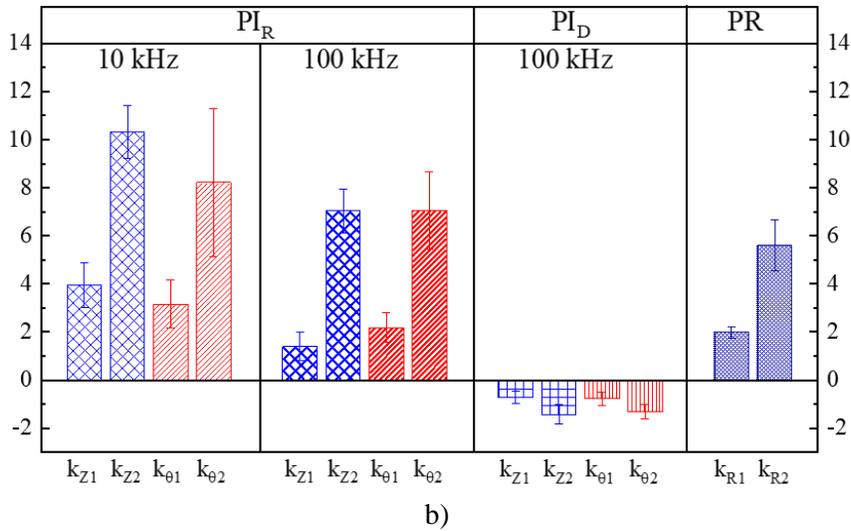
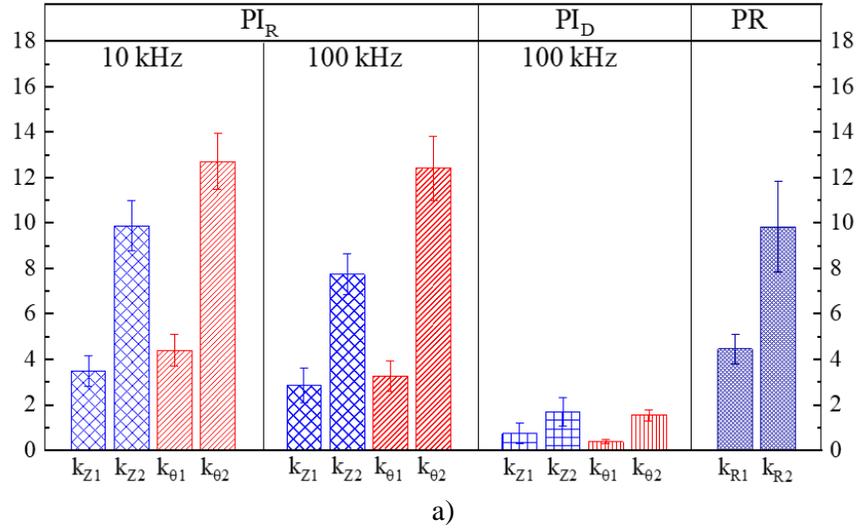


Fig. 2.29 Factores de sensibilidad electromecánica para los nanocompuestos en AC con la configuración resistiva (PI_R) a 10 kHz y 100 kHz, con la configuración dieléctrica (PI_D) a 100 kHz, y en DC (PR). a) 4 % p/p, b) 5 % p/p.

En los nanocompuestos con 4 % (Fig. 2.29a), para niveles de deformación bajos ($\epsilon \leq 0.8$ %), se obtuvo una sensibilidad ligeramente mayor para la respuesta PI_R a 10 kHz que para 100 kHz. En ambas frecuencias a $\epsilon \leq 0.8$ %, k_{Z1} presentaron valores similares a los obtenidos en DC ($k_{R1} = 4.2$). La sensibilidad de la configuración PI_D fue menor que la de las configuraciones PI_R y PR para cualquier nivel de deformación, dada la baja contribución la componente resistiva en esta respuesta. Para deformaciones mayores ($1 \% \leq \epsilon \leq 3$ %), se obtuvo valores promedio para PI_R a 10 kHz de $k_{Z2}= 9.9$ y $k_{\theta2}= 12.7$. Esos valores son ligeramente superiores a los valores correspondientes a 100 kHz, y de hecho $k_{\theta2}$ es significativamente superior a la sensibilidad obtenida en DC ($K_{R2}= 9.8$). Por lo tanto, aunque la respuesta piezorresistiva demostró una alta sensibilidad, se puede obtener una mayor sensibilidad aplicando una AC a una frecuencia adecuada. El aumento de la sensibilidad de

PI_R fue más evidente para θ , con una sensibilidad $\sim 30\%$ mayor que la de PR . En cuanto a la configuración dieléctrica (PI_D), la respuesta de impedancia piezoeléctrica resultó ser la menos sensible, con $k_{Z1} = 0.74$, $k_{\theta1} = 0.38$, $k_{Z2} = 1.7$ y $k_{\theta2} = 1.6$.

En la Fig. 2.29b se presenta un resumen de los factores de sensibilidad obtenidos para los nanocompuestos con 5 % p/p. Como se observa en la figura, al 5 % p/p de MWCNTs la respuesta de PI_R (tanto para θ como para $|Z|$) presenta mayor sensibilidad que la respuesta de piezorresistencia debido a la contribución concurrente de la resistencia y los efectos capacitivos/permitivos. Los nanocompuestos con 5 % p/p exhibieron una sensibilidad más baja que los nanocompuestos con 4 % p/p. Esto se debe a que tanto las contribuciones resistivas como las capacitivas dependen del espaciado/empaquetamiento CNT-CNT, y como se ha mencionado anteriormente, una red nanoestructurada más densa supone menos sensibilidad electromecánica [36,44]. Por su parte, la configuración dieléctrica (PI_D) exhibió factores de sensibilidad negativos al 5 % p/p. Como se ha señalado anteriormente, (ver sección 2.3.6, Fig. 2.28b) en esta configuración se presentan efectos inductivos, posiblemente debidos a fenómenos de inducción parásita producidos por el montaje experimental. Dichos efectos pueden influir en la disminución observada en $|Z|$ y θ (hacia ángulos menos negativos) con el aumento de la deformación.

Respecto a la diferencia entre la PI_R y la PR , en la literatura se ha reportado que la sensibilidad de la piezoimpedancia (con una configuración tipo resistiva) aumenta con el aumento de la frecuencia para nanocompuestos MWCNT/epoxi [15]. Esto es atribuido al aumento tanto de la resistencia como de la capacitancia con el aumento de la deformación, debido al aumento de la distancia inter-CNTs en la dirección de la aplicación de la carga (desplazamiento unidimensional). Sin embargo, el hecho de que la sensibilidad a 100 kHz sea ligeramente menor que a 10 kHz sugiere que el efecto es multifactorial y también puede estar relacionado con el sistema material. La rigidez relativamente baja y la alta relación de Poisson del PP, así como las propiedades de los MWCNTs utilizados, pueden hacer que el movimiento de los CNTs dentro del polímero se vuelva bidimensional o incluso tridimensional, incluyendo los grados de libertad de rotación. Por lo tanto, el movimiento relativo entre los CNTs que gobiernan la piezoimpedancia, ya no puede considerarse como un simple movimiento unidimensional (separación o aproximación a lo largo de la dirección de carga) de los elementos conductores. Esta justificación es multifactorial y requiere consideraciones adicionales. En la respuesta en frecuencia, a medida que aumenta la frecuencia aumenta la contribución de la capacitancia/permitividad, debido a los efectos de polarización

interfacial en el nanocompuesto [79]. Sin embargo, el aumento en la contribución de la capacitancia/permitividad sobre la impedancia total con el aumento de la frecuencia, no siempre puede significar un aumento en la sensibilidad de la piezoimpedancia, como se observa en las Figs. 2.27 y 2.29. En nanocompuestos como los MWCNT/PP estudiados aquí, tras la aplicación de la carga/deformación uniaxial, los CNTs tienden a alejarse en la dirección de carga (dirección x en la Fig. 2.30), aumentando así la distancia longitudinal (D_L), por lo que se espera que la capacitancia disminuya. Sin embargo, en la dirección transversal (y en la Fig. 2.30) y la dirección del espesor, la distancia CNT-CNT (distancia transversal, D_T) puede disminuir debido a la contracción transversal (Poisson) del material, como se esquematiza en la Fig. 2.30. En este sentido, el sistema CNT-CNT podría racionalizarse como un capacitor de placas paralelas en sentido transversal, en los que la capacitancia es directamente proporcional a la superficie superpuesta entre las placas e inversamente proporcional a la distancia entre estas [156]. Por lo tanto, la capacitancia puede aumentar o disminuir con la aplicación de la carga/deformación, dependiendo de las propiedades mecánicas de la matriz polimérica. Si el resultado efectivo del movimiento y la rotación de los CNTs al aplicar la carga/deformación es un aumento en la capacitancia, entonces, tanto la capacitancia como la resistencia aumentan con la deformación.

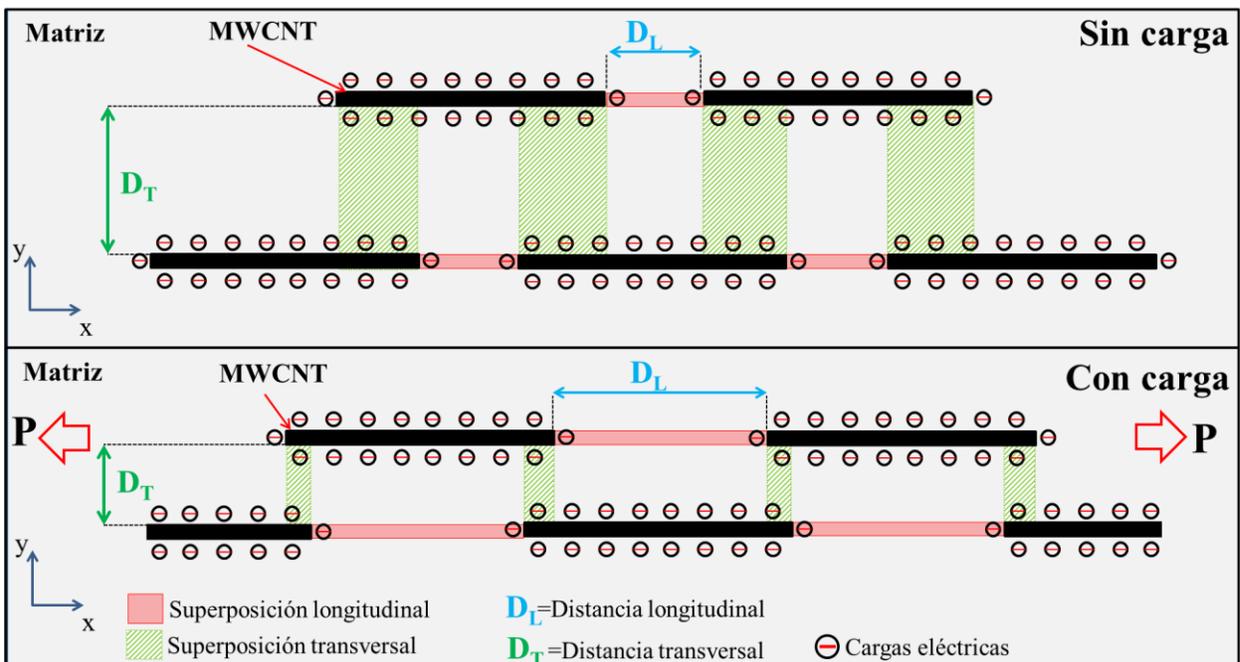


Fig. 2.30 Representación esquemática del movimiento bidimensional CNT-CNT dentro de un polímero flexible sometido a carga/deformación, considerando la contracción transversal.

De acuerdo con el modelo RC en paralelo de las Ecs. (2.2a) y (2.2b), un aumento en C produciría un aumento en θ y una disminución en $|Z|$. Por lo tanto, si C aumenta con la deformación aplicada, R y C pueden generar contribuciones competitivas entre sí. A bajas frecuencias, los efectos capacitivos (permitividad) presentan una baja contribución a la impedancia, por lo que la respuesta de la piezoimpedancia está fuertemente dominada por la contribución resistiva en el régimen de baja frecuencia. Sin embargo, a altas frecuencias y grandes deformaciones, la contribución competitiva entre R y C con la deformación puede explicar la ligera disminución en la sensibilidad de la piezoimpedancia a $f = 100$ kHz, observada para $|Z|$ en las Figs. 2.27 y 2.29. Este efecto puede volverse más relevante para un polímero flexible como el PP, cuyo módulo elástico es relativamente bajo (~ 0.55 GPa) y la relación de Poisson es alta (0.42). También debe tenerse en cuenta que este escenario supone que la permitividad y la conductividad eléctrica de la matriz y el relleno son constantes y, por lo tanto, también la C y la R . En la práctica, para este tipo de nanocompuestos, las propiedades del material pueden cambiar con la deformación, así como los valores de C y R efectivos utilizados para representar el material como un modelo de circuito también podrían depender de la frecuencia.

2.3.8 Respuesta termorresistiva

En la Fig. 2.31 se presentan los resultados de la caracterización de la respuesta termorresistiva (cambio de la resistencia eléctrica a la temperatura en DC) de los nanocompuestos MWCNT/PP con 4 % p/p de CNTs con las tres configuraciones de electrodos investigadas (ver Fig. 2.10). En todos los casos el primer ciclo (ciclo 0) no fue considerado para el análisis de los resultados, debido que presentó un comportamiento considerablemente diferente de los ciclos consecuentes. Esto está asociado al historial térmico de los nanocompuestos [7,30], y el no tomar en cuenta el primer ciclo elimina la contribución de ese historial térmico. Como se observa en la Fig. 2.31a, la respuesta termorresistiva de los nanocompuestos con la configuración volumétrica (CV), presentó un comportamiento no lineal creciente, con valores máximos de $\Delta R/R_0$ ($(\Delta R^{(i)}/R_0^{(i)})_{\max}$) de ~ 38.8 % en promedio a temperaturas cercanas a 100 °C. Por su parte, los especímenes con la configuración superficial (CS , Fig. 2.31b) presentaron un comportamiento similar al de CV , alcanzando $(\Delta R^{(i)}/R_0^{(i)})_{\max} \sim 45.4$ %. En la configuración a través del espesor (CE , Fig. 2.31c) se observa también una respuesta no lineal en la que se alcanzaron valores de $(\Delta R^{(i)}/R_0^{(i)})_{\max} \sim 41.3$ %.

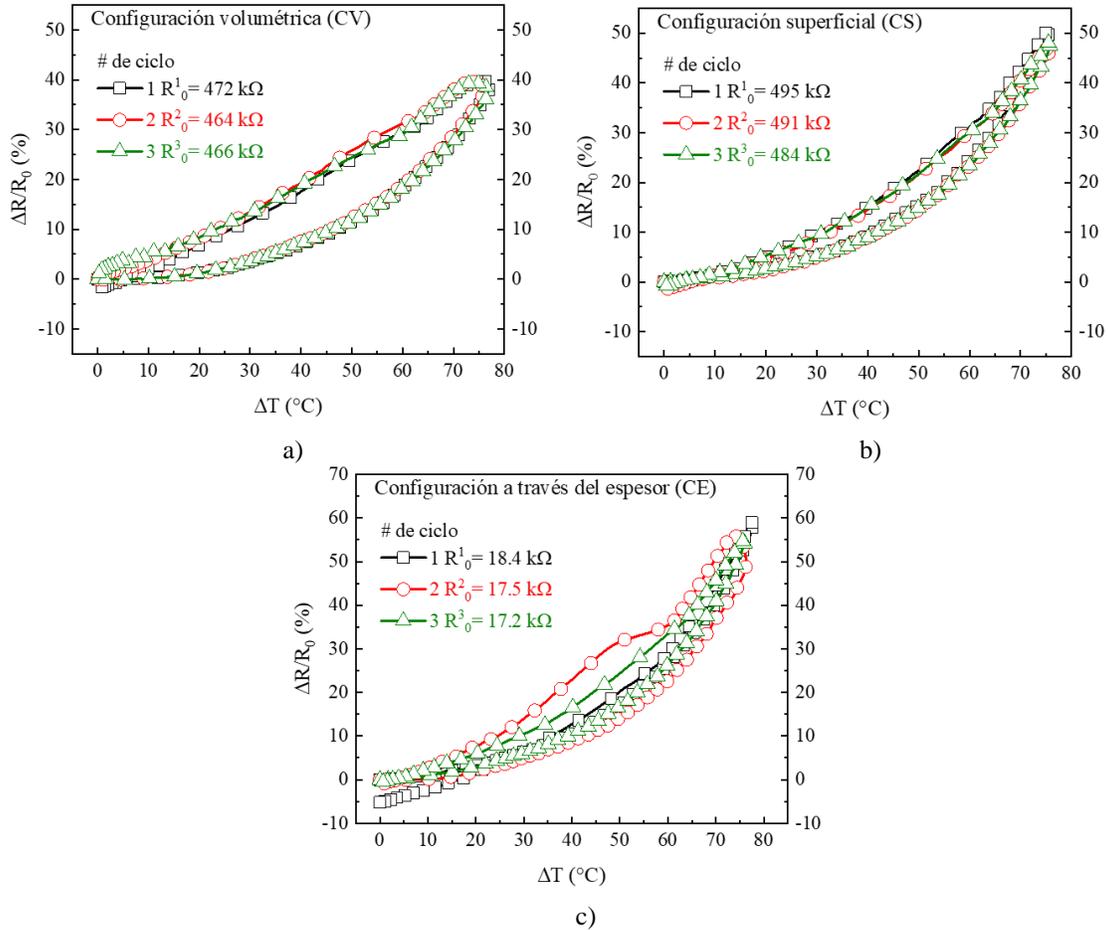


Fig. 2.31 Respuesta termorresistiva de los nanocompuestos al 4 % p/p en las tres configuraciones. a) Volumétrica (CV), b) superficial (CS), c) a través del espesor (CE).

En la Fig. 2.32 se presentan las curvas termorresistivas de los nanocompuestos al 5 % p/p con las tres configuraciones. El comportamiento termorresistivo en las tres configuraciones es similar al presentado por los nanocompuestos al 4 %; sin embargo, se observan cambios fraccionales de resistencia máximos (a 100 $^{\circ}\text{C}$, $\Delta T=75$ $^{\circ}\text{C}$) menores a los presentados por los nanocompuestos con menor concentración. En promedio, para CV (Fig. 2.32a), $(\Delta R^{(i)}/R_0^{(i)})_{\text{max}} \sim 32.6$ %, para CS (Fig. 2.32b), $(\Delta R^{(i)}/R_0^{(i)})_{\text{max}} \sim 36.4$ %, y para CE (Fig. 2.32c), $(\Delta R^{(i)}/R_0^{(i)})_{\text{max}} \sim 35.7$ %.

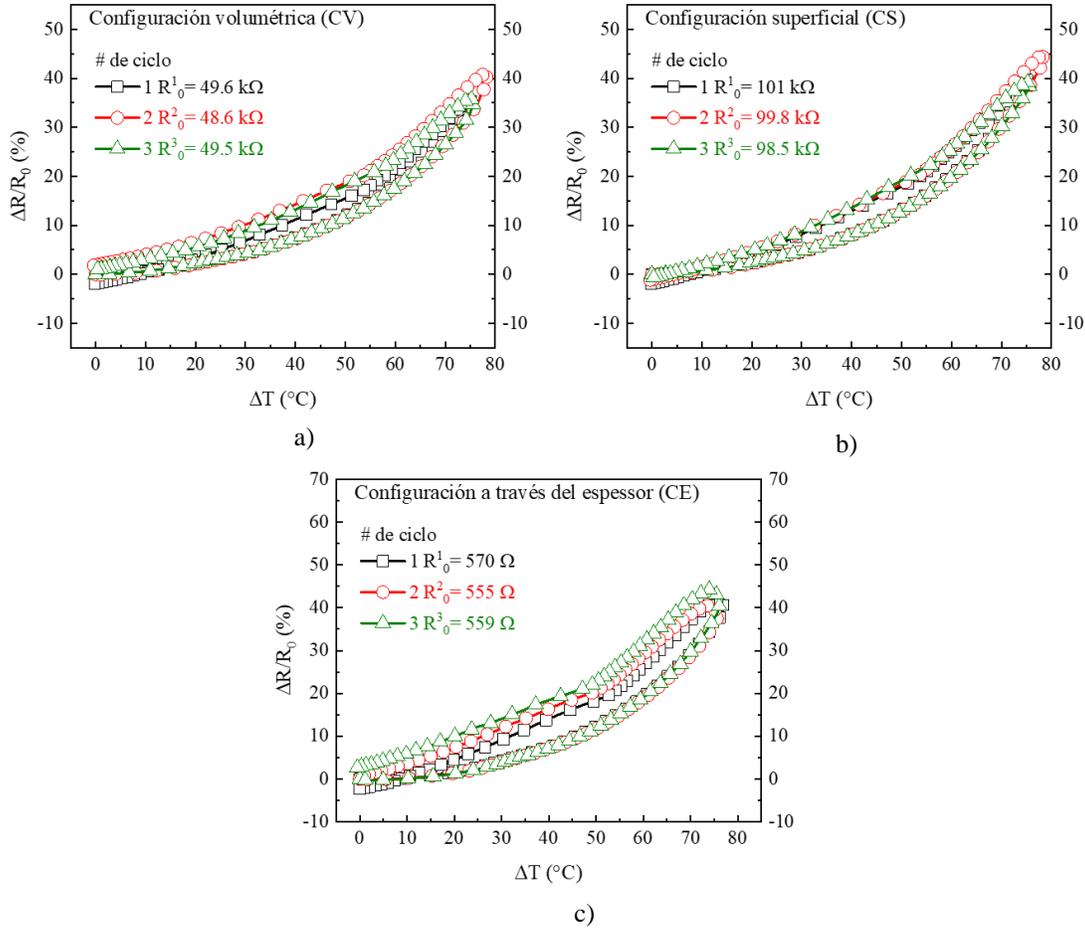


Fig. 2.32 Respuesta termorresistiva de los nanocompuestos al 5 % p/p en las tres configuraciones. a) Volumétrica (CV), b) superficial (CS), c) a través del espesor (CE).

En cuanto al comportamiento histerético, en la Tabla 2.2 se presenta un resumen de los parámetros histeréticos definidos en la sección 2.2.9, así como el resumen de los valores promedio de $(\Delta R^{(i)}/R_0^{(i)})_{\max}$, para los nanocompuestos con 4 y 5 % p/p. Durante la fase de enfriamiento de cada ciclo al retornar a la temperatura inicial, el valor de resistencia no retornó exactamente al valor de R que presentó al inicio de la fase de calentamiento (resistencia residual, $(\Delta R^{(i)}/R_0^{(i)})_{\text{Res}}$). Igualmente, se observó que los valores inmediatos de R para cada temperatura entre las fases de calentamiento y enfriamiento de un mismo ciclo presentaron diferencias (histéresis de trayectoria). En las tres configuraciones se observó la presencia de resistencia residual negativa, es decir, el valor de R fue menor que al inicio de la fase de calentamiento. Para los nanocompuestos con 4 % p/p, la configuración CS presentó el menor valor de resistencia residual, en promedio $(\Delta R^{(i)}/R_0^{(i)})_{\text{Res}} = -1.07\%$. Respecto a la histéresis de trayectoria, CS resultó también ligeramente menos histerética que las otras dos configuraciones, con valores promedio de H_N de 0.12. Para los nanocompuestos

con 5 % p/p, al igual que para los nanocompuestos al 4 % p/p, se presentaron resistencias residuales negativas, y la configuración *CE* presentó la mayor histéresis.

Tabla 2.2 Valores de $(\Delta R^{(i)}/R_0^{(i)})_{Max}$ y parámetros histeréticos medidos en los ensayos termorresistivos.

Concentración de MWCNTs	Configuración de electrodos	$(\Delta R^{(i)}/R_0^{(i)})_{Max}$ (%)	$(\Delta R^{(i)}/R_0^{(i)})_{Res}$ (%)	H_N
4 % p/p	CV	38.8 ± 4.3	-1.13 ± 0.79	0.17 ± 0.04
	CS	45.4 ± 4.9	-1.07 ± 0.68	0.12 ± 0.05
	CE	41.3 ± 8.5	-3.31 ± 2.0	0.16 ± 0.06
5 % p/p	CV	32.6 ± 4.0	-1.71 ± 1.4	0.19 ± 0.09
	CS	36.4 ± 6.7	-1.05 ± 0.51	0.12 ± 0.04
	CE	35.7 ± 3.2	-3.34 ± 1.6	0.24 ± 0.08

Como se mencionó en la sección de métodos, se determinó la sensibilidad promedio mediante el coeficiente de sensibilidad termorresistivo (α_R), dividiendo las curvas termorresistivas en la fase de calentamiento en tres intervalos de temperatura. En la Fig. 2.33 presentan los valores promedio y una desviación estándar de los valores de α_R determinados para los nanocompuestos con las dos concentraciones, en los tres intervalos de temperatura. Para los nanocompuestos con 4 % p/p (Fig. 2.33a), en el intervalo de 25–45 °C, el valor promedio de α_R promedio en la configuración superficial fue ligeramente mayor ($0.12 \% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) que en las otras dos configuraciones. De la misma manera, esta configuración (*CS*) demostró ligeramente más sensible en los otros dos intervalos, con $\alpha_R = 0.4 \% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para el intervalo de 45-80 °C y $\alpha_R = 1.22 \% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para el intervalo de 80-100 °C.

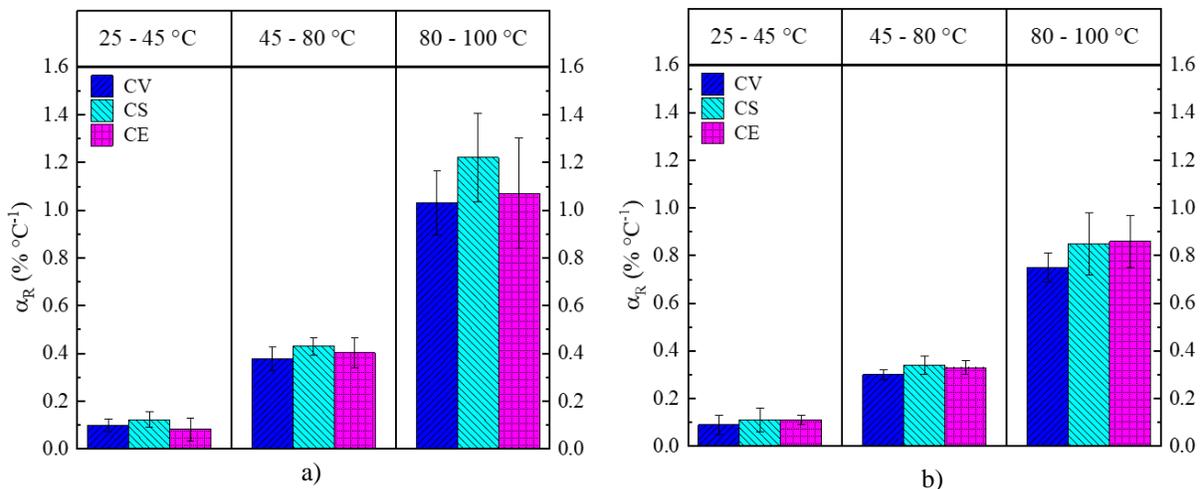


Fig. 2.33 Coeficientes de sensibilidad termorresistiva de los nanocompuestos con las tres configuraciones de electrodos. a) 4 % p/p, b) 5 % p/p.

Para los nanocompuestos con 5 % p/p (Fig. 2.33b) se observa que las sensibilidades y las diferencias entre las configuraciones fueron menores que las presentadas por los nanocompuestos

con 4 % p/p de CNTs. En la literatura, para nanocompuestos poliméricos, se reporta que la sensibilidad termorresistiva es influenciada por la conductividad eléctrica, controlada por el contenido de nanoestructuras, donde a mayor conductividad se exhibe menor sensibilidad termorresistiva [3,7,28]. Las ligeras diferencias observadas son atribuidas a la forma en la que la corriente circula a través de los especímenes, puesto que en la *CV* la corriente circula en todo el volumen del espécimen, permitiendo que un mayor número de caminos percolativos participen en la conducción eléctrica. Por el contrario, en *CS* se espera que la conducción eléctrica se produzca en la superficie de la muestra, donde se espera que un menor número de caminos conductores participen en la circulación de la corriente. Lo anterior explica que, como se presenta en las Figs. 2.31 y 2.32, la conductividad eléctrica superficial de la configuración *CS* es ligeramente menor que la experimentada en el volumen con la configuración *CV*. Por su parte, la *CE* permite la circulación de la corriente a través del volumen, aunque en la dirección a través del espesor, donde la distancia entre electrodos es menor y la longitud de los caminos conductores es menor que en la *CV*. Sin embargo, en cuanto a conductividad eléctrica, las diferencias entre la conductividad en el plano y a través del espesor no son importantes para los nanocompuestos con la concentración de CNTs de 4 % p/p (10^{-4} S/cm en el plano y 10^{-5} a través del espesor), ver Fig. 2.18. Debido a estas mínimas diferencias en la conductividad entre las diferentes configuraciones, es que las diferencias en la sensibilidad entre las configuraciones con conducción en el plano (*CV* y *CS*) y *CE* son igualmente mínimas.

La respuesta termorresistiva de este tipo de nanocompuestos puede ser explicada mediante varios mecanismos gobernantes asociados a las interacciones CNT-CNT y CNT-polímero. En el caso de los nanocompuestos estudiados aquí, los mecanismos termorresistivos más reportados son el del efecto túnel entre CNTs y el cambio de la fracción del volumen efectiva de CNTs en el nanocompuesto, ambos atribuidos a la expansión térmica del polímero [3,7,30–32,112]. El modelo de efecto túnel por expansión térmica indica que la resistencia eléctrica entre los CNTs aumenta de manera exponencial al incrementarse la distancia de separación entre ellos, es decir, el espesor de la matriz polimérica aislante que los separa. La expansión térmica de la matriz en los nanocompuestos con MWCNTs, provoca el aumento de la distancia entre estos, provocando a su vez el aumento de la resistencia eléctrica de dicho nanocompuesto. Por otra parte, en la teoría del medio efectivo [31,110,197], se asume que la expansión térmica de la matriz provoca la disminución de la concentración volumétrica efectiva de los CNTs en el nanocompuesto por unidad

de volumen del compuesto, por lo que la resistencia eléctrica aumenta. En el caso de los nanocompuestos MWCNT/PP, durante el calentamiento la matriz se expande provocando que las distancias inter-CNTs y la resistencia eléctrica (R) aumenten. El comportamiento no lineal observado es atribuido al dominio del mecanismo de tunelamiento (inducido por la expansión térmica), tal como se reporta para nanocompuestos con comportamiento similar y con el mismo sistema material [3,7,30]. Esto debido a que en los nanocompuestos con PP los CNTs se alojan preferentemente en las secciones amorfas de la matriz [168,169], por lo que las secciones cristalinas inhiben el contacto directo entre CNTs durante la expansión térmica.

Los coeficientes de sensibilidad obtenidos en este trabajo son mayores a los reportados en la literatura, puesto que la respuesta termorresistiva es altamente influenciada por las propiedades termomecánicas de la matriz de PP, principalmente el coeficiente de expansión térmica ($18 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) [7,31]. En trabajos previos para nanocompuestos MWCNT/PP se ha reportado que la fracción de CNTs en el material compuesto es altamente influyente en la conductividad eléctrica del nanocompuesto y, por lo tanto, también en la sensibilidad termorresistiva [3,7,31]. En términos del contenido de CNTs, mayores concentraciones de CNTs provocan que la red percolativa sea más densa en los nanocompuestos, donde el mayor número de caminos conductores puede producir contactos redundantes entre los CNTs. Entonces, durante la expansión térmica, la red percolativa y la R se hace menos susceptible a los cambios [7,28,30]. De la misma manera, la formación de contactos redundantes entre los CNTs a mayores concentraciones provoca que las diferencias entre las configuraciones de medición de R sean aún menos importantes. Por lo tanto, a mayor contenido de CNTs se alcanzan conductividades eléctricas mayores, pero se obtiene menor sensibilidad termorresistiva.

Por su parte, los fenómenos histeréticos pueden ser provocados por la alta movilidad de las cadenas poliméricas del PP durante el calentamiento. En la Fig. 2.34 se presenta el termograma de DSC para los nanocompuestos MWCNT/PP con 4 % p/p. En el termograma se observan tres eventos térmicos, a $-40 \text{ } ^\circ\text{C}$ se presenta un evento exotérmico provocado por la transición vítrea del polímero (T_g), a $124.4 \text{ } ^\circ\text{C}$ se presenta la recristalización del PP (T_c), y finalmente a $165.9 \text{ } ^\circ\text{C}$ se presenta la temperatura de fusión del polímero (T_m). Como se muestra en la figura, el intervalo de temperatura evaluado ($25 \text{ } ^\circ\text{C}$ a $100 \text{ } ^\circ\text{C}$) se encuentra por arriba de la temperatura de la T_g y por debajo de la T_m del mismo [198]. En dicho intervalo de temperatura, las cadenas poliméricas se encuentran en un estado de alta movilidad de la regiones amorfas del polímero [199]. Lo anterior

provoca que la conformación de la red de CNTs cambie ampliamente durante cada fase de calentamiento, produciendo la histéresis de trayectoria. Incluso al bajar la temperatura y retornar a la temperatura inicial del ciclo la conformación de los caminos conductores cambie respecto al estado inicial del ciclo [7,28]. En este mismo sentido, la matriz de PP, al ser un polímero semicristalino depende altamente de la velocidad de enfriamiento para la formación de cristales en sus cadenas macromoleculares [168,169]. Por lo tanto, el no tener suficiente tiempo para formar cristales (por el enfriamiento forzado a ~ 6 °C/min), aumenta el volumen de las regiones amorfas y los CNTs tienden a acercarse más entre sí con cada ciclo, produciendo las resistencias residuales negativas.

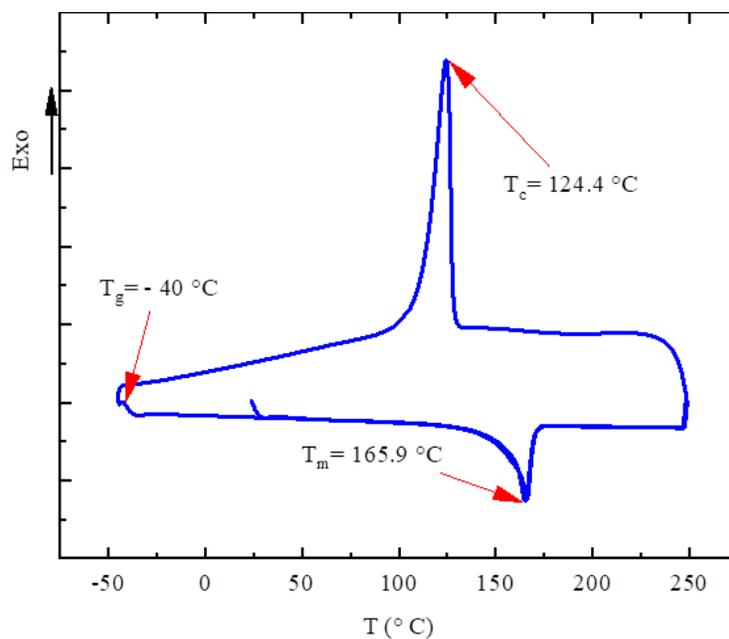


Fig. 2.34 Termograma de calorimetría diferencial de barrido de los nanocompuestos al 4 % p/p.

2.3.9 Respuesta de la impedancia dieléctrica como función de la temperatura

En la Fig. 2.35 se presentan las curvas de BDS de los nanocompuestos MWCNT/PP al 4 % p/p, caracterizada desde -100 °C hasta 100 °C en pasos de 15 °C. Gráficas análogas de conductividad compleja (σ' y σ'') se presentan en el Apéndice A. Para todas las temperaturas ensayadas se observa que tanto $|Z|$ (Fig. 2.35a) como θ (Fig. 2.35b) presentan un comportamiento cualitativamente similar al presentado a 25 °C para los nanocompuestos con 4 % p/p (Fig. 2.20). Sin embargo, para $|Z|$, el efecto más evidente de la temperatura se observó en su valor en la región con dominancia resistiva ($f \leq 10^4$ Hz), en la que conforme aumenta la temperatura aumenta $|Z|$ (diferencia de hasta 120 % entre los valores a -100 y 100 °C). Para $f > 10^4$ Hz, las diferencias en $|Z|$ para distintas

temperaturas disminuyen hasta solamente presentar ligeras diferencias ($\sim 10\%$) a $f=10^7$ Hz. En este mismo sentido, θ presentó un aumento en su magnitud, hacia valores más negativos, conforme la temperatura aumenta. Los cambios en θ para $T=-100\text{ }^\circ\text{C}$ y $T=100\text{ }^\circ\text{C}$ a 10^7 Hz fueron $\sim 4\%$.

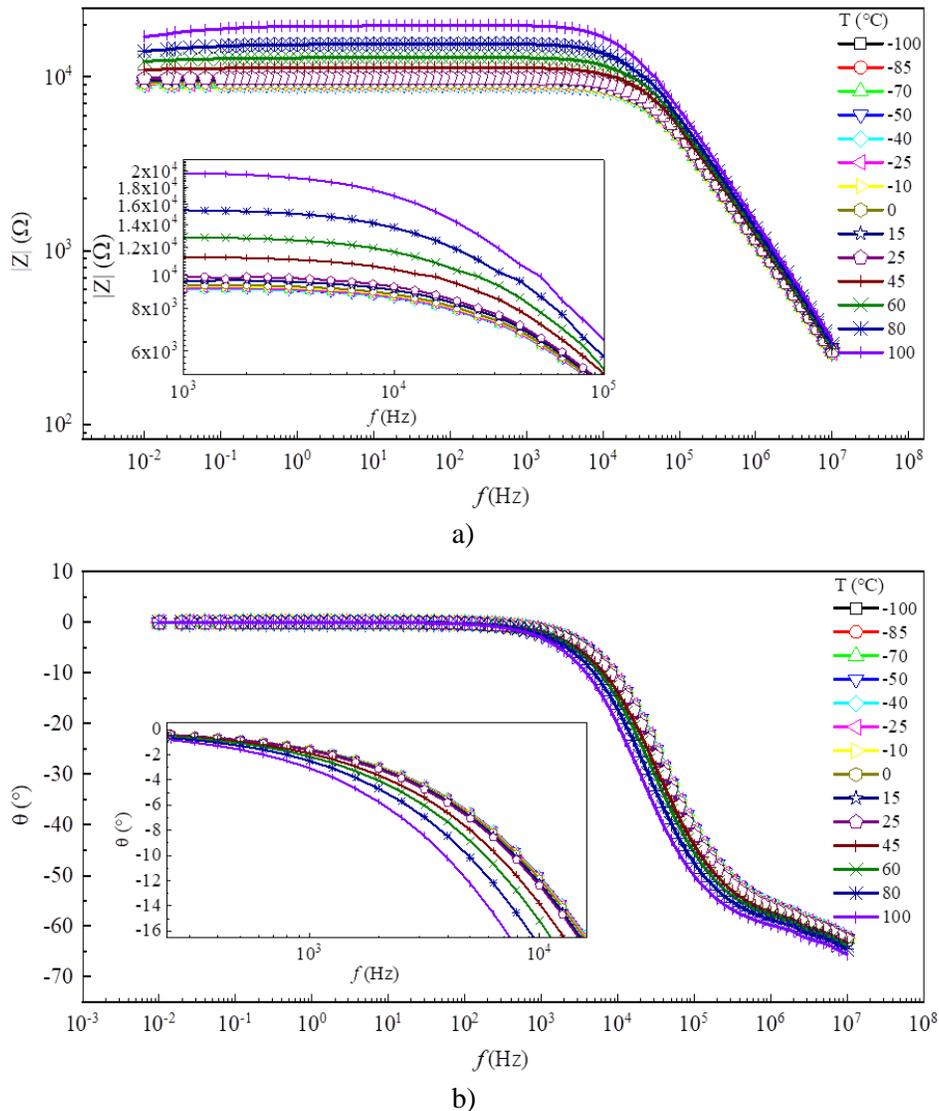


Fig. 2.35 Espectro de la impedancia dieléctrica de los nanocompuestos al 4 % p/p en función de la temperatura. a) Módulo de impedancia ($|Z|$), b) ángulo de fase (θ).

La respuesta en frecuencia de los nanocompuestos estudiados aquí experimentan una transición desde un comportamiento independiente a la frecuencia a bajas frecuencias, hacia uno dependiente de ella conforme la frecuencia aumenta [36,89]. La frecuencia a la que dicha transición ocurre ha sido designada como frecuencia crítica (f_c), y es determinada de acuerdo con esquema presentado en la Fig. 2.7. Como se observa en la Fig. 2.35, los valores de f_c se vieron también influenciados por la temperatura, presentando cambios mínimos entre $-100\text{ }^\circ\text{C}$ y $25\text{ }^\circ\text{C}$. A temperaturas

superiores a 25 °C, el valor de f_c presentó una disminución con el aumento de la temperatura, como se observa en la Fig. 2.36a.

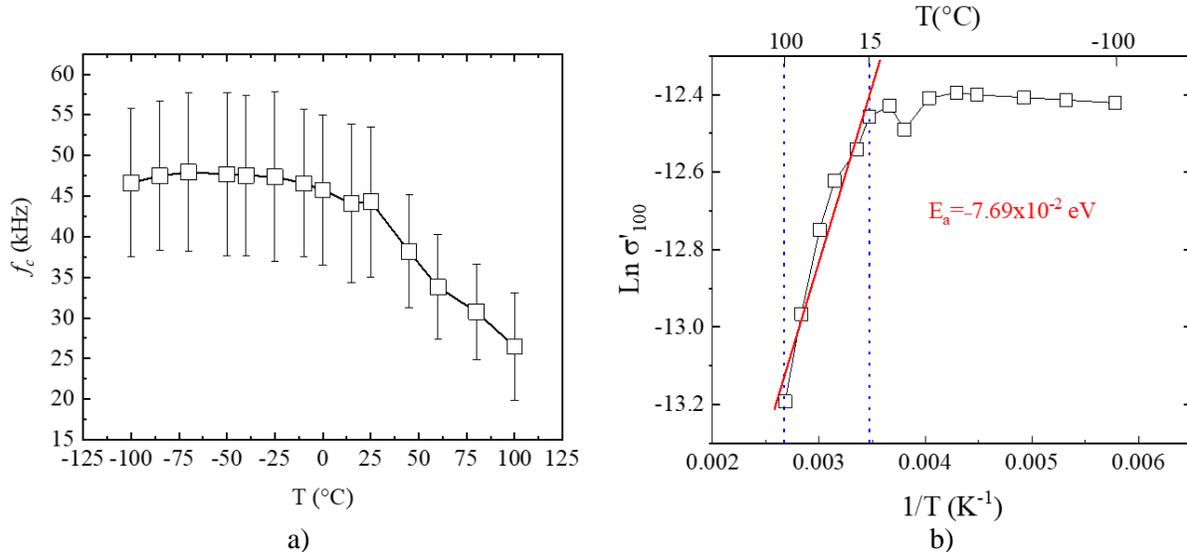


Fig. 2.36 Efecto de la temperatura sobre impedancia eléctrica. a) Frecuencia crítica en función de la temperatura, b) gráfica de Arrhenius de la conductividad real (σ') a 100 Hz.

Como se observa en la Fig. 2.36a, la dependencia de la f_c con la temperatura no presentó un comportamiento lineal con el aumento de la temperatura en todo el intervalo explorado. Sin embargo, para el intervalo de temperatura por encima de la temperatura ambiente ($T > 15$ °C) los datos de dicha se ajustan a una línea recta, por lo que a partir de dicha temperatura la f_c presenta algún fenómeno activado por temperatura. Con base en esto, se exploró la determinación de la energía de activación para dicho fenómeno. Al respecto, en la Fig. 2.36b se presenta una gráfica semilogarítmica (gráfica de Arrhenius) que relaciona la conductividad real a 100 Hz (σ'_{100}) con T según la Ec. (2.4b). De acuerdo con el comportamiento observado, la energía de activación se determinó en la región comprendida entre 15 °C y 100 °C utilizando un ajuste de mínimos cuadrados a los valores promedio con la Ec. (2.4b), obteniéndose el valor de $E_a = -7.69 \times 10^{-2}$ eV. El valor negativo de E_a es un indicativo de que existe una relación inversamente proporcional entre σ'_{100} y la temperatura. A manera de comparación, la magnitud de la energía de activación determinada es considerablemente menor a la energía necesaria para superar la barrera de tunelamiento reportada para nanocompuestos poliméricos, que varía de 0.5 hasta 2 eV, dependiendo el polímero [197]. En la literatura se ha reportado para compuestos CNT/epoxy [46], la disminución en el tiempo de relajación con el aumento de la temperatura, donde se determinó un valor de $E_a = 0.73$ eV para nanocompuestos al 0.1 % p/p, observando las disminuciones de dicho valor conforme aumenta el contenido de CNTs [46]. Sin embargo, el sistema material reportado en

[46] se encuentra por debajo del umbral de percolación eléctrica. En el caso de los nanocompuestos estudiados en el presente trabajo, los mecanismos termorresistivos más reportados son el del efecto túnel entre CNTs y el cambio de la fracción del volumen efectiva de CNTs en el nanocompuesto, ambos atribuidos a la expansión térmica del polímero [3,7,30–32,112]. En AC, además de los factores antes mencionados, la respuesta de termoimpedancia también está asociada a la red y número de micro-capacitores formados por los CNTs y sus aglomerados separados entre sí por una capa de polímero, y como cambia dicha red (distancia inter-CNTs) con la expansión térmica del polímero. La expansión térmica del polímero provoca que los CNTs y aglomerados se separen entre sí en las tres dimensiones, por lo que es de esperar que la componente resistiva de la impedancia aumente con el aumento de la temperatura. Sin embargo, también se puede esperar que los CNTs y sus aglomerados que originalmente se encontraban en contacto se separen, promoviendo así la formación de un mayor número de micro-capacitores [85]. De acuerdo a lo anterior, el mayor número de micro-capacitores aumenta la susceptibilidad del sistema ante efectos de polarización con el aumento de la temperatura [78,156], provocando una disminución en el valor de la frecuencia crítica. En este sentido, en la literatura se ha reportado para nanocompuestos MWCNT/PP por debajo de la percolación eléctrica [117], que estos se comportan como dieléctricos altamente polares a temperaturas inferiores a 80 °C que presentan efectos de relajación dieléctrica para $f > 1$ MHz. A temperaturas superiores, estos materiales se comportaron como conductores, propiciando la desaparición del fenómeno de relajación a temperaturas superiores. En el caso de los nanocompuestos estudiados en el presente trabajo, se observa el efecto sobre la f_c desde los 15 °C, lo que indica que a partir de esa temperatura el espaciamiento entre CNTs/aglomerados es suficiente para promover efectos de activación térmica. En otros términos, a partir de 15 °C el material requiere 7.69×10^{-2} eV para propiciar que suceda una transición de un comportamiento dominado por la conducción eléctrica (conductividad real) hacia un comportamiento dominado por fenómenos de polarización. En el caso de la impedancia, al aumentar la temperatura, la transición de un comportamiento independiente de la frecuencia hacia uno dependiente presenta a frecuencias cada vez más bajas. La expansión térmica del polímero propicia que los CNTs se alejen entre sí, provocando que la proporción de CNTs por unidad de volumen se reduzca [31,105]. Entonces, haciendo la analogía con el efecto de la concentración de CNTs sobre la impedancia (presentado en las Figs. 2.19 y 2.20), donde la transición hacia la dominancia de la polarización (efectos

capacitivos) sucede a frecuencias menores, conforme la concentración de CNTs se reduce, la expansión térmica del polímero provoca la disminución en los valores de la f_c .

Para observar de manera más clara el efecto conjunto de la temperatura y la frecuencia sobre la impedancia, en la Fig. 2.37 se presentan las curvas representativas de la respuesta de la impedancia a la temperatura (termoimpedancia) de los nanocompuestos. Dicho efecto se presenta para tres frecuencias dentro de la región dominada por la resistencia (10 Hz, 100 Hz y 1 kHz, Figs. 2.37a, 2.37b y 2.37c), y una en la región con mayor contribución de efectos de polarización (100 kHz, Fig. 2.37d).

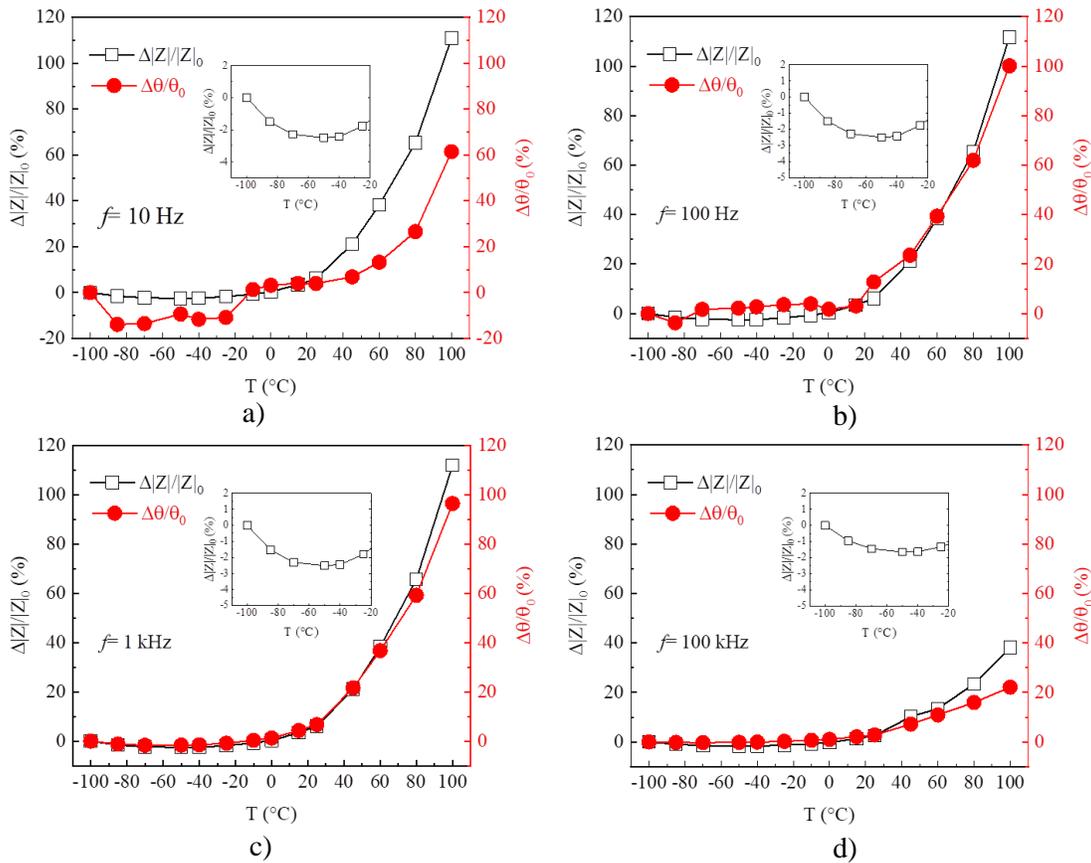


Fig. 2.37 Respuesta de termoimpedancia de los nanocompuestos al 4 % p/p a diferentes frecuencias. a) 10 Hz, b) 100 Hz, c) 1 kHz y d) 100 kHz.

En las curvas presentadas en las Fig. 2.37 cada punto representa el valor de $\Delta|Z|/|Z|_0$ y $\Delta\theta/\theta_0$ determinado para un espécimen seleccionado, que exhibe una respuesta representativa del comportamiento de las 5 réplicas ensayadas. En los cuatro casos presentados en la Fig. 2.37 se observa que los valores de $\Delta|Z|/|Z|_0$ exhiben una ligera disminución de hasta el 3% (termoimpedancia negativa) al aumentar la temperatura desde -100°C hasta -45°C , ver los insertos de la Fig. 2.37. A temperaturas superiores a -45°C , se presentan valores de $\Delta|Z|/|Z|_0 < 2.5$

% hasta 25 °C. Después de dicha temperatura, los valores de $\Delta|Z|/|Z|_0$ aumentan de manera no lineal con la temperatura, hasta llegar a 100 °C. A 10 Hz, 100 Hz y 1 kHz (Figs. 2.37a-2.37c), el valor máximo de $\Delta|Z|/|Z|_0$ a 100 °C fue de ~120 %. Para 100 kHz (Fig. 2.37d), los cambios máximos fueron ~20 %. En el caso de $\Delta\theta/\theta_0$ a 10 Hz, a temperaturas inferiores a 0 °C no se observa una tendencia clara en la termoimpedancia, ver Fig. 2.37a. Los valores de θ medidos en ese intervalo de temperatura fueron del orden de 10^{-2} °. Según el manual de usuario del analizador de impedancia espectroscópica [200], las mediciones de θ pueden presentar un error de 0.06 °; sin embargo, al ser una función inversa de la frecuencia, el efecto de este error sobre la medición se reduce al aumentar la frecuencia. Por lo tanto, ya que a 10 Hz y frecuencias inferiores se presentaron valores θ en el orden de 10^{-2} °, los valores de $\Delta\theta/\theta_0$ para esta frecuencia no son considerados para el análisis de sensibilidad. A frecuencias a partir de 100 Hz se observa una tendencia más clara en el comportamiento de $\Delta\theta/\theta_0$, presentando una ligera disminución desde -100 hasta -40 °C; posteriormente, se presenta un ligero aumento (< 3 %) hasta 25 °C. Finalmente, desde 25 °C hasta 100 °C, $\Delta\theta/\theta_0$ aumenta de manera no lineal, presentando cambios máximos (a 100 °C) de ~100 % para 100 Hz y 1 kHz (Figs. 2.37b y 2.37c). Por su parte, a 100 kHz, los cambios máximos fueron de ~ 20 % (Fig. 2.37d). De acuerdo con estas curvas de respuesta obtenidas de BDS a distintas temperaturas, en la Fig. 2.38 se presentan los valores determinados para las sensibilidades a termoimpedancia BDS con respecto a $|Z|$ ($\alpha_{|Z|}$, Fig. 2.38a) y con respecto a θ (α_θ , Fig. 2.38b), para los distintos intervalos de temperatura definidos previamente. Estas sensibilidades fueron calculadas por medio de la pendiente de curvas como las de la Fig. 2.37, para el intervalo de temperaturas indicado. En la figura se observa que tanto para $\alpha_{|Z|}$ como para α_θ existe un aumento de la sensibilidad de termoimpedancia con el aumento de la temperatura. De modo complementario, en la tabla D.1 del Apéndice D se presenta un resumen de los valores promedio y una desviación estándar de estos. Cabe mencionar que en el intervalo de -100 °C a -40 °C, tanto para módulo como para fase se obtuvieron coeficientes de termoimpedancia negativos, mientras que para $T > -40$ °C todos los coeficientes de sensibilidad fueron positivos. Esto debido a que, como se observa en los insertos de la Fig. 2.37, a -40 °C se presentó un cambio de comportamiento, de termoimpedancia negativa a positiva. Esta temperatura coincide con la temperatura de transición vítrea (T_g) del nanocompuesto, determinada mediante el espectro de calorimetría diferencial de barrido que se presenta en la Fig. 2.34.

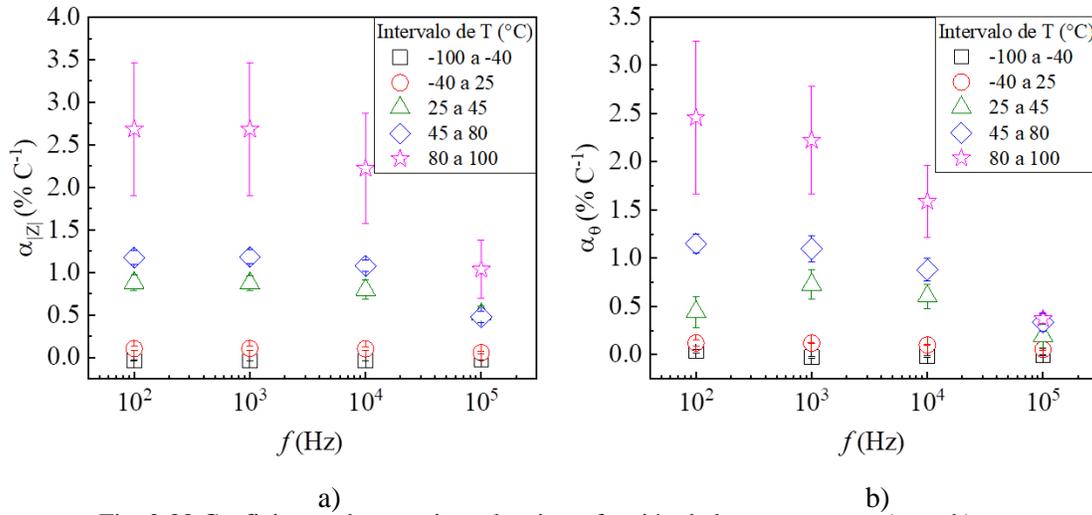


Fig. 2.38 Coeficientes de termioimpedancia en función de la temperatura. a) $\alpha_{|z|}$, b) α_0 .

Al respecto, en DC se sabe que para temperaturas inferiores a la T_g , la movilidad de las cadenas poliméricas en las regiones amorfas del PP y los CNTs alojados en estas se ve restringida [88]. A bajas temperaturas la respuesta eléctrica a la temperatura puede verse influenciada por otros fenómenos que propicien una dependencia negativa con la temperatura [7,201], como la termorresistividad intrínseca de los CNTs [202], la conducción de efecto túnel inducida por fluctuaciones [203] y/o el salto de rango variable inducido por temperatura [204]. En AC, se ha reportado para nanocompuestos CNT/poliéster en concentraciones por encima de percolación [47], a frecuencias inferiores a f_c , que la termioimpedancia es dominada por los mismos mecanismos que dominan la termorresistencia (DC). Como se mencionó anteriormente, la respuesta termorresistiva de este tipo de nanocompuestos puede ser explicada mediante varios mecanismos gobernantes asociados a las interacciones CNT-CNT y CNT-polímero, como el tunelamiento inter-CNTs [3,27,47], que producen cambios importantes en la resistencia con el aumento de la temperatura. Sin embargo, con el aumento de la frecuencia y el consecuente aumento de la contribución de los fenómenos de polarización, la sensibilidad al aumento de la temperatura disminuye, pues la impedancia tiende hacia los mismos valores independientemente de la temperatura (ver Fig. 2.35 a 10^7 Hz). Este fenómeno ha sido observado previamente [47], sin embargo, no ha sido explicado. La disminución de la sensibilidad parece indicar que en la región dominada por la polarización se presenta un fenómeno contrario al de la región dominada por la resistencia eléctrica. En este sentido, se considera que los fenómenos de polarización ocurren solamente en los micro-capacitores formados [79], y el aumento en la polarización provoca la disminución de la impedancia y el

aumento (hacia valores más negativos) del ángulo de fase. Por lo tanto, con la expansión volumétrica del polímero, se espera que aumente también el número de micro-capacitores. Con el objetivo de comparar la respuesta a la temperatura sobre la impedancia eléctrica en AC y DC, en la Fig. 2.39 se presenta un resumen de los valores promedio y una desviación estándar de los coeficientes de sensibilidad a la temperatura en determinados en AC y en DC. Se presentan los valores de $\alpha_{|Z|}$ y α_{θ} a $f = 100$ Hz y los coeficientes de termorresistividad en una configuración de electrodos a través del espesor (α_R), en los mismos intervalos de temperatura. Los valores de $\alpha_{|Z|}$ y α_{θ} fueron determinados a partir del comportamiento de $\Delta|Z|/|Z|_0$ y $\Delta\theta/\theta_0$, considerando como $|Z|_0$ y θ_0 los valores correspondientes a 25 °C. Como se observa en la figura, en todos los intervalos de temperatura se observa mayor sensibilidad en los coeficientes determinados para AC, principalmente en $\alpha_{|Z|}$. Este comportamiento puede ser atribuido a la acción conjunta de las componentes resistiva (gobernada por el tunelamiento y resistencia de contacto inter-CNTs) y la permitiva/capacitiva (gobernada por la formación y modificación de sistemas de micro-capacitores) de la impedancia ante una excitación térmica. A frecuencias inferiores a la frecuencia crítica, los fenómenos de polarización son aún incipientes y no permiten la interacción entre las cargas acumuladas, por lo que los micro-capacitores se comportan como circuitos abiertos [78,79,89]. Esto provoca que sensibilidad a los cambios en la red de CNTs, con la expansión térmica de la matriz, sea mayor que en DC, donde no se presenta la componente permitiva/capacitiva.

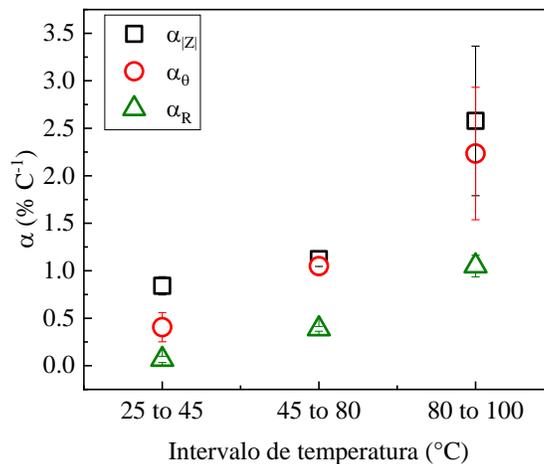


Fig. 2.39 Coeficientes de sensibilidad eléctrica a la temperatura determinados en AC y DC para distintos intervalos de temperatura.

2.3.10 Efecto de la temperatura sobre la respuesta mecánica y piezorresistiva

En la Fig. 2.40 se presentan las curvas de temperatura (T) y resistencia eléctrica (R) contra el tiempo (t) de las mediciones realizadas durante los ensayos de piezorresistividad a 50 °C (Fig. 2.40a) y a 100 °C (2.40b), de acuerdo con el protocolo descrito en la sección 2.2.10. El tiempo $t=0$ corresponde al instante cuando se inició la rutina de calentamiento de la cámara de acondicionamiento adaptada a la máquina de pruebas universales. Como se mencionó en la sección 2.2.9, la temperatura en la cámara se midió en 4 posiciones dentro de la cámara, todas cercanas al espécimen de pruebas, por lo que los valores de T presentados en la Fig. 2.40 representan el promedio de las cuatro mediciones al mismo tiempo.

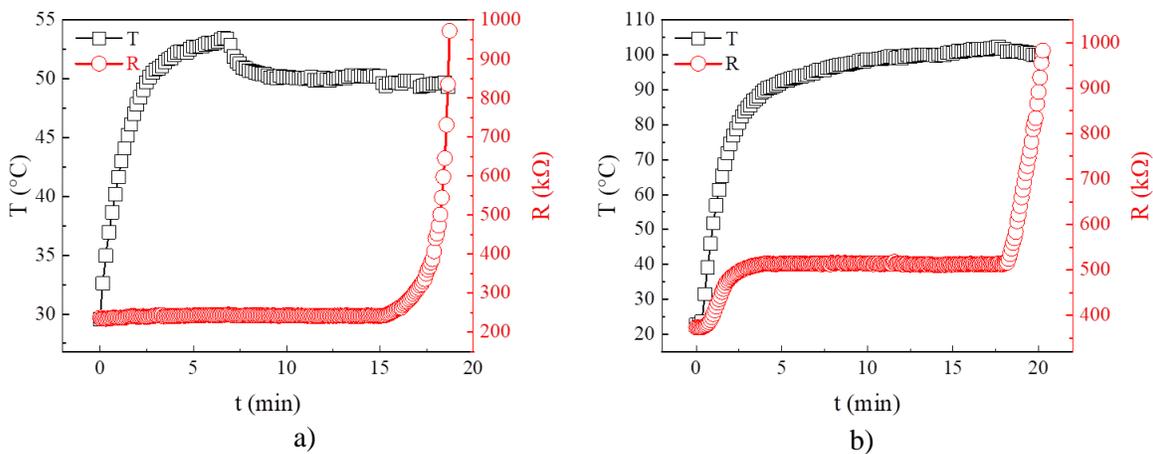


Fig. 2.40 Estabilización de la temperatura y la resistencia eléctrica con el tiempo durante las mediciones de piezorresistividad a diferentes temperaturas. a) 50 °C, b) 100 °C.

En ambas figuras se puede observar que después de 15 min de iniciada la rutina de calentamiento, tanto la señal de T como la de R demuestran haberse estabilizado. Con base en lo anterior, se decidió iniciar la aplicación de carga/deformación a la probeta de tensión a los 15 min de haber iniciado el atemperamiento de la cámara en todas las pruebas piezorresistivas con temperatura.

En la Fig. 2.41 se presentan las curvas de las respuestas mecánica ($\sigma - \epsilon$) y piezorresistiva ($\Delta R/R_0 - \epsilon$) de los nanocompuestos MWCNT/PP al 4% p/p a 25 °C (Fig. 2.41a), 50 °C (Fig. 2.41b) y 100 °C (Fig. 2.41c). Para las tres temperaturas, la respuesta mecánica de los nanocompuestos presentó un comportamiento similar, exhibiendo inicialmente una respuesta cuasi-lineal de aumento de σ con ϵ (régimen elástico). Seguidamente se observa el inicio de la fluencia (cedencia) del material, en la que la tasa del aumento de σ con ϵ deja ser lineal (régimen elasto-plástico). Finalmente, ocurre la fluencia plástica del material, a partir de la cual no existe aumento significativo de σ con ϵ ; incluso, σ disminuye hasta que el material falla.

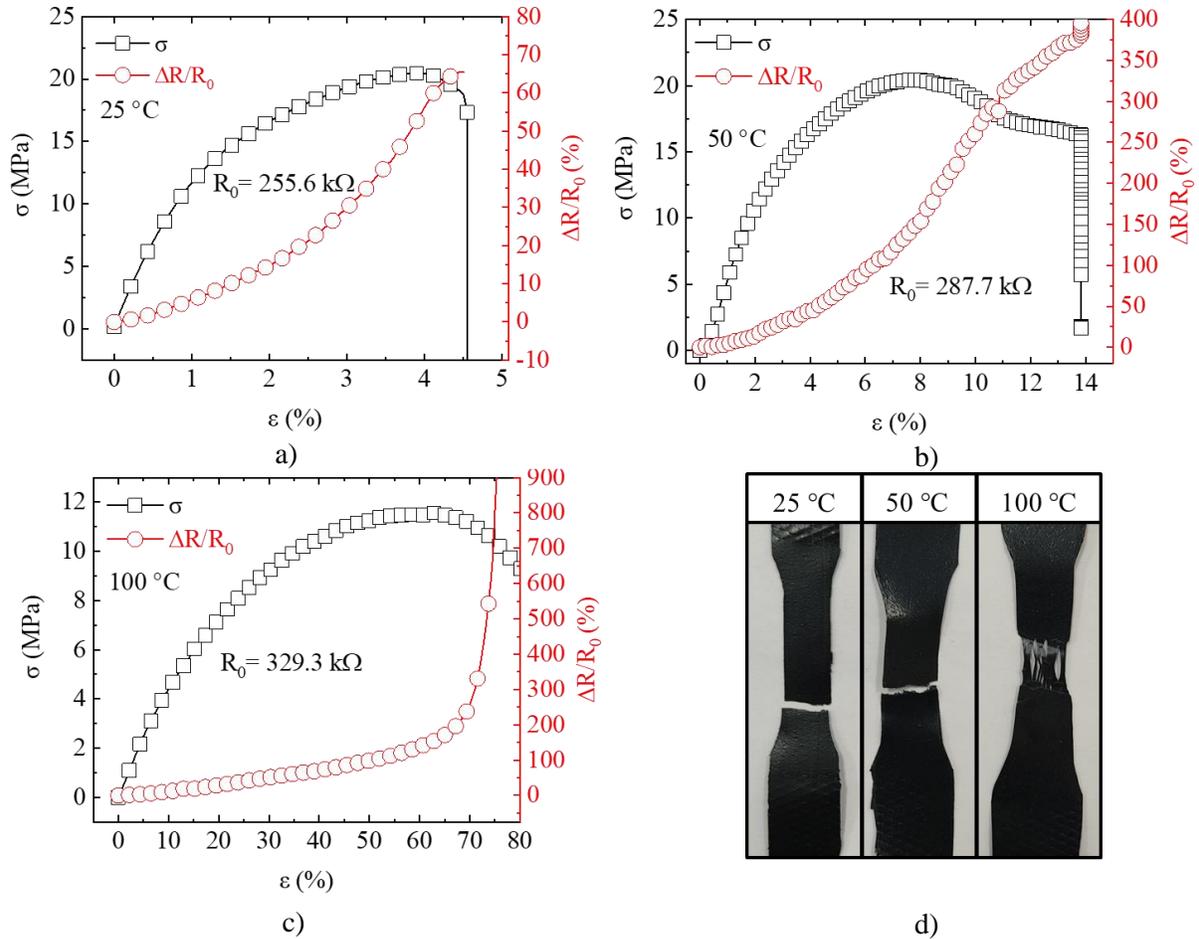


Fig. 2.41 Respuesta mecánica y piezorresistiva de los nanocompuestos MWCNT/PP al 4 % p/p a diferentes temperaturas. a) 25 °C, b) 50 °C, c) 100 °C, d) fotografías de los especímenes después de ser ensayados a las tres temperaturas.

Las diferencias en el comportamiento mecánico a las tres temperaturas radican en el nivel de deformación en el que los mencionados efectos ocurren, ver escalas numéricas del eje horizontal. Según el criterio del 0.1 % de corrimiento [154], la fluencia del material a 25 °C ocurre en $\epsilon \sim 1.15\%$, en $\epsilon \sim 2.5\%$ para 50 °C y en $\epsilon \sim 5.7\%$ para 100 °C. Sin embargo, la diferencia más importante en la respuesta mecánica a la temperatura se observa en la deformación última (a la falla del material). A temperatura ambiente ($\sim 25\text{ °C}$), como se presenta en la Fig. 2.41, los especímenes fallaron a $\epsilon \sim 4.5\%$, mientras que a 50 °C los especímenes fallaron en $\epsilon \sim 15\%$. Por su parte, a 100 °C los especímenes fluyeron sin presentar ruptura hasta niveles de más 200 %. En la Tabla 2.3 se presenta un resumen de los valores promedio y una desviación estándar de esfuerzo a la fluencia (σ_f), deformación a la fluencia (ϵ_f) y la deformación a la falla (ϵ_{max}) de los nanocompuestos ensayados a las tres temperaturas.

Tabla 2.3 Resumen de los valores de esfuerzo a la fluencia (σ_f), deformación a la fluencia (ε_f) y la deformación a la falla (ε_{max}) de los nanocompuestos ensayados a las tres temperaturas.

Temperatura (°C)	σ_f (MPa)	ε_f (%)	ε_{max} (%)
25	11.9 (\pm 0.03)	1.15 (\pm 0.03)	4.5 (\pm 0.2)
50	14.3 (\pm 0.8)	2.5 (\pm 0.1)	15.5 (\pm 2.6)
100	2.5 (\pm 1.2)	5.7 (\pm 1.1)	82 (\pm 6.2)

En la Fig. 2.41d se presentan fotografías de los especímenes después de ser ensayados a las tres temperaturas, que demuestra las diferencias en el modo de falla por efecto de la temperatura. A 25 °C y 50 °C la falla del material sucedió por ruptura dúctil del espécimen. La falla a 50 °C se observa con un ángulo mayor respecto a la horizontal, indicando mayor ductilidad; además, a esta temperatura previo a la falla se pudo observar ligeramente la aparición de microgrietas puenteadas por fibrillas de polímero (referido como “crazing” en inglés). Esta ruptura representa la primera etapa de la falla en las regiones amorfas de los polímeros, y se caracteriza por formación de microgrietas que permanecen unidas por fibrillas del polímero [199,205]. Por su parte a 100 °C, el fenómeno de ruptura fibrilar fue aún más marcado y continuó hasta que las dos partes del espécimen solamente se mantuvieron conectadas por algunos ligamentos de material polimérico, como se observa en la Fig. 2.41d. Sin embargo, hay que recalcar que a 100 °C la aparición de las microgrietas y la ruptura fibrilar se presentó a niveles de deformación mucho mayores que a 50 °C. Esto es debido a que a altas temperaturas se favorece el aumento de la ductilidad del material y se retrasa la aparición de las microgrietas y la falla [205,206]. Por otra parte, a pesar de que a 100 °C se presenta la ruptura fibrilar, las fibrillas que permanecen conectadas (ver Fig. 2.41d a 100 °C) son capaces de soportar y transmitir los esfuerzos, permitiendo que el material continúe deformándose sin disminuir sin aumentar la carga soportada ni romperse de manera abrupta, como se observa en el inserto de la Fig. 2.41c.

Para complementar el estudio mecánico, en la Fig. 2.42 se presenta la evolución del módulo de almacenamiento (E'), el módulo de pérdida (E'') y el coeficiente de amortiguamiento ($Tan \delta$) con la temperatura obtenidos del DMA de los nanocompuestos. A partir del estudio de DMA se determinó que, a 25 °C, E' presentó valores de ~1.9 GPa. Al aumentar la temperatura a 50 °C, el valor de E' se redujo en un 20 %, mientras que a 100 °C el valor de E' se redujo hasta en un 70 %. Por su parte, E'' presentó un aumento de ~ 10% de 25 °C hasta 65 °C; posteriormente disminuyó hasta un ~ 45 % a 150 °C. En el caso de $Tan \delta$, esta aumentó de manera no lineal en todo el

intervalo; de 25 °C a 85 °C se observa un aumento desde ~0.01 hasta ~0.08. Entre 85 °C y 120 °C se observa un hombro en que la razón de cambio de $\text{Tan } \delta$ con la temperatura disminuyó, para luego aumentar de nuevo hasta llegar a 150 °C. El comportamiento dinámico-mecánico (E' , E'' y $\text{Tan } \delta$) en función de la temperatura corresponde con los reportes en la literatura para nanocompuestos con matriz de PP [207–209].

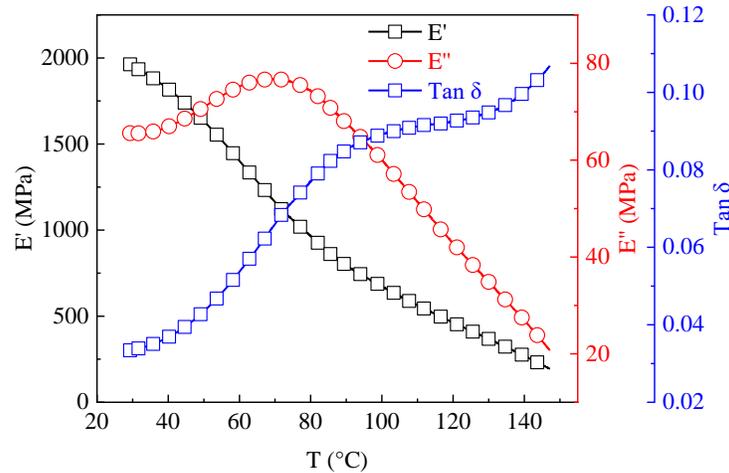


Fig. 2.42 Respuesta dinámico-mecánica de los nanocompuestos MWCNT/PP al 4 % p/p como función de la temperatura.

El intervalo de temperatura explorado por DMA se encuentra dentro de la región de la meseta elastomérica del material, en la que se presenta un comportamiento viscoelástico del polímero [210]. Dicha región se encuentra entre la T_g (temperatura de transición vítrea) y la T_m (temperatura de fusión) de las cadenas poliméricas, que en este caso corresponden a -40 °C y 169.5 °C respectivamente, ver Fig. 2.34. Esta región se caracteriza por la reducción en las propiedades mecánicas de los materiales puesto que las regiones amorfas del polímero adquieren mayor movilidad en sus cadenas (como se observa para E''), mientras que las regiones cristalinas aún mantienen su conformación y empaquetamiento definidos. Durante la carga/deformación, el desenredamiento de las cadenas poliméricas en las regiones amorfas opone menor resistencia a la deformación, mientras que las regiones cristalinas (que ofrecen mayor resistencia a la deformación) se mantienen aún conectadas [29,208,209]. En la imagen del espécimen ensayado a 100 °C se observa de manera clara este fenómeno, ver la Fig. 2.41d. La alta movilidad de las zonas amorfas de las cadenas poliméricas provoca una disipación de la energía, lo que explica el aumento en E'' entre 25 y 65 °C [210], que llega a un máximo en $T \sim 80$ °C. Sin embargo, la alta movilidad de las cadenas puede causar que estas se arreglen y propiciando el movimiento de las nanoestructuras,

provocando estas restrinjan dicha movilidad y la capacidad de disipar energía. Por lo tanto, se esperarían dos efectos encontrados, el aumento de la movilidad por el aumento de la temperatura y la restricción de la movilidad por la presencia de las nanoestructuras. La disminución de E'' para $T > 80$ °C indica que el segundo efecto es el dominante. Lo anterior es apoyado por el comportamiento de $\tan \delta$, puesto que el cambio de pendiente observado para 80 °C $< T < 120$ °C indica la aparición de relajaciones de tipo α [211]. Este tipo de relajaciones están relacionadas con el deslizamiento y rotación de las regiones cristalinas del polímero, promovidos por la movilidad de las regiones amorfas entre ellas [212]. Sin embargo, la pendiente cambia de nuevo formando un hombro, por lo que ese movimiento segmental se ve restringido, probablemente por el ingreso de las nanoestructuras a las regiones amorfas entre los cristalitas.

En la Fig. 2.43 se presenta una gráfica comparativa de las curvas de la respuesta piezorresistiva exhibida en las tres temperaturas evaluadas en el intervalo de $0 \leq \varepsilon \leq 3$ % (niveles de deformación en que se calcula la sensibilidad piezorresistiva). Como se observa en la figura, al igual que en las propiedades mecánicas, la temperatura tuvo un efecto importante en la respuesta piezorresistiva de los nanocompuestos. De hecho, la disminución en las propiedades mecánicas tiene un efecto importante sobre la respuesta piezorresistiva del material.

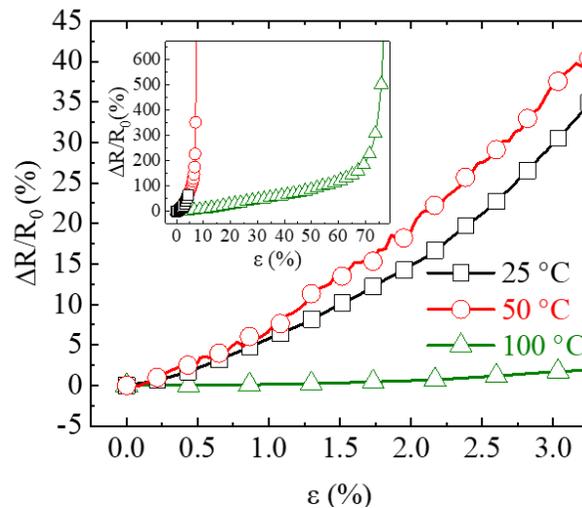


Fig. 2.43 Comparativo del comportamiento piezorresistivo a las diferentes temperaturas.

Los valores máximos de $\Delta R/R_0$ alcanzados fueron considerablemente diferentes para cada temperatura, además de que no se produjeron a los mismos niveles de deformación, como se observa en el inserto de la Fig. 2.43. Al respecto, en la Tabla 2.4 se presenta un resumen de los valores de $\Delta R/R_0$ máximos alcanzados en las tres temperaturas a distintos niveles de deformación, incluyendo la deformación a la falla (ε_{max}).

Tabla 2.4 $\Delta R/R_0$ para distintos niveles de deformación de nanocompuestos MWCNT/PP al 4 % p/p ensayados a tres temperaturas.

Temperatura (°C)	$\Delta R/R_0$ (%) @ $\varepsilon=3\%$	$\Delta R/R_0$ (%) @ $\varepsilon=4.5\%$	$\Delta R/R_0$ (%) @ $\varepsilon=15.5\%$	$\Delta R/R_0$ (%) @ $\varepsilon=82\%$
25	30 (± 1.5)	67 (± 1.2)	-	-
50	37 (± 3.5)	75 (± 4.1)	410 (± 12.5)	-
100	1.5 (± 0.2)	8.2 (± 1.4)	20 (± 2.8)	> 1500

Como se observa en la tabla, a niveles de deformación de $\varepsilon \leq 3\%$ elevar la temperatura del material a 50 °C originó un aumento en la sensibilidad piezorresistiva respecto a 25 °C, mientras que a 100 °C dicha sensibilidad decayó de manera importante en ese nivel de deformación pequeña. Sin embargo, como se presenta en la Tabla 2.4 a 100 °C se alcanzan valores considerablemente mayores de $\Delta R/R_0$ (> 1500 %) a niveles de deformación superiores a $\varepsilon=82\%$. Para cuantificar el efecto de la temperatura sobre la sensibilidad piezorresistiva a bajas deformaciones de los nanocompuestos, en la Fig. 2.44 se presentan los valores promedio y una desviación estándar de los factores de sensibilidad piezorresistiva (k_R) de 5 especímenes ensayados en cada una de las tres temperaturas exploradas, determinados mediante la Ec. (2.5) para dos intervalos de deformación. El nivel máximo de deformación usado para cuantificar k_R fue de $\varepsilon = 3\%$, ya que a mayores valores de deformación pueden existir valores muy altos de $\Delta R/R_0$ pero no se garantiza la reversibilidad requerida para que este fenómeno sea propiamente denominado piezorresistividad [166].

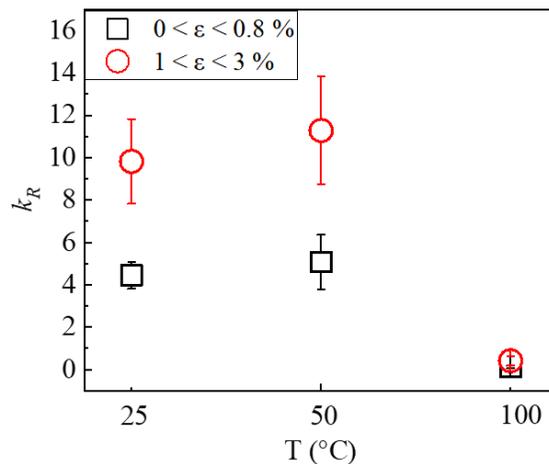


Fig. 2.44 Factores de sensibilidad piezorresistiva de los nanocompuestos MWCNT/PP al 4 % p/p a diferentes temperaturas para dos intervalos de deformación.

Como se observa en la Fig. 2.44, para las tres temperaturas estudiadas, la sensibilidad piezorresistiva es mayor para el intervalo $1\% \leq \varepsilon \leq 3\%$. Para ambos intervalos de deformación, se observa un aumento de la sensibilidad a 50 °C respecto a la sensibilidad a temperatura ambiente

(aumento de $\sim 9\%$ para $\varepsilon \leq 0.8\%$ y de $\sim 15\%$ para $1\% \leq \varepsilon \leq 3\%$). A $100\text{ }^\circ\text{C}$, la sensibilidad cayó drásticamente respecto a $25\text{ }^\circ\text{C}$ para estos intervalos de deformación unitaria (disminución de $\sim 97\%$ para $\varepsilon \leq 0.8\%$ y de $\sim 95\%$ para $1\% \leq \varepsilon \leq 3\%$). Como se observa en la Fig. 2.44, la mayor sensibilidad para los ensayos a $50\text{ }^\circ\text{C}$ está relacionada con la respuesta termomecánica del material observada en el DMA de la Fig. 2.42. En dicha figura, se observa que a partir de los $50\text{ }^\circ\text{C}$ (de $50\text{ }^\circ\text{C}$ a $70\text{ }^\circ\text{C}$) ocurre un aumento importante en E'' , así como decrementos importantes en E' (20% de decaimiento a $50\text{ }^\circ\text{C}$, respecto al valor inicial a temperatura ambiente). Esto indica una alta movilidad de las cadenas poliméricas, lo que propicia que la conducción eléctrica ocurra principalmente mediante fenómenos como el tunelamiento y el salto de electrones [31]. Por lo tanto, el aumento de la sensibilidad a $50\text{ }^\circ\text{C}$ se atribuye al favorecimiento del tunelamiento y el salto de los electrones, ambos asistidos por la temperatura y activados por la deformación mecánica del material [29]. Además, la contribución de la termorresistividad intrínseca de los MWCNTs (negativa) [202] puede producir una disminución en la piezorresistividad del nanocompuesto a temperaturas elevadas [29]. De igual manera, como ya es sabido, los MWCNTs pueden fungir como agentes de nucleación y formar cristales en las cadenas de PP alrededor de ellos [168,169,181]. Entonces, a $100\text{ }^\circ\text{C}$, las regiones amorfas del polímero experimentan alta movilidad, mientras que las regiones cristalinas aún mantienen cierto grado de empaquetamiento [7], ofreciendo mayor resistencia a la deformación mecánica. Por lo tanto, se puede elucidar que a $100\text{ }^\circ\text{C}$ los MWCNTs pudieran experimentar baja movilidad dentro del polímero, produciendo menores cambios en la red percolativa y menor sensibilidad piezorresistiva.

Un trabajo con el mismo tipo de nanocompuestos (MWCNTT/PP) obtenidos por manufactura aditiva, realizado recientemente por Verma *et al.* [29], reporta un comportamiento similar. En dicho trabajo se observa una disminución en módulo de Young y la resistencia a la tensión de los materiales, con el aumento de la temperatura. En dicho trabajo, la sensibilidad piezorresistiva (determinada para $\varepsilon \leq 0.2\%$) fue determinada a 30 , 60 y $100\text{ }^\circ\text{C}$. De $30\text{ }^\circ\text{C}$ a $60\text{ }^\circ\text{C}$ se observó un aumento importante en la sensibilidad, mientras que a $100\text{ }^\circ\text{C}$ dicha sensibilidad disminuyó de manera importante, hasta valores inferiores que los determinados a $30\text{ }^\circ\text{C}$. Cabe mencionar que en dicho trabajo se reportan sensibilidades de 27.8 para $30\text{ }^\circ\text{C}$, 52.3 para $60\text{ }^\circ\text{C}$ y 6.9 para $100\text{ }^\circ\text{C}$, para nanocompuestos con 4% de MWCNTs, los cuales fueron considerablemente superiores a los obtenidos en el presente estudio. Sin embargo, el nivel de deformación seleccionado para la determinación de la sensibilidad parece estar relacionado con fenómenos irreversibles. Además, el

proceso de manufactura usado en dicho trabajo propicia un cierto grado de alineación de los MWCNTs en la dirección de la aplicación de la carga, lo que puede propiciar una mayor sensibilidad piezorresistiva [29,33]. Nótese que, en nuestro caso, si se calcula la sensibilidad piezorresistiva para la muestra ensayada a 100 °C en un intervalo de $60 \% \leq \varepsilon \leq 75 \%$, se obtiene un valor de $k_R \sim 15.8$. Sin embargo, a este nivel de deformación y temperatura la sensibilidad muy probablemente se relaciona con eventos mecánicos y termomecánicos irreversibles, por lo que la definición de piezorresistividad puede verse comprometida [166].

CAPÍTULO 3

SENSOR TÁCTIL POLIMÉRICO

3.1 Metodología

3.1.1 Diseño y fabricación del prototipo de sensor táctil

Los resultados obtenidos en la caracterización multisensorial de las películas de MWCNT/PP indicaron que estos nanocompuestos son aptos para el desarrollo de sensores que operan bajo los mecanismos de transducción de piezorresistividad y termorresistividad. Igualmente, de acuerdo con dichos resultados, las películas MWCNT/PP al 4 % p/p exhibieron la mayor sensibilidad tanto ante estímulos mecánicos (piezorresistividad) como térmicos (termorresistividad), por lo que el prototipo de sensor táctil se desarrolló a partir de estos nanocompuestos. Debido a los alcances de este trabajo, solamente se trabajó con el diseño de un prototipo de sensor táctil piezorresistivo, dejando el desarrollo de un prototipo de sensor térmico como una semilla futura. Sin embargo, los ensayos termorresistivos dejaron claro que esto es posible. Ya que el mecanismo de piezorresistividad transduce los estímulos táctiles en cambios de resistencia eléctrica (R), el principio de medición del sensor es el monitoreo de los cambios fraccionales de R ($\Delta R/R_0$) producidos entre un par de electrodos al aplicar un estímulo táctil sobre la superficie del sensor. Para localizar la posición del estímulo, se recurrió a un arreglo de electrodos localizados en la periferia del sensor, como se esquematiza en la Fig. 3.1.

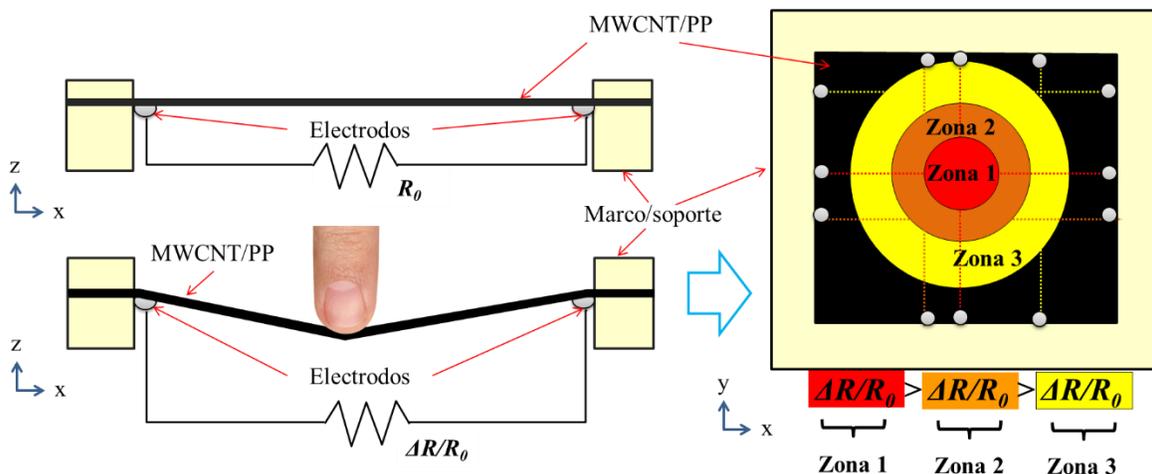


Fig. 3.1 Principio general de funcionamiento del prototipo de sensor táctil.

Al instrumentar la película nanocompuesta con un arreglo espacial de electrodos, se correlaciona el $\Delta R/R_0$ del conjunto de electrodos con la ubicación en la que se aplicó el contacto. Se espera que

el par de electrodos más cercano a la posición de contacto sea quien indique la mayor $\Delta R/R_0$. De acuerdo con el esquema de la Fig. 3.1, al aplicar un pulso sobre el sensor, la zona 1 (marcada en color rojo) indica la posición en la que se aplicó el pulso que presenta un cambio fraccional de resistencia $(\Delta R/R_0)_1$; la zona 2 (marcada en color naranja) indica el área adyacente a la ubicación en la que se aplicó el pulso, con $(\Delta R/R_0)_2$; mientras que la zona 3 (marcada en color amarillo) indica la zona más lejana a la posición en la que se aplicó el pulso con $(\Delta R/R_0)_3$. Por lo tanto, se espera que los conjuntos dentro de cada zona presenten $(\Delta R/R_0)_1 > (\Delta R/R_0)_2 > (\Delta R/R_0)_3$. Las dimensiones del sensor se establecieron tomando como referencia las dimensiones del panel táctil de un teclado portátil comercial TC15 de la marca ELE-GATE (ver Fig. 3.2a), que son de (5 x 5) cm.

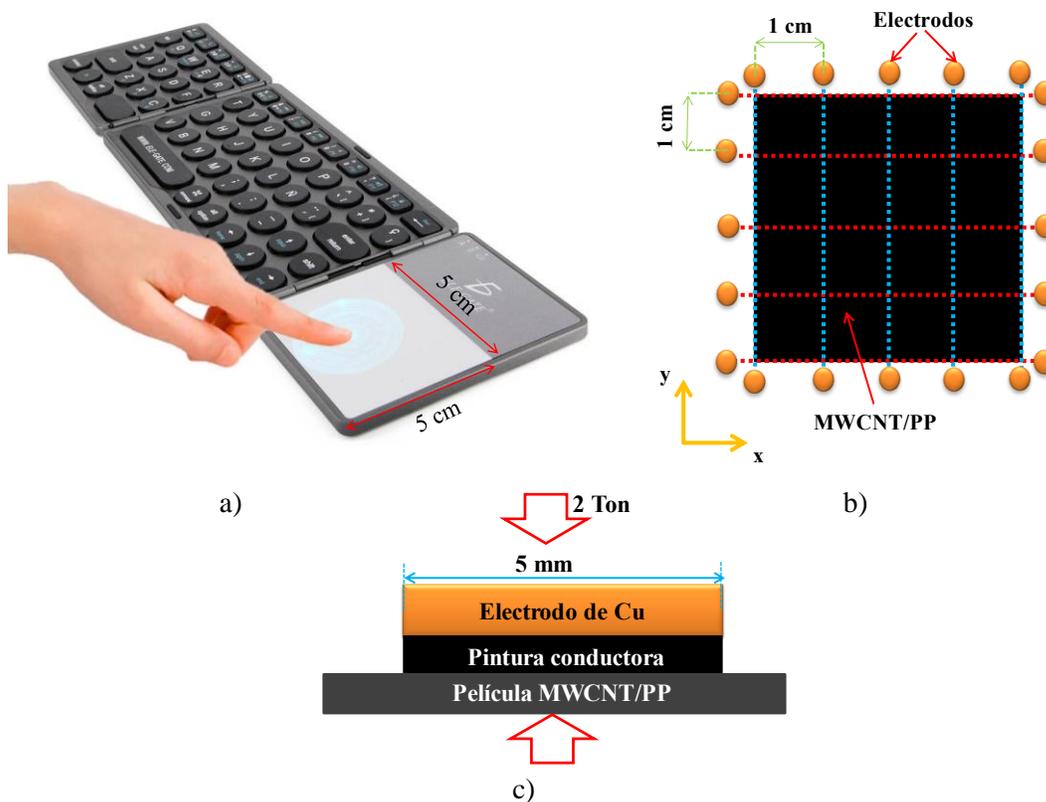


Fig. 3.2 Dimensiones y distribución de electrodos del prototipo de sensor táctil. a) Teclado portátil tomado como referencia (modificado de ele-gate.com [213]), b) esquema de la distribución de electrodos, c) esquema de la composición y el ensamblaje de cada uno de los electrodos.

De acuerdo con la literatura [214,215], el área de contacto típica de un dedo humano es de 1 cm^2 y se requiere una resolución espacial de $0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$, por lo que cada terminal se separó 1 cm entre sí. Para definir la disposición de los electrodos se investigó primeramente la configuración de electrodos dispuestos en forma de matriz en toda el área de medición, así como una segunda configuración de electrodos solamente en la periferia del área de medición (Fig. 3.2b). Sin

embargo, debido a la menor complejidad en la instrumentación por requerir menor número de electrodos fijados sobre la película, se optó por la configuración con los electrodos en la periferia del área de medición (Fig. 3.2b), como se ha implementado en otros trabajos reportados en la literatura [14,21,215]. El monitoreo de resistencia eléctrica se realiza entre pares de electrodos encontrados, según la Fig. 3.2b, en la dirección x entre los electrodos superiores e inferiores (pares indicados por líneas punteadas azules), y en la dirección y entre los electrodos de la derecha e izquierda (pares indicados por líneas punteadas rojas).

Para establecer la morfología y composición de los electrodos, el principal reto fue lograr establecer una buena conexión eléctrica entre estos y la superficie de las películas MWCNT/PP, puesto que la estructura química del PP dificulta la adhesión sobre su superficie. De acuerdo con esto, inicialmente se probaron varias configuraciones de electrodos en las que no fuera necesario cementar los electrodos a la película nanocompuesta, sino que al aplicar un pulso sobre la superficie del sensor se propiciara el contacto entre los electrodos y la película nanocompuesta. Sin embargo, esta configuración genera resistencias de contacto muy altas, además de que dificulta valores reproducibles entre mediciones. Igualmente, se probó fijar térmicamente los electrodos a la película, sin embargo, este proceso comprometió la estabilidad estructural de la misma. Finalmente, el sistema de fijación que produjo los mejores resultados fue cementar electrodos metálicos sobre una de las superficies de la película nanocompuesta mediante el uso de pintura conductora (Bare Conductive). En esta configuración seleccionada la terminal metálica está en conexión eléctrica permanente con la película nanocompuesta, como se indica en el esquema de la Fig. 3.2c. Para esto se consideraron electrodos de cobre circulares de 5 mm de diámetro, sobre los cuales se aplicó pintura conductora hasta cubrir toda su superficie. Finalmente, para fijar el electrodo sobre la película MWCNT/PP, se aplicó una presión de ~ 998 MPa (2 Ton).

Teniendo en cuenta lo anterior, con la ayuda del software EAGLE (AUTODESK Inc., CA, EE. UU.), se diseñó la placa de circuito impreso (PCB por sus siglas en inglés) que se presenta en la Fig. 3.3. La PCB consistió en un arreglo de 20 electrodos de cobre de 5 mm de diámetro cada uno alrededor del área de trabajo $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ en la cara inferior de la PCB, de tal manera que se realizan 10 mediciones de resistencia eléctrica (5 verticales y 5 horizontales). Cada electrodo está conectado con las pistas de cobre (en la cara opuesta de la placa) con conexiones a través del espesor de la placa. Por su parte, las pistas conectan los electrodos con un arreglo de terminales preparado para soldar un conector de 2.54 mm de 20 vías y 2 filas tipo macho. Igualmente, la PCB fue diseñada

con 16 agujeros de 9/64" de diámetro para usar tornillos que aseguran el montaje final de la película nanocompuesta.

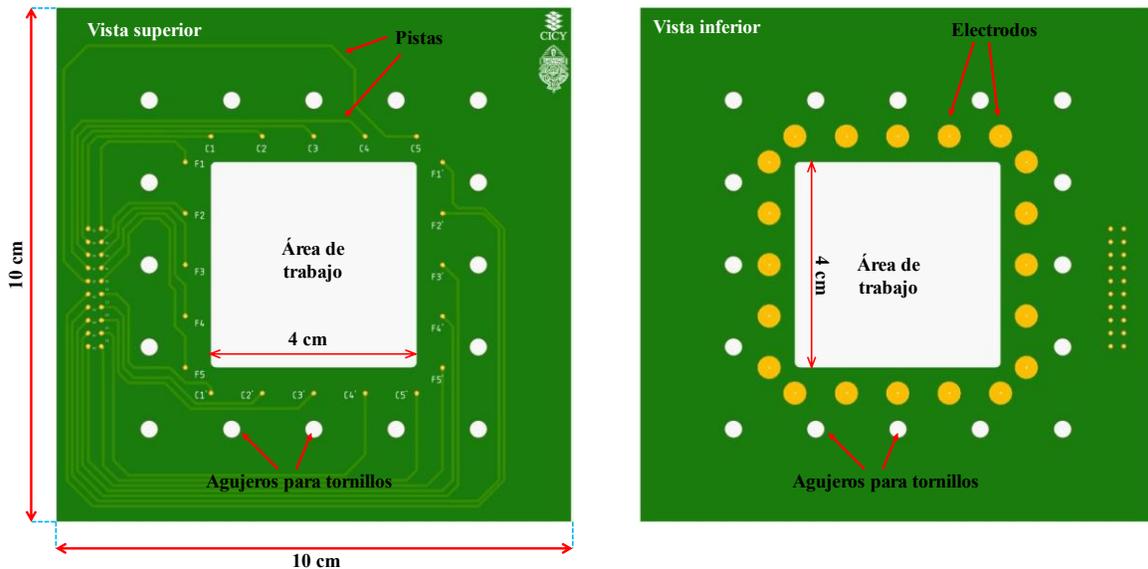


Fig. 3.3 Diseño de la placa de circuito impreso (PCB). Vista superior (izquierda), vista inferior (derecha).

En la cara inferior de la PCB se cementó una sección de 6 cm × 6 cm de la película MWCNT/PP al 4 % p/p, aplicando pintura conductora en las posiciones de cada uno de los electrodos de la PCB. El ensamble del prototipo de sensor táctil está compuesto por la PCB a manera de marco o soporte superior y una placa de resina epóxica fibrorreforzada con agujeros para tornillo en la misma posición que la PCB, como marco inferior, como se esquematiza en la Fig. 3.4.

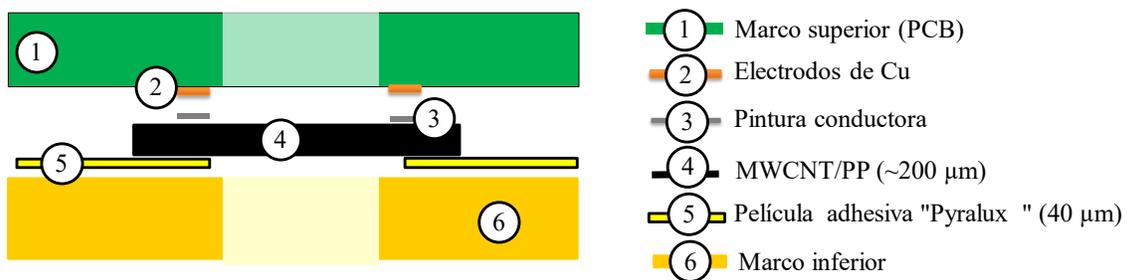


Fig. 3.4 Componentes del ensamblaje del prototipo de sensor táctil.

Entre los marcos, adherida a la PCB se encuentra la película MWCNT/PP, y entre la película nanocompuesta y el marco inferior se adicionó una película acrílica adhesiva para PCBs comercialmente conocida como "Pyralux" (Dupont, Wilmington, DE, EE. UU.) de 40 μm de espesor. El proceso de ensamblado se realiza mediante termocompresión, aplicando ~998 MPa (2

ton) a 120 °C durante 1 h. Finalmente, se aseguró la estabilidad del ensamblaje usando tornillos de acero inoxidable de 1/8”.

En la Fig. 3.5a se presenta un esquema del ensamblaje final, donde se observa que la película MWCNT/PP queda confinada entre los marcos/soportes y asegurada por los tornillos y la película adhesiva. Como se observa también en las fotografías la Fig. 3.5b, en el área de trabajo del sensor la película está dispuesta a manera de membrana.

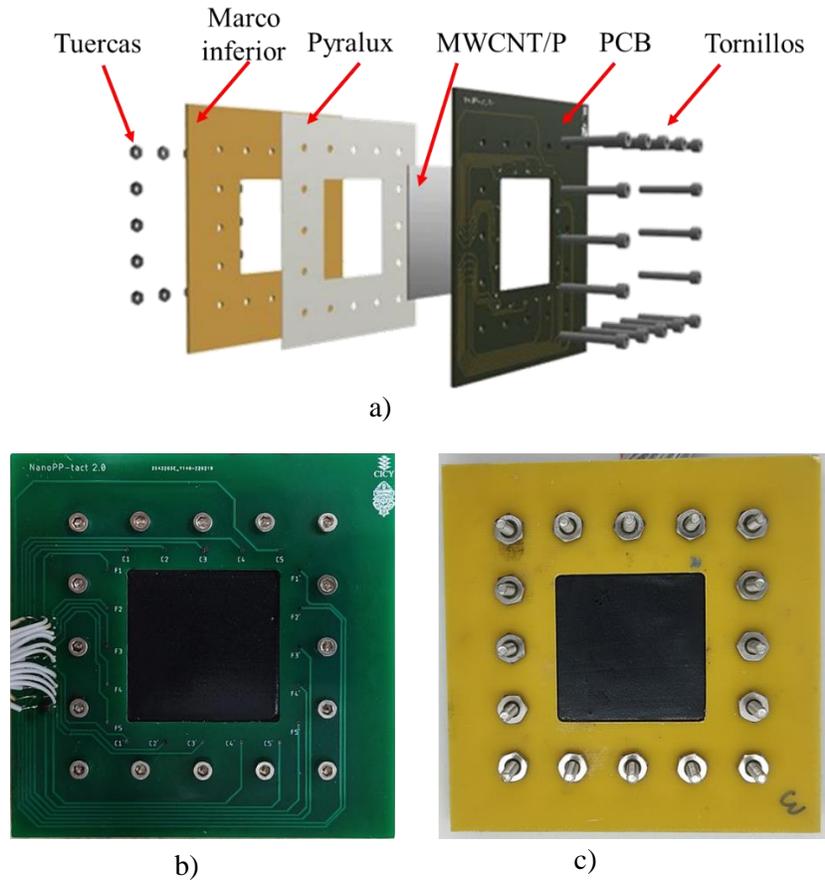
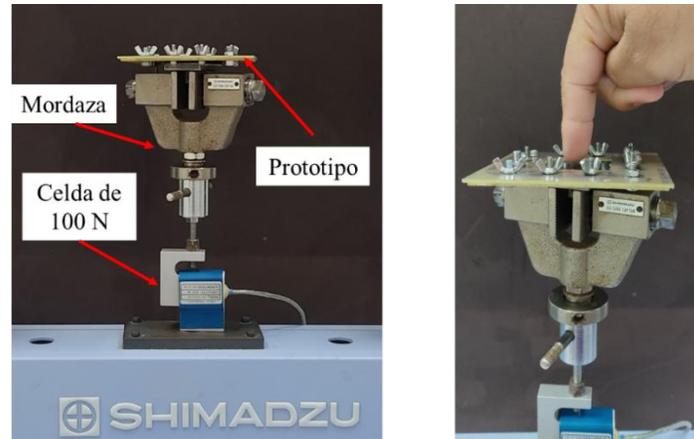


Fig. 3.5 Prototipo de sensor táctil. a) Dibujo a explosión del ensamblaje final, b) fotografía de la vista superior del prototipo, c) fotografía de la vista inferior del prototipo.

3.1.2 Caracterización de la respuesta a estímulos táctiles

El primer parámetro de importancia requerido en esta investigación, para que sea realista en una aplicación como la de la Fig. 3.2a, es la fuerza aplicada a un sensor táctil de este tipo. En la literatura no existe un consenso al respecto, o el intervalo es muy amplio, pues existen reportes de medir fuerzas táctiles (F_c) desde 0.3 N hasta 70 N [15,21]. Debido a esto, primeramente se llevó a cabo un estudio con representatividad estadística para determinar la magnitud de la fuerza típica que ejerce un dedo al entrar en contacto con una superficie. Para ello se adaptó una celda de carga de

100 N a una máquina de pruebas universales Shimadzu AGS-X como se muestra en la Fig. 3.6, y se colocó sobre dicha celda uno de los prototipos desarrollados. Con esta configuración (celda de carga invertida), al tocar la superficie del prototipo se mide la fuerza aplicada sobre este.



a) b)

Fig. 3.6 Experimento para la determinación de la fuerza de contacto de un dedo humano. a) Montaje experimental, b) ejemplo del contacto táctil sobre el prototipo durante la prueba.

Para tener datos representativos de F_c , 25 sujetos de ambos sexos con edades entre 24 y 52 años aplicaron 40 pulsos cada uno con el dedo índice sobre el prototipo, para tener un total de mil datos recabados. Los datos obtenidos fueron analizados usando el software Minitab (State College, PA, EE. UU.), ajustando los datos a varias distribuciones estadísticas, como la exponencial de dos y tres parámetros, LogNormal de dos y tres parámetros, Weibull de dos y tres parámetros, y la LogLogística de dos y tres parámetros, entre otras. De entre ellas, la distribución de probabilidad LogNormal de tres parámetros fue la que proporcionó un mejor ajuste de acuerdo con la prueba de bondad de ajuste de Anderson-Darling (AD) y el valor prueba de relación de verosimilitud (LRT por sus siglas en inglés). Por lo tanto, solo se muestran los resultados del ajuste de los datos experimentales con esta distribución. El parámetro AD es una medida que indica las desviaciones entre la curva de la función de la distribución estadística y la función empírica de los datos experimentales [216]. Por su parte, la LRT es una prueba que indica la comparación de la bondad de ajuste entre una función no restringida con todos los parámetros libres y una con los parámetros restringidos [217]. De acuerdo con lo anterior, la función de distribución con menor valor de AD y valor más cercano a cero es la que ofrece el mejor ajuste con los datos experimentales. En la Tabla 3.1 se presenta la función de densidad de probabilidad de la distribución LogNormal de tres parámetros, así como las ecuaciones para determinar la media (μ_e), mediana (μ_n) y moda (μ_o).

Tabla 3.1 Función de densidad de probabilidad y momentos estadísticos de la distribución LogNormal de tres parámetros.

Función de densidad de probabilidad	μ_e	μ_n	μ_o
$f(x; \mu, \zeta, \gamma) = \frac{1}{(x - \gamma)\zeta\sqrt{2\pi}} e^{\left\{\frac{[\ln(x-\gamma)-\mu]^2}{2\zeta^2}\right\}}$	$\gamma + e^{\left(\mu + \frac{\zeta^2}{2}\right)}$	$\gamma + e^\mu$	$\gamma + e^{(\mu - \zeta^2)}$

En las ecuaciones presentadas en la Tabla 3.1, γ representa al parámetro de umbral o ubicación, μ es el parámetro de escala y ζ es el parámetro de forma de la distribución.

Para calificar la respuesta táctil del prototipo se usaron dos criterios: (i) su capacidad para detectar los estímulos táctiles sobre su superficie, (ii) su capacidad para correlacionar la señal de resistencia eléctrica con la ubicación espacial donde se realizó el estímulo. Esta segunda parte es la más demandante, y se basó en el monitoreo simultaneo de $\Delta R/R_0$ para el conjunto de electrodos mostrados en la Fig. 3.2, mientras se aplica una fuerza de compresión con la máquina de pruebas universales. Para ello, como elemento de carga (palpador) se usó un lápiz táctil comercial (D9008 tipo stylus, Dytimeem), usado típicamente para tabletas electrónicas y teléfono inteligentes. El lápiz tiene 8.95 mm de diámetro en su sección transversal mayor, y la punta táctil es de forma semiesférica con diámetro de 7 mm. Los pulsos se aplicaron con la ayuda de una máquina de pruebas universales Shimadzu AGS-X con una celda de carga de 100 N, sujetando el palpador con una mordaza y aplicando carga cíclica de compresión, como se muestra en la Fig. 3.7a. En este caso, durante cada prueba se aplicaron pulsos de contacto sobre la superficie del sensor, desplazando el palpador con una velocidad de 1 mm/s hasta alcanzar el valor de F_c (determinada previamente), y manteniéndola por 2 s. Posteriormente se retiró la carga, el palpador se alejó 10 mm del sensor, se esperaron 10 s y se aplicó el siguiente pulso. Esto fue automatizado mediante un programa de ciclos de carga y descarga conteniendo 60 pulsos en total por cada experimento. Para realizar las mediciones de resistencia eléctrica, con los 20 electrodos se formaron pares de electrodos que se dividieron en dos direcciones. Como se muestra en la Fig. 3.7b, en la dirección x (pares arreglados en columnas) los electrodos se designaron como C1-C5 y sus pares correspondientes marcados con el símbolo prima ('). Por su parte, en la dirección y (pares arreglados en filas) los electrodos se designaron como F1-F5 y sus pares marcados con el símbolo prima. De esta manera, se realizaron 10 mediciones de resistencia eléctrica de manera simultánea o con el menor tiempo entre cada medición (10 ms).

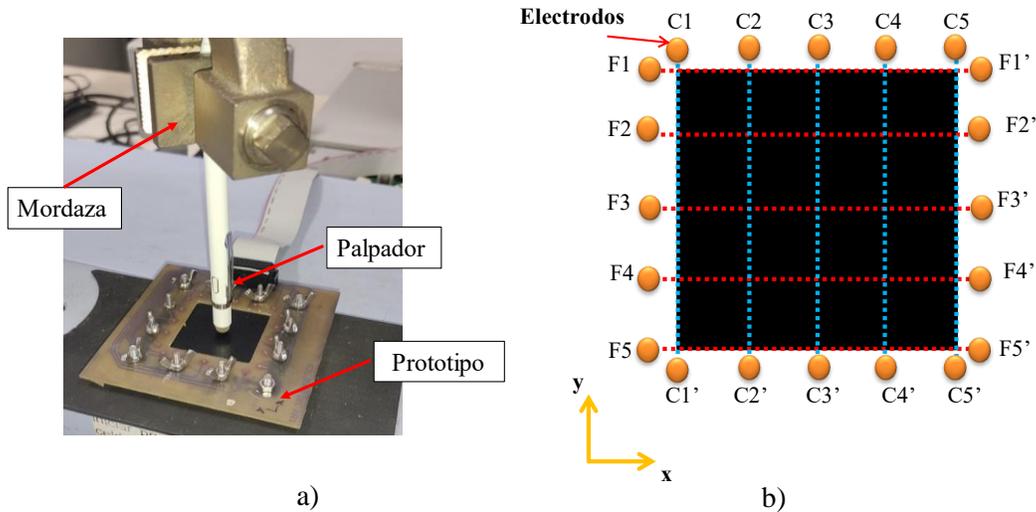


Fig. 3.7 Configuración experimental para la caracterización de la respuesta sensorial del prototipo de sensor táctil. a) Montaje experimental en la máquina de pruebas universales, b) esquema del sistema para realizar las mediciones de resistencia eléctrica entre electrodos.

Debido a esto, las mediciones entre pares de electrodos se realizaron usando un equipo medidor/interruptor multifunción de alto desempeño Keysight 34980A, equipado con un módulo multiplexor de 40 canales modelo 34921A, con un tiempo de espera de 10 ms entre cada medición. Cabe mencionar que durante la prueba se monitoreó la fuerza aplicada por el palpador a través de una señal de voltaje analógico, que fue medido usando el mismo equipo medidor, y se sincronizó con las mediciones de resistencia eléctrica.

3.1.3 Análisis de las señales eléctricas y su calificación

Para investigar la capacidad del sensor de determinar la ubicación de la aplicación del estímulo táctil, la hipótesis es que, al aplicar un pulso sobre el sensor en una posición (x,y) dada, las coordenadas de la ubicación en la que se aplicó dicho pulso deben coincidir con la intersección de los pares de electrodos columnas y filas $(x$ y $y)$ que presentan los mayores valores de $\Delta R/R_0$. En este caso, el valor de $\Delta R/R_0$ se determina a partir del valor R previo a la aplicación del primer pulso (R_0) y el valor de R en el momento en que se aplica la fuerza F_c . En la Fig. 3.8 se presenta una fotografía del prototipo sobre la que se esquematiza el sistema de coordenadas establecido para dividir el área de trabajo del sensor táctil. En este caso las coordenadas están normalizadas con la dimensión del área de trabajo $a=4$ cm.

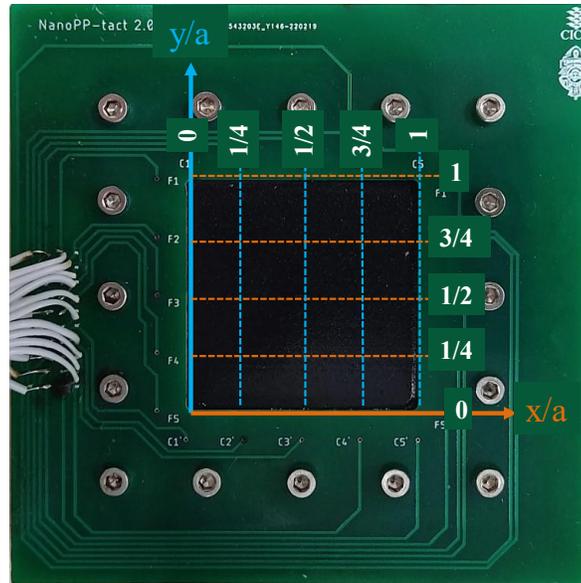


Fig. 3.8 Esquema del sistema de coordenadas del área de trabajo dibujado sobre una fotografía del prototipo de sensor táctil. Las coordenadas están normalizadas con la dimensión del área de trabajo $a = 4$ cm.

Para evaluar el desempeño del prototipo de sensor se estimaron de manera cualitativa la reproducibilidad en las lecturas y la precisión en la localización la ubicación del estímulo táctil. La reproducibilidad hace referencia a la capacidad de obtener la misma salida cuando se aplican los mismos valores de entrada [93]. En este caso, al aplicar los estímulos táctiles con una misma magnitud de F_c en la misma ubicación (x,y) , se evaluó que el conjunto de electrodos que exhibió el mayor valor de $\Delta R/R_0$ en el primer pulso sea el que lo exhiba en los pulsos subsecuentes. Para calificar de modo cualitativo la precisión espacial de las lecturas del sensor se diseñó e implementó un algoritmo sencillo de calificación para asignar un valor de calificación determinado de acuerdo con la precisión con la que las lecturas de $\Delta R/R_0$ logran ubicar la posición en la que se aplicó un pulso. En la Fig. 3.9 se presenta el diagrama de flujo del algoritmo implementado para calificar las lecturas de las señales del sensor. En este caso, por cada pulso, el algoritmo es aplicado una vez para calificar las lecturas de las coordenadas en x y aplicado de nuevo para calificar las lecturas de las coordenadas en y . De este modo, las posibles calificaciones para las coordenadas en x o y son 0.5, 0.25 o 0. Por consiguiente, la calificación de la precisión de la lectura del sensor por cada pulso está dada por la suma de las calificaciones otorgadas por el algoritmo de calificación para las coordenadas en x y y .

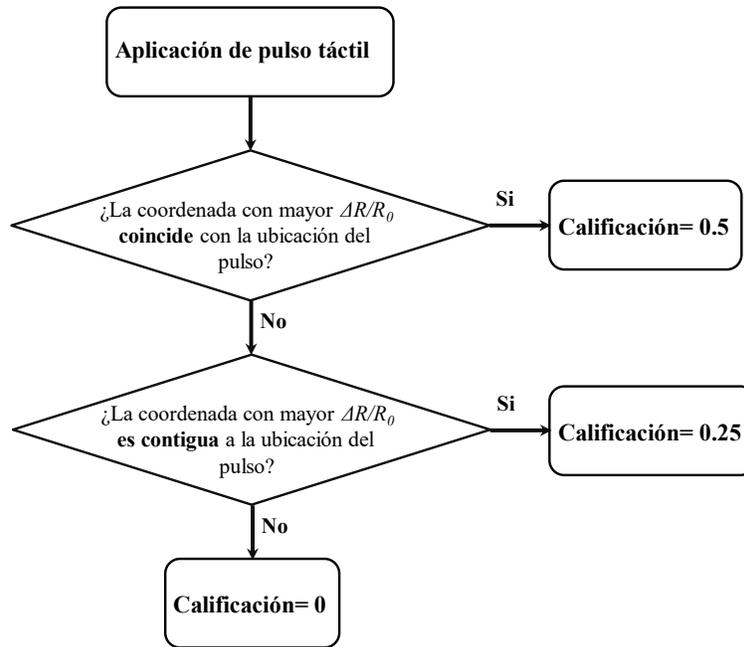


Fig. 3.9 Diagrama de flujo del algoritmo para calificar la precisión del sensor táctil para ubicar la posición de un pulso táctil.

Durante las pruebas, los pulsos con el lápiz táctil fueron aplicados en la ubicación central ($x/a=1/2$, $y/a=1/2$), por lo que se espera que los pares de electrodos correspondientes a $x/a=1/2$ y $y/a=1/2$ (ver Fig. 3.8) sean los que presenten los mayores cambios fraccionales de resistencia eléctrica ($\Delta R/R_0$). En ese caso, se le otorga una calificación de 1.0 al experimento (pulso). En el caso que no sea así, se le otorga 0.75, 0.5, 0.25 o 0, dependiendo de la lejanía entre la posición de los pares de electrodos que presentaron la mayor resistencia eléctrica y el centro, como se representa en la Fig. 3.10

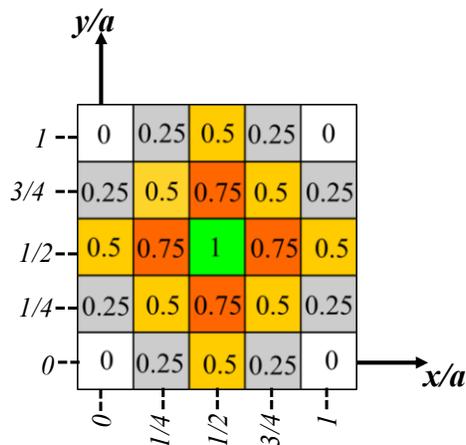


Fig. 3.10 Esquema general de la calificación de la precisión con la que el prototipo de sensor táctil es capaz de detectar un estímulo táctil sobre su superficie en las coordenadas ($x/a=1/2$ y $y/a=1/2$).

Del total de pulsos aplicados para un prototipo, se determinó una calificación base 100 a la precisión exhibida como,

$$Calificacion = \frac{\sum_{i=1}^n (Calificación\ del\ pulso\ i)}{n} \times 100 \quad (3.1)$$

con n siendo el total de pulsos por cada prototipo.

Como se explicará en la sección de resultados, la respuesta sensorial de los prototipos presentó un comportamiento histerético en los primeros pulsos, debido probablemente al acomodo inicial de la película sensitiva en el marco del prototipo. Por ello, de los 60 pulsos aplicados durante las pruebas, solamente los 40 pulsos finales fueron considerados para analizar la respuesta sensorial de los prototipos de sensor táctil, puesto que después del pulso 21 los efectos histeréticos fueron mínimos. De acuerdo con lo anterior, los valores de $\Delta R/R_0$ se determinaron considerando el valor de R_0 como el valor de R previo a la aplicación de pulso 21. Para tener datos representativos de la precisión del prototipo del sensor táctil, dicha prueba se realizó 3 veces para tres prototipos (prototipo 1, prototipo 2 y prototipo 3). Por lo tanto, para cada prototipo la calificación base 100 se calculó a partir de las lecturas de $n=3 \times 40 = 120$ pulsos.

3.2 Resultados

3.2.1 Fuerza típica de contacto sobre un sensor táctil

En la Fig. 3.11 se presenta el histograma de frecuencia de la fuerza de contacto ejercida sobre el prototipo de sensor táctil, conteniendo un total de 1,000 mediciones. A partir de las mediciones de la fuerza de contacto (F_c) para 1,000 pulsos, se obtuvieron valores de $1.9\text{ N} < F_c < 4.5\text{ N}$.

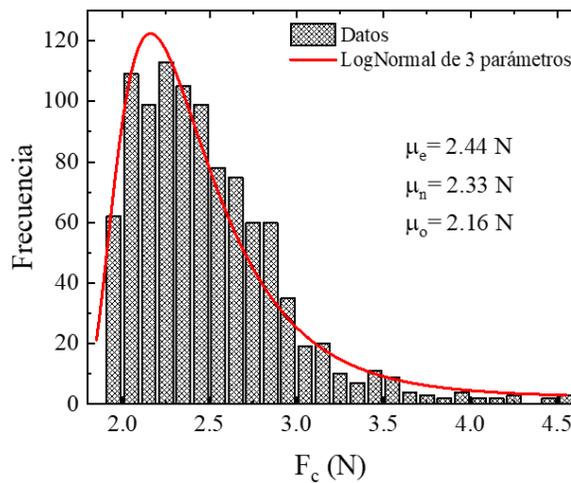


Fig. 3.11 Histograma de frecuencia de fuerza de contacto aplicado sobre el prototipo de sensor táctil.

Como se mencionó en la sección 3.1.2, los resultados fueron ajustados a una distribución estadística LogNormal de tres parámetros que, de acuerdo con las pruebas de bondad de ajuste, presentó el menor valor de $AD= 6.186$ y un valor de $LRT= 0$. A partir del ajuste a la distribución LogNormal de tres parámetros, y de acuerdo con las ecuaciones presentadas en la Tabla 3.1, se obtuvieron los momentos estadísticos de $\mu_e=2.44$ N, $\mu_n= 2.33$ N y $\mu_o= 2.16$ N. En este caso, la media aritmética de los datos coincide con el valor de μ_e , pero los valores de mediana y moda son diferentes. Nótese que, si la distribución estadística fuera normal (simétrica), estos tres momentos coincidirían. Esto se debe a que los datos experimentales presentan una distribución de frecuencia no simétrica, sesgada hacia valores inferiores a la media [218]. En este caso, el factor de asimetría está cuantificado por el parámetro de forma ($\zeta=-0.4381$). Como se presentó en la tabla 3.1, los valores de los momento estadísticos son afectados directamente por el factor de ubicación ($\gamma= 1.692$) que indica el valor de la distribución de probabilidad, y por el valor del factor de escala ($\mu= 0.5652$) que indica la dispersión de los datos experimentales [218,219]. De acuerdo con la distribución estadística de los datos experimentales la μ_e indica el valor esperado (típico) la fuerza de contacto que se ejerce al aplicar un pulso con el dedo índice sobre la superficie del sensor táctil, por lo que se utilizó de modo nominal el valor de $F_c= 2.44$ N para las pruebas de la respuesta sensorial del prototipo de sensor táctil.

3.2.2 Respuesta a distintas magnitudes de fuerza

Las pruebas básicas del funcionamiento del sensor consistieron en determinar la manera en que este responde eléctricamente a estímulos táctiles, para fuerzas de contacto de distintas magnitudes, así como su evolución en el tiempo (t). Para ello, se realizaron experimentos aplicando los estímulos táctiles en la posición central ($x/a=1/2$, $y/a=1/2$), con magnitudes cercanas a los límites de la distribución estadística de fuerza, a saber, $F_c = 1$ N (menor al límite inferior) y $F_c = 4$ N (ligeramente inferior al límite superior). Como se observa en la Fig. 3.12a, desde valores de fuerza tan pequeños como $F_c= 1$ N, las señales de $\Delta R/R_0$ se mantienen en valores cercano a cero hasta antes de la aplicación del primer pulso, y reaccionan exactamente cuándo se aplica la fuerza. Una vez aplicado el primer pulso, se producen variaciones con valores de $\Delta R/R_0$ cercanos al 1 %, tanto para los electrodos de las coordenadas x como para y . De acuerdo con esto, resulta evidente que el sensor es capaz de detectar estímulos de 1 N sobre su superficie. Sin embargo, se observa también que al iniciar la aplicación de los pulsos los valores de $\Delta R/R_0$ no retornan a cero después de retirar el contacto, sobre todo para las lecturas de las coordenadas en x .

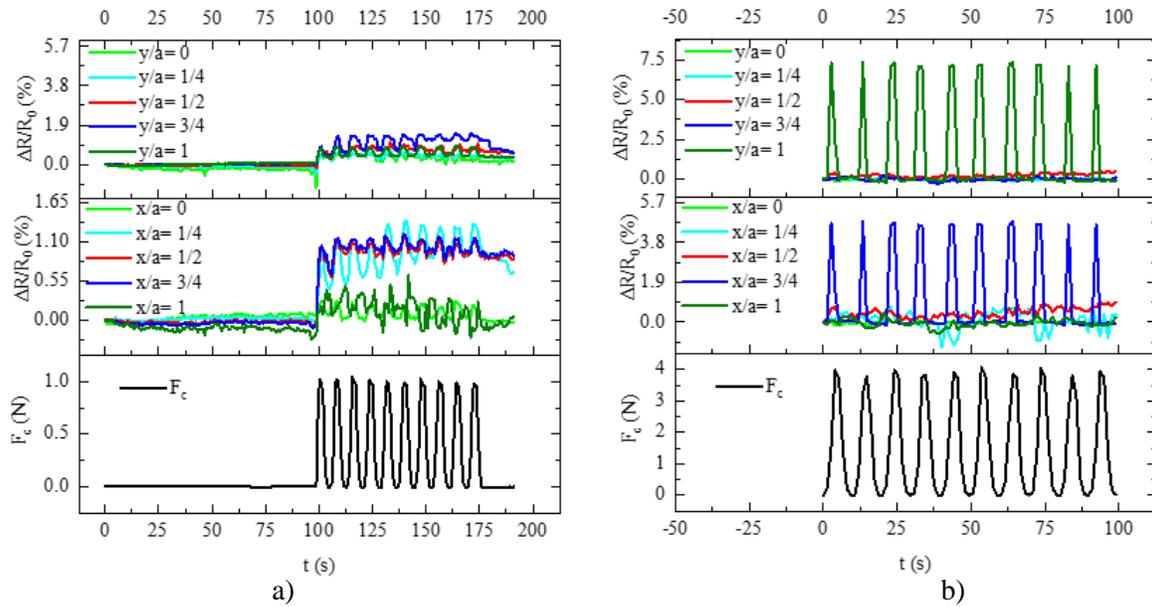


Fig. 3.12 Respuesta sensorial del prototipo ante estímulos táctiles aplicados en $(x/a=1/2, y/a=1/2)$.
a) $F=1$ N, b) $F=4$ N.

Este comportamiento histerético es atribuido al reacomodo de la película MWCNT/PP en la estructura del prototipo, ya que conforme se aplicaron más pulsos el comportamiento histerético se ve reducido. Por esta razón, en experimentos posteriores se decidió eliminar (o al menos reducir) los posibles ajustes del material en el marco del prototipo (es decir, la historia estructural), realizando un número grande de cargas cíclicas (60) y eliminando las primeras 20. En la Fig. 3.12b se presentan las curvas de respuesta eléctrica del prototipo de sensor táctil ante estímulos de $F_c=4$ N, aplicados en la posición $(x/a=1/2, y/a=1/2)$. Como se observa en dicha figura, fuerzas mayores producen mayores valores de $\Delta R/R_0$ en comparación con los valores exhibidos al aplicar 1 N (ver la fig. 3.12a). Por lo tanto, evidente que el sensor es capaz de detectar fuerzas de magnitudes inferiores y superiores al valor de la fuerza típica de contacto (2.44 N), e incluso es capaz de generar cambios de resistencia eléctrica diferentes de acuerdo con la magnitud del estímulo.

3.2.3 Análisis del desempeño del prototipo de sensor táctil

En la Fig. 3.13 se presentan las curvas cíclicas representativas de la respuesta sensorial (en función de t) de uno de los tres prototipos ensayados, cuando se aplican estímulos táctiles de magnitud $F_c=2.44$ N en la posición central $(x/a=1/2, y/a=1/2)$. Como se observa en la figura, cada vez que se aplica un pulso sobre el sensor táctil, se produce una respuesta eléctrica de cambio de resistencia. Tanto para los electrodos columnas en las coordenadas en x como los electrodos filas en las coordenadas y , los valores de $\Delta R/R_0$ fueron cercanos a 0.3 % cuando el valor de fuerza aplicada fue

máximo ($F_c = 2.44$ N). Sin embargo, en algunos casos y ciertas posiciones lejanas al centro al aplicar el pulso se producen valores negativos de $\Delta R/R_0$ (ver la señal de $x=0$), indicando que se produjo una disminución en la resistencia eléctrica. Puesto que este comportamiento no se produjo en todas las señales, se puede atribuir a irregularidades en el contacto entre la película nanocompuesta y algunos de los electrodos. Al respecto, ambos comportamientos, si bien pueden atribuirse en menor proporción a las heterogeneidades en la respuesta piezorresistiva de la película nanocompuesta, son principalmente atribuidos a las irregularidades que se presentan en los contactos entre electrodos y la película MWCNT/PP, y probablemente a variaciones imperfectas en el marco y toda la estructura del prototipo.

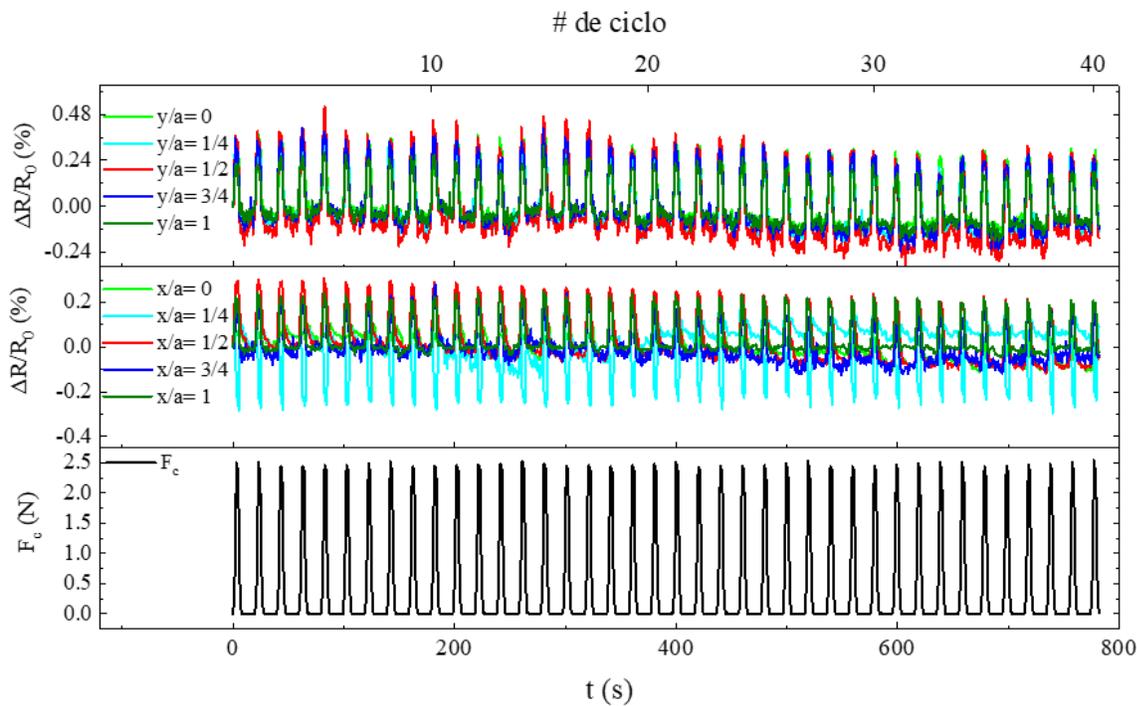


Fig. 3.13 Respuesta del sensor ante estímulos táctiles cíclicos a $F_c = 2.44$ N en la coordenada $(x/a=1/2, y/a=1/2)$.

Cuando se aplica un pulso sobre la membrana (área de trabajo del sensor), un contacto deficiente entre la película y un electrodo de la PCB puede provocar que aumente la contribución de la resistencia de contacto, siendo incluso mayor el cambio la $\Delta R/R_0$ por este efecto que por la respuesta piezorresistiva del material [166]. Es importante recordar que para cada prototipo se consideraron 120 pulsos en los que se aplicó un estímulo de $F_c = 2.44$ N, es decir, un total de 360 lecturas entre los 3 sensores. En las curvas de $\Delta R/R_0$ de la Fig. 3.13 se puede observar que no en todos los casos se obtuvo la misma respuesta al aplicar un pulso, tanto en el conjunto de electrodos que exhibieron el valor máximo de $\Delta R/R_0$ como en la magnitud de ese cambio máximo. En ese

sentido, de los 120 pulsos aplicados sobre cada uno de los prototipos, para el prototipo 1, en 93 de los pulsos el mismo conjunto de electrodos exhibió el mayor valor de $\Delta R/R_0$ (77.5 % de reproducibilidad) respecto a la lectura obtenida en el primer pulso aplicado. En el prototipo 2 se obtuvo una reproducibilidad de 85 %, mientras que en el prototipo 3, la reproducibilidad fue de 100 %. En este sentido, el aumento de la contribución de la resistencia de contacto relacionado con las irregularidades en los electrodos puede provocar que la respuesta del sensor ante un estímulo táctil no dependa únicamente de la respuesta piezorresistiva de la película nanocompuesta. En ese caso, un par de electrodos que presenten cambios grandes de resistencia eléctrica por efecto de la resistencia de contacto puede eclipsar al par de electrodos que presentan el mayor $\Delta R/R_0$ por efecto piezorresistivo de la película MWCNT/PP. A pesar de esto, a partir del algoritmo presentado en la Fig. 3.9, se calificó la precisión con la que el prototipo de sensor táctil fue capaz de determinar la posición en la que se aplica un pulso. De acuerdo con la Ec. (3.1), cada uno de los tres prototipos evaluados obtuvieron calificaciones de 70.5 %, 82.5 % y 75 %, respectivamente, con una calificación promedio de 76 %. Hay que resaltar que estos resultados fueron obtenidos a partir de los datos crudos de las lecturas de resistencia eléctrica, sin hacer uso de sistemas electrónicos para el filtrado de las mediciones, ni el uso técnicas especializadas para el procesamiento de las señales y los datos obtenidos. Al comparar los resultados obtenidos con el estado del arte, en la literatura existen varios reportes sobre la respuesta de sensores táctiles nanoestructurados. Por ejemplo, Dai y Thostenson [14] desarrollaron sensores táctiles a base de CNT dispersos en Ecoflex (poliuretano elastomérico comercial) con configuraciones de electrodos en la periferia del sensor, de manera similar a la configuración utilizada en el presente trabajo. Sin embargo, a diferencia del presente trabajo, para determinar la magnitud y la localización de la presión aplicada sobre el sensor se implementó la técnica de tomografía de impedancia eléctrica (EIT por sus siglas en inglés). EIT es una técnica de imágenes 2D que puede reconstruir la distribución de conductividad eléctrica dentro de un dominio conductivo mediante el uso de mediciones de voltaje recopiladas exclusivamente de electrodos de límite de dominio [220]. Mediante la implementación de esta técnica, los sensores fueron capaces de medir estímulos de presión en el intervalo de 0.2-5.5 MPa, con una sensibilidad lineal de $\sim 0.01 \text{ MPa}^{-1}$. Igualmente, los mapas de EIT demostraron de manera cualitativa estimaciones precisas para la ubicación, y la forma de la presión aplicada en una ubicación, así como una alta reproducibilidad. A pesar de los excelentes resultados que produce, hay que recalcar que la técnica de EIT implementa complicados algoritmos que requieren un alto consumo de

recursos informáticos para el procesamiento de los datos obtenidos, por lo que es una técnica que dificulta su implementación en aplicaciones que requieran lecturas en tiempo real.

Otro ejemplo al respecto es el trabajo desarrollado por Lee *et al.* [21], en el que se estudió la respuesta sensorial de un sensor táctil basado en CNT/Ecoflex con electrodos en la periferia del nanocompuesto, para el desarrollo de un teclado inteligente. Dicho sensor demostró ser capaz de detectar estímulos táctiles desde 0.68 kPa sobre su superficie (~ 0.6 N). En ese trabajo, se correlacionó el cambio de resistencia eléctrica entre pares de electrodos con la ubicación de un estímulo táctil sobre la superficie del sensor (valor de la tecla pulsada), de manera similar al presente estudio. Sin embargo, a diferencia de nuestro caso, en dicho trabajo se implementaron técnicas de aprendizaje profundo basadas en redes neuronales profundas, para procesar las mediciones de resistencia eléctrica y mejorar la precisión y reproducibilidad de las lecturas. Los autores de este estudio reportan que después del entrenamiento el sensor desarrollado se alcanzaron precisiones entre 90 y 100 % para determinar de manera correcta el valor de la tecla pulsada. Como estos, existen otros estudios que, con la implementación de algoritmos avanzados de procesamiento de datos y técnicas de inteligencia artificial, reportan la respuesta sensores táctiles con desempeños sobresalientes [125,132,151–153]. En comparación con estos desarrollos, el sensor desarrollado en el presente trabajo presenta un desempeño promisorio, aún sin la implementación de técnicas sofisticadas de procesamiento de señales. Sin embargo, presenta características que requieren trabajo para mejorar su desempeño, principalmente la estabilidad los contactos eléctricos entre la PCB y la película MWCNT/PP. Además, este trabajo abre la posibilidad de la implementación de técnicas de inteligencia artificial para mejorar aún más el desempeño como sensor táctil, para aproximarse aún más a un dispositivo comercializable.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En el presente trabajo se investigaron las capacidades multisensoriales (eléctricas, piezorresistivas y termorresistivas) de películas de nanocompuestos fabricadas de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) y polipropileno (PP) obtenidas mediante un proceso de extrusión. La primera parte del trabajo se concentró en la fabricación del material y la caracterización de su respuesta sensitiva como un material inteligente, mientras que en la segunda parte se aprovecharon dichas capacidades para desarrollar un primer prototipo de un sensor táctil de tipo membrana. Entre las capacidades sensoriales se investigó la conductividad eléctrica, así como las respuestas eléctricas a la deformación y a la temperatura, tanto en corriente directa (DC) como en corriente alterna (AC). Se obtuvieron las películas nanocompuestas en tres concentraciones en peso (3 %, 4 % y 5 % p/p). Debido al proceso de manufactura empleado para su obtención, se indujeron ligeros efectos de direccionalidad mecánica y eléctrica, principalmente en los nanocompuestos con menor concentración de MWCNTs. Dichos efectos sobre la conductividad eléctrica se investigaron solamente en DC, siendo la conductividad en la dirección de la extrusión de la película alrededor de un orden de magnitud mayor que en la dirección en el plano transversal a la extrusión, y 4 órdenes de magnitud mayor que en la dirección a través del espesor, para materiales compuestos al 3 % p/p. Sin embargo, entre los nanocompuestos al 4 % y al 5 % solo se observaron efectos direccionales modestos, indicando que conforme aumenta la saturación de la red percolativa se reducen los efectos de la anisotropía sobre la conductividad eléctrica. Respecto a la respuesta eléctrica a la deformación (piezorresistividad, en DC), los nanocompuestos al 4 % exhibieron la mayor sensibilidad piezorresistiva, siendo ligeramente más sensibles en la dirección de la extrusión. Los factores de sensibilidad (factores de galga) para estos nanocompuestos fueron de 4.5 para deformaciones dentro de la región elástica ($\varepsilon \leq 0.8 \%$) y ~ 10.2 para deformaciones elasto-plásticas ($1 \% \leq \varepsilon \leq 3 \%$). En general, los efectos direccionales observados sobre la piezorresistividad fueron modestos, siendo similares las sensibilidades calculadas para las tres direcciones (dirección de la extrusión, transversal a la extrusión y a través del espesor). Dentro de la región de bajas deformaciones ($\varepsilon \leq 0.8 \%$), se observó una gran repetibilidad en la respuesta piezorresistiva, después de los primeros 40 ciclos. Durante los ciclos iniciales se observó una relajación asociada con la precarga inicial resultante de la sujeción de los especímenes de prueba con las mordazas de la máquina de pruebas universales. La técnica de correlación de imágenes digitales ayudó a comprender mejor el comportamiento histerético de la respuesta electromecánica

de los nanocompuestos ante estímulos cíclicos. Dicha técnica óptica (sin contacto) evidenció que existen pequeños gradientes de deformación localizados, probablemente inducidos por la viscoelasticidad y las heterogeneidades en el material. Después de un número suficiente de ciclos (~200), se acumularon deformaciones plásticas localizadas en la vecindad de los electrodos. A pesar de esos fenómenos irreversibles localizados, la respuesta piezorresistiva exhibió una alta reproducibilidad durante 200 ciclos, luego de una relajación inicial de esfuerzos.

Respecto a la impedancia y a la respuesta eléctrica a la deformación en AC (piezoimpedancia), estas se investigaron considerando dos configuraciones de electrodos. La primera comprende los cables de cobre convencionales fijados a la muestra por pintura conductora, denominada "configuración resistiva". En la segunda, denominada "configuración dieléctrica", se promueve la componente capacitiva. Esta configuración dieléctrica requiere el uso de una película dieléctrica entre la muestra y los electrodos de hojas de aluminio. La impedancia de los nanocompuestos en la configuración resistiva mostró un comportamiento resistivo-capacitivo, que se ajustó adecuadamente a un modelo de circuito resistencia-capacitor en paralelo. La respuesta en frecuencia de la impedancia exhibió un fuerte dominio de la componente resistiva a bajas frecuencias, con valores del módulo de impedancia (sin deformación) casi constantes y cercanos a los valores de resistencia eléctrica equivalentes, extraídos del modelo paralelo RC . La transición a contribuciones capacitivas más significativas se produjo en frecuencias de 10 kHz y aumentó a frecuencias superiores. La frecuencia en la que las contribuciones capacitivas comienzan a desempeñar un papel importante fue mayor para los compuestos MWCNT/PP al 5 % que para aquellos al 4 %. La contribución capacitiva sobre la impedancia de los nanocompuestos es atribuida a la formación de microcapacitores MWCNT/polímero/MWCNT y la acumulación de carga en la interfaz MWCNT/polímero. La respuesta en frecuencia en la configuración dieléctrica indicó el aumento de la contribución capacitiva sobre la impedancia con el aumento de la frecuencia, pero también mostró signos de contribuciones inductivas relacionadas con el montaje experimental de la prueba. Para profundizar en el estudio del comportamiento de los materiales en AC, la respuesta en frecuencia de los nanocompuestos se estudió mediante la técnica de espectroscopía de impedancia dieléctrica de banda ancha. Dicha técnica eléctrica demostró que la percolación eléctrica de los nanocompuestos se presenta entre las concentraciones de 3 y 4 % p/p. Al 3 % p/p, la impedancia de los nanocompuestos es dependiente de la frecuencia en todo el espectro analizado (10^{-2} a 10^7 Hz), siendo dominada por fenómenos de polarización, de manera similar al polímero

puro. Por otro lado, al 4 y 5 % p/p la impedancia demostró ser independiente de la frecuencia (comportamiento óhmico) a bajas frecuencias, hasta una frecuencia crítica (137 kHz al 4 % y 4.6 MHz al 5 %). A partir de esta frecuencia, los fenómenos de polarización interfacial se volvieron más dominantes que los de conducción. Por su parte, la respuesta de piezoimpedancia demostró estar dominada por la componente resistiva, aunque también presenta contribuciones capacitivas significativas cuando se ensaya a 10 kHz o 100 kHz. Al comparar la piezoimpedancia con las dos configuraciones, los nanocompuestos al 4 % con la configuración resistiva demostraron mayor sensibilidad. Los factores de sensibilidad correspondientes a $\varepsilon \leq 0.8$ % fueron de 3.5 para el módulo de impedancia y de 4.4 para el ángulo de fase; para $1 \leq \varepsilon \leq 3$ %, estas sensibilidades fueron de 9.9 para el módulo y de 12.7 para la fase. Por lo tanto, el ángulo de fase se propone como un nuevo parámetro para cuantificar la sensibilidad para aplicaciones de detección de deformación en materiales inteligentes. Este parámetro no solo exhibe una mayor sensibilidad, sino que también proporciona información valiosa sobre las contribuciones resistivas/capacitivas, sin necesidad de un modelo de circuito eléctrico. Respecto a la configuración dieléctrica, su sensibilidad a la deformación no produce grandes cambios en la impedancia y resulta ser altamente susceptible a la configuración del sistema eléctrico de medición. Por lo tanto, en este trabajo esta variante no produjo buenos resultados, prefiriendo la técnica convencional en configuración resistiva. De acuerdo con los resultados obtenidos, el concepto en AC investigado aquí demostró ser una alternativa viable para aumentar la sensibilidad electromecánica de los nanocompuestos nanoestructurados basados en carbono.

El efecto de la temperatura sobre la respuesta eléctrica de los nanocompuestos, así como su efecto sobre su respuesta piezorresistiva se investigó tanto en AC como en DC. En AC, la respuesta de impedancia a la temperatura (termoimpedancia) de los nanocompuestos al 4 % p/p demostró ser afectada tanto por la frecuencia como por el intervalo de temperatura. La sensibilidad de la termoimpedancia mostró mayor sensibilidad a frecuencias más bajas, ya que a medida que aumenta la contribución de los fenómenos de polarización, la sensibilidad disminuye. Esto indica que las componentes resistiva y capacitiva de la impedancia presentan contribuciones opuestas sobre la respuesta de la termoimpedancia. Tanto en AC como en DC, la respuesta eléctrica a la temperatura se atribuye principalmente a la expansión térmica de la matriz polimérica de los nanocompuestos. Sin embargo, se determinaron sensibilidades más altas para la respuesta de termoimpedancia, especialmente para el módulo de impedancia a 100 Hz en el intervalo entre 80 y 100 °C (2.7 %C⁻¹

¹). Tal comportamiento se atribuye a la acción concomitante de las componentes Óhmica (resistencia) y polarizable (permitiva/capacitiva) de la impedancia, durante la expansión térmica del nanocompuesto. Las propiedades termomecánicas de los nanocompuestos fueron muy influyentes en su respuesta eléctrica ante cambios de temperatura.

De la misma manera, la temperatura demostró tener una fuerte influencia sobre las propiedades mecánicas y electromecánicas de los nanocompuestos. Con el aumento de la temperatura se favorece el cambio en el nivel de movilidad de las cadenas poliméricas, lo que afecta la forma en que cambia la red percoladora de MWCNTs durante la deformación/carga. Teniendo esto en consideración, se estudió la respuesta piezorresistiva de los nanocompuestos al 4 % p/p a 50 °C y 100 °C. La respuesta piezorresistiva de los nanocompuestos mostró un aumento en la sensibilidad cuando la temperatura se incrementó de 25 a 50 °C (~ 15 %); a 100 °C la sensibilidad disminuyó ~ 97 % en los mismos intervalos de deformación. Dado que todas las temperaturas probadas se encuentran dentro de la meseta elastomérica de los nanocompuestos, dicho comportamiento indica que a 50 °C la alta movilidad de las cadenas poliméricas promueve cambios mayores y la reestructuración de la red percolativa de MWCNTs en las regiones amorfas del polímero. Por otro lado, a 100 °C esta movilidad se ve reducida probablemente por el ingreso de las nanoestructuras a las regiones amorfas con alta movilidad que se encuentran entre las regiones cristalinas del polímero.

Como objetivo final de esta investigación se desarrolló un primer prototipo de sensor táctil a partir de las películas MWCNT/PP al 4 % p/p que, además de detectar estímulos táctiles sobre su superficie, también es capaz de localizar la ubicación en la que se aplicó dicho estímulo. Este consistió en una película de 200 µm de espesor dispuesta en forma de membrana cuadrada pretensada con un marco hecho de una placa de circuito impreso, con 20 terminales de cobre conectadas con la película nanocompuesta a manera de electrodos, y un contramarco fibrorreforzado. El pasar de un material a una estructura o prototipo en forma de sándwich, con respuesta reproducible, representó un gran reto en este trabajo. Uno de los problemas más relevantes fue el lograr un buen contacto entre los electrodos y la película nanocompuesta, con respuesta eléctrica reproducible.

Primeramente, se demostró experimentalmente que la fuerza de sensado que ejerce un individuo promedio se encuentra en una distribución estadística tipo LogNormal de tres parámetros, con límites entre 1.9 N y 4.5 N, y valor esperado de 2.44 N. El prototipo desarrollado es capaz de

detectar estímulos táctiles con magnitudes desde 1 N, así como de 4 N. Al aplicar pulsos de 2.44 N (valor esperado de la distribución) en la posición central de la membrana, el sensor detectó correctamente la posición de aplicación del estímulo con un promedio de 76 % de precisión, ante un total de 120 experimentos. El desempeño actual del prototipo es una buena prueba de concepto, pero posee varias características mejorables antes de convertirse en un elemento comercializable. Entre las mejoras más importantes que deben trabajarse está la estabilidad estructural de los electrodos, para eliminar o reducir al mínimo la contribución de la resistencia de contacto y variaciones de contacto de los electrodos sobre la respuesta del sensor. Extrapolando el concepto de detección, el prototipo de sensor táctil vislumbra la posibilidad de detectar y localizar estímulos puntuales de tipo térmico sobre su superficie. El desarrollo también abre la posibilidad de aplicar técnicas de procesamiento de señales de inteligencia artificial como redes neuronales y aprendizaje profundo, para mejorar su desempeño.

Finalmente, se espera que todos los hallazgos de este estudio contribuyan significativamente al conocimiento científico y tecnológico, y fomenten el uso de nanocompuestos a base de carbono en el desarrollo de sensores para procesos de monitoreo de temperatura y deformación. Además de generar nuevos conocimientos, los hallazgos realizados en el presente trabajo contribuyen a la posibilidad de utilizar este tipo de materiales en el desarrollo de dispositivos de detección de tensión y movimiento, en particular aquellos basados en polímeros flexibles, como sensores táctiles para interfaces humano-máquina, sensores de deformación y movimiento, monitoreo de salud estructural y sistemas de sensores/actuadores embebidos.

APÉNDICES

Apéndice A. Espectros de conductividad compleja de los nanocompuestos

Los valores de la componente real de la conductividad (σ') y la componente imaginaria (σ'') se obtuvieron a partir de los valores del voltaje y corriente como función del tiempo ($V(t)$ y $I(t)$, respectivamente). Según el manual de usuario del analizador de impedancia espectroscópica [200], con $\omega = 2\pi f$, se tiene que,

$$V(t) = V_p \cos(\omega t) \quad (\text{A1a})$$

$$I(t) = I_p \cos(\omega t + \theta) \quad (\text{A1b})$$

Con

$$V^* = V' + iV''; V' = V_p, V'' = 0 \quad (\text{A2})$$

y

$$I^* = I' + iI''; I' = I_p \cos(\theta), I'' = I_p \sin(\theta) \quad (\text{A3})$$

Entonces, a partir de la ley de Ohm, la impedancia del espécimen está dada por,

$$\frac{V^*}{I^*} = Z^* = Z' + iZ'' \quad (\text{A4})$$

que se conecta con la función dieléctrica del espécimen por,

$$\varepsilon^* = \frac{-i}{\omega Z^*(\omega) C_e} \quad (\text{A5})$$

Donde C_e es la capacitancia del porta-muestras del equipo sin muestra. Entonces, con ε_0 como la permitividad del vacío, finalmente se tiene que,

$$\sigma' - i\sigma'' = i\omega\varepsilon_0(\varepsilon^* - 1) \quad (\text{A6})$$

En la Fig. A1 se presentan los espectros de conductividad compleja de los materiales estudiados, en función del contenido de CNTs. Debido a que a bajas frecuencias el error experimental del equipo en las mediciones θ (0.06°) es superior a los valores a medir (10^{-2}°), y puesto que el valor de σ'' está directamente relacionado con el desfase entre el voltaje y la corriente (θ), entonces, a frecuencias inferiores a 10^2 Hz el comportamiento de σ'' en los nanocompuestos al 4 y 5 % p/p presentan alto ruido electrónico instrumental.

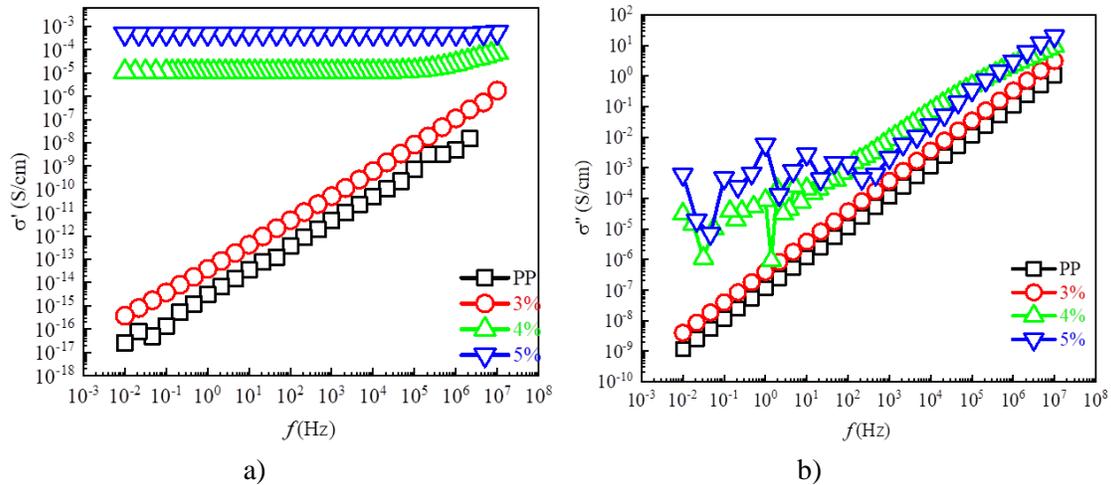


Fig. A.1 Espectro de conductividad compleja de los nanocompuestos MWCNT/PP y PP a 25 °C. a) Conductividad real (σ'), b) conductividad imaginaria (σ'').

Un fenómeno similar se observa en la Fig. A2, en la que se presenta el espectro de la conductividad compleja de los nanocompuestos al 4 % p/p como función de la temperatura.

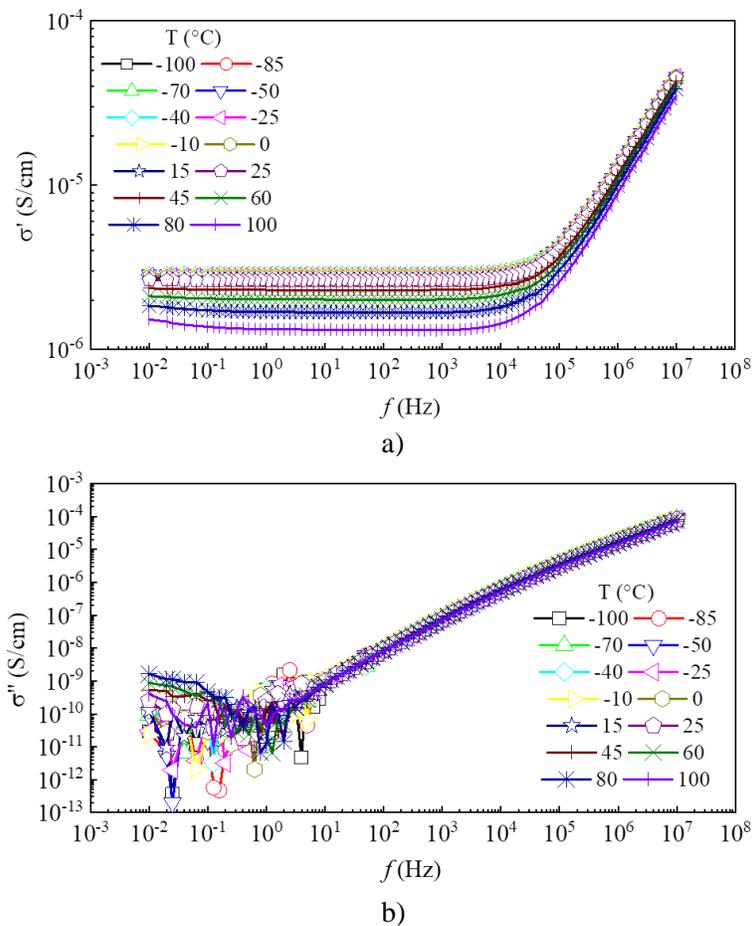


Fig. A.2 Espectro de la conductividad compleja de los nanocompuestos con 4 % p/p en función de la temperatura. a) Conductividad real (σ'), b) conductividad imaginaria (σ'').

Apéndice B. Medición de la respuesta eléctrica a la deformación y la temperatura mediante los métodos de cuatro y dos puntas

Las mediciones de resistencia eléctrica (R) durante la caracterización piezorresistiva de películas MWCNT/PP se realizaron aplicando el método de dos puntas ($2W$), pero antes fueron validadas usando el método de cuatro puntas ($4W$). Para evaluar la confiabilidad de las mediciones para especímenes seleccionados, las mediciones de resistencia por $2W$ y $4W$ se realizaron "simultáneamente" (con un desfase de 100 ms entre las mediciones) utilizando un equipo de multiplexación. Las mediciones de R por los dos métodos y la sincronización con la carga mecánica y el desplazamiento del cabezal de la máquina de pruebas universales se realizaron utilizando un equipo medidor/interruptor multifunción de alto rendimiento Keysight 34980A con un módulo multiplexor de 40 canales 34921A. Para realizar las mencionadas mediciones, un espécimen ASTM tipo III se instrumentó como se muestra en el inserto de la Fig. B.1. A partir de las mediciones se determinó el error cuadrático medio (ECM) entre los valores de R_{4W} y R_{2W} en todo el intervalo de temperatura, calculado como,

$$ECM = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (R_{2W} - R_{4W})^2} \quad (B1)$$

siendo N el número total de mediciones.

La Fig. B1 muestra la respuesta piezorresistiva de un nanocompuesto de 5 % p/p de MWCNT/PP medidas usando simultáneamente los métodos de $2W$ y $4W$.

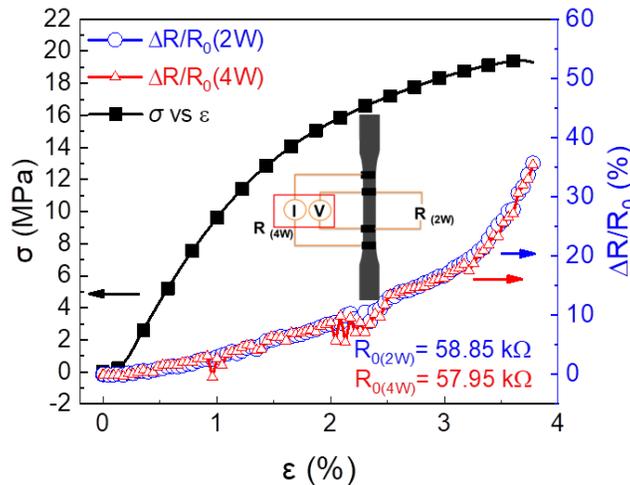


Fig. B.1 Respuesta piezorresistiva de un nanocompuesto de MWCNT/PP al 5 % p/p medida con los métodos de 2 puntas ($2W$) y 4 puntas ($4W$) simultáneamente.

Como se ve en esta figura, ambas medidas son muy similares, ya que la resistencia inicial es del orden de $10^3 \Omega$. La medición por el método $2W$ exhibió una R_0 (R a temperatura ambiente sin carga) 1.55 % mayor a la medida por $4W$. En cuanto a la respuesta piezorresistiva, las curvas piezorresistivas se superponen en todas las deformaciones. Las diferencias en el cambio fraccional de R ($\Delta R/R_0$) durante la caracterización piezorresistiva fueron, en promedio, de 1.85 % con un ECM de 2.1 %, según la ecuación (B1). Por lo tanto, todas las pruebas de piezorresistividad informadas en este documento se realizaron utilizando el método $2W$. De igual manera, previo a las caracterizaciones termorresistivas de los especímenes con las tres configuraciones se realizó un experimento de validación para comparar las mediciones de R entre los métodos de $4W$ y de $2W$. Dicho experimento se realizó instrumentando un par de electrodos adicionales a un espécimen de la configuración C_V para realizar las mediciones $4W$, como se esquematiza en la Fig. B.2. Durante la prueba, se realizaron mediciones “simultaneas” (multiplexando con 100 ms de desfase entre mediciones) de R por los métodos de $4W$ (R_{4W}) y $2W$ (R_{2W}) durante una fase de calentamiento de 20°C a 100°C a razón de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

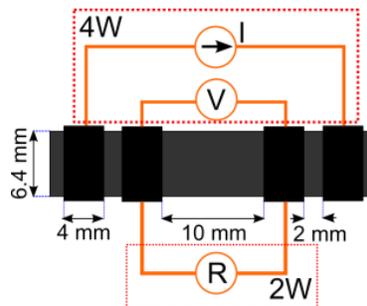


Fig. B.2 Esquema del espécimen para mediciones de resistencia eléctrica por $4W$ y $2W$, para mediciones termorresistivas.

En la Fig. B.3 se presentan las curvas de la respuesta termorresistiva de un espécimen de nanocompuestos MWCNT/PP al 4 % p/p en el que se realizaron mediciones simultaneas de R por el método de $4W$ y $2W$. Como se observa en la figura, la diferencia entre los valores de R a la temperatura inicial (previa al calentamiento, R_0) fue menor a $1 \text{ k}\Omega$, lo que representa una diferencia menor al 0.15 %. Aún más, la respuesta a una rampa de calentamiento, según la Ec. (B1), generó un ECM de 0.33 % en todo el rango de temperatura. De acuerdo con lo anterior, las mediciones realizadas por el método de $2W$ no producen efectos significativos sobre la respuesta termorresistiva de los nanocompuestos. Entonces, teniendo en cuenta la menor complejidad en la instrumentación requerida para realizar las mediciones por $2W$, dicho método resulta adecuado

para realizar la caracterización termorresistiva de los nanocompuestos MWCNT/PP estudiados en este trabajo.

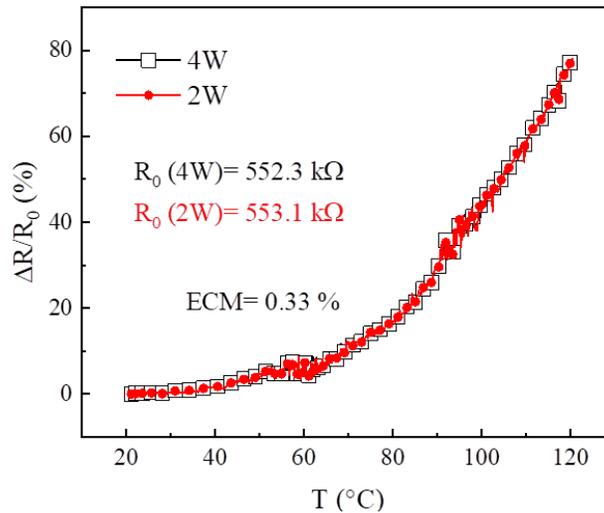


Fig. B.3 Respuesta termorresistiva medida por el método de 4W y de 2W.

Apéndice C. Calibración del horno para pruebas termorresistivas

Las pruebas de termorresistividad se realizaron usando un horno calefactor con control digital desarrollado especialmente para ese tipo de caracterizaciones [201]. Con el fin de someter varios especímenes de pruebas a las mismas condiciones de temperatura de manera simultánea, se realizó la caracterización y calibración de la distribución espacial de temperatura en la placa calefactora del horno dedicado. Al respecto, la placa calefactora presentó diferencias (no presentadas en este documento) de hasta 15 grados en diferentes puntos de su superficie. Por lo que se optó por agregar una placa difusora de aluminio de espesor uniforme (3/16" ~ 4.8 mm) como se muestra en la Fig. C.1. En el detalle de la placa difusora de la Fig. C.1 se presentan las dimensiones de la placa difusora, así como del área de medición establecida con espacio suficiente para albergar los tres especímenes requeridos al mismo tiempo. Para realizar la caracterización de la distribución espacial de temperatura en el área de medición de la placa difusora, se fijó un arreglo de 9 termopares tipo K en los puntos de medición esquematizados en el detalle "área de medición" de la Fig. C.1. El ensayo se realizó estableciendo una rampa de calentamiento en el horno de 10 °C/min, partiendo de 25 °C hasta 150 °C, mientras se midió la temperatura en cada punto de medición mediante un equipo interruptor/medidor multifunción de alto desempeño Agilent 34980A con un módulo multiplexor 34921A de 40 canales.

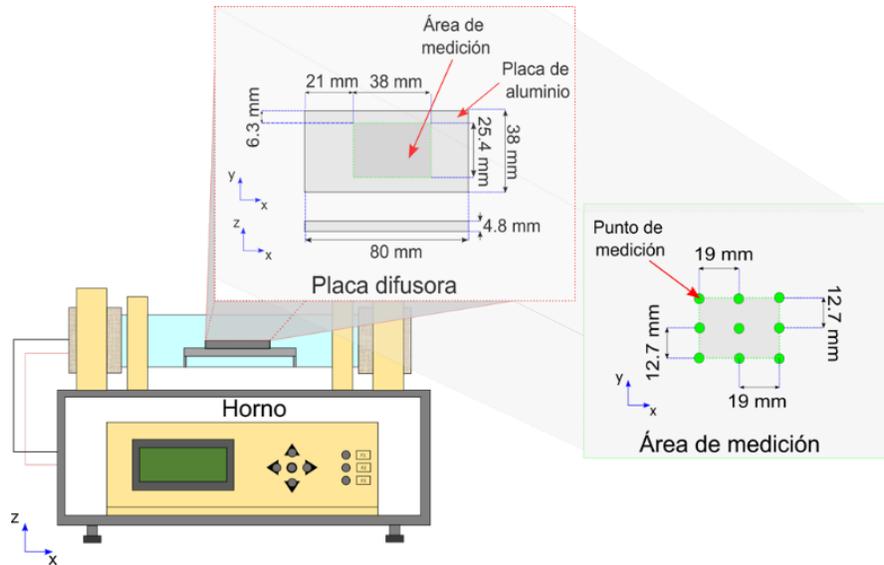


Fig. C.1 Horno dedicado para ensayos termorresistivos con el detalle esquemático de la placa difusora de temperatura y el área de medición de muestras sobre la placa difusora.

En la Fig. C.2 se presentan los resultados de la caracterización de la distribución espacial de la temperatura en el área de medición de la placa difusora usada para portar las muestras en el horno dedicado para los ensayos termorresistivos.

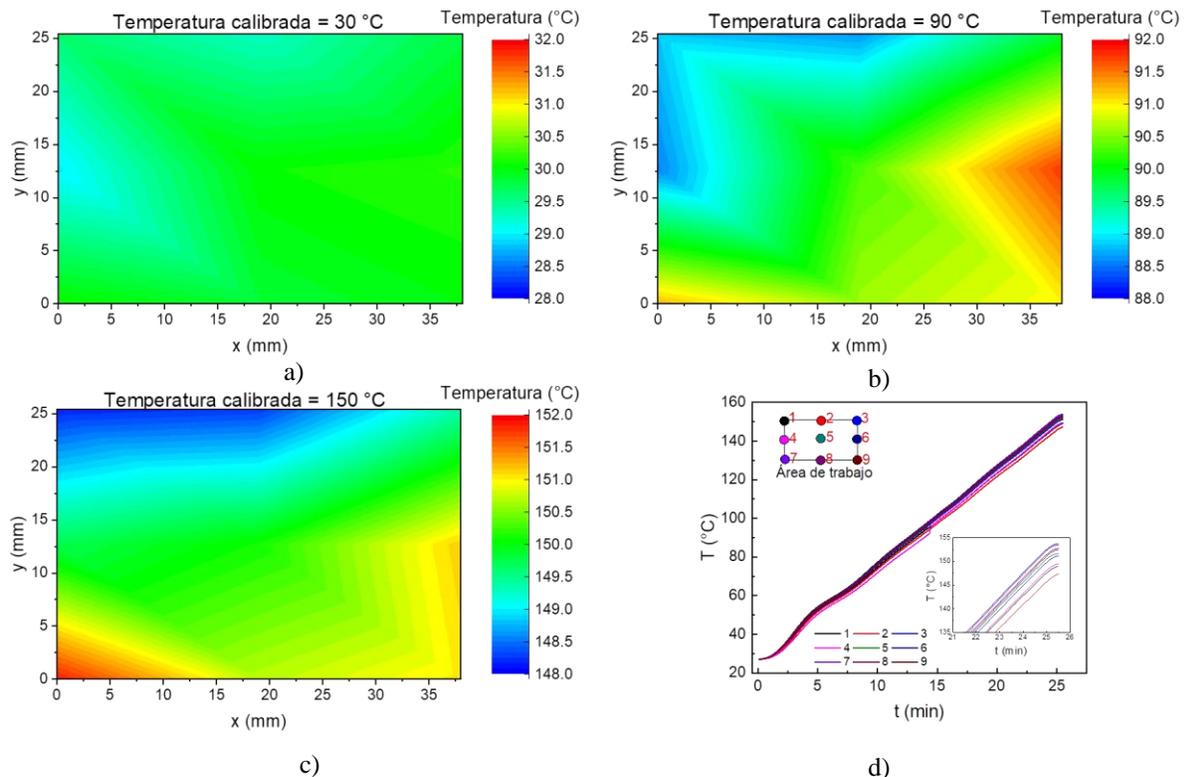


Fig. C.2 Mapas de distribución de la temperatura en la placa difusora del horno para pruebas termorresistivas. a) 30 °C, b) 90 °C, c) 150°C, d) perfil de calentamiento en todo el intervalo de temperatura.

Como se observa en la figura, las diferencias de temperatura no excedieron los ± 2 °C respecto a la temperatura calibrada del horno. Esto se puede observar en los mapas de contorno de la distribución de temperaturas en la placa difusora para las temperaturas calibradas de 30 °C, 90 °C y 150 °C (Figs. B.2a a B.2c). De igual manera, en la Fig. C.2d se observa que en los nueve puntos de medición se presentó un comportamiento lineal que fue consistente con la rutina de calentamiento que fue calibrada en el horno, presentando solamente ligeras diferencias entre las temperaturas alcanzadas los distintos puntos en un mismo momento. De acuerdo con los resultados obtenidos, se consideró que las diferencias de temperatura, al ser menores a 2 °C, indican que la placa difusora funciona de manera adecuada, al promover una buena distribución de temperatura en toda la superficie del área de medición. Es importante señalar que durante las caracterizaciones termorresistivas cada muestra posee su propio termopar, y lo que se mide es la temperatura de la muestra, sin utilizar la temperatura nominal programada en el horno. Por lo tanto, el sistema resultó apropiado para realizar las caracterizaciones termorresistivas de los nanocompuestos.

Apéndice D. Resumen de los coeficientes de sensibilidad de termoi impedancia

En la tabla D.1 se presenta un resumen de los valores promedio y una desviación estándar de los coeficientes de termoi impedancia ($\alpha_{|z|}$ y α_{θ}) para los distintos intervalos de temperatura y frecuencias. Estos resultados en forma tabular se relacionan con los resultados obtenidos en la Fig. 2.38.

Tabla D.1 Coeficientes de sensibilidad a la termoi impedancia extraídos de BDS.

Intervalo de T (°C)	$\alpha_{ z }$ (%/°C)				α_{θ} (%/°C)			
	100 Hz	1 kHz	10 kHz	100 kHz	100 Hz	1 kHz	10 kHz	100 kHz
-100 a -40	-0.04 (± 0.004)	-0.04 (± 0.001)	-0.04 (± 0.001)	-0.03 (± 0.002)	-0.03 (± 0.01)	-0.02 (± 0.01)	-0.02 (± 0.008)	-0.006 (± 0.005)
-40 a 25	0.10 (± 0.02)	0.10 (± 0.02)	0.09 (± 0.01)	0.05 (± 0.01)	0.11 (± 0.33)	0.12 (± 0.005)	0.10 (± 0.003)	0.05 (± 0.007)
25 a 45	0.87 (± 0.09)	0.87 (± 0.08)	0.79 (± 0.11)	0.50 (± 0.09)	0.44 (± 0.16)	0.72 (± 0.15)	0.60 (± 0.12)	0.19 (± 0.12)
45 a 80	1.17 (± 0.08)	1.18 (± 0.08)	1.07 (± 0.06)	0.47 (± 0.07)	1.16 (± 0.10)	1.09 (± 0.13)	0.87 (± 0.11)	0.33 (± 0.09)
80 a 100	2.68 (± 0.78)	2.68 (± 0.78)	2.22 (± 0.65)	1.03 (± 0.34)	2.45 (± 0.79)	2.22 (± 0.55)	1.58 (± 0.37)	0.37 (± 0.04)

Referencias

- [1] A. Chortos, J. Liu, Z. Bao, Pursuing prosthetic electronic skin, *Nat. Mater.* 15 (2016) 937–950. doi:10.1038/nmat4671.
- [2] W. Bauhofer, J.Z. Kovacs, A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites, *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 1486–1498. doi:10.1016/j.compscitech.2008.06.018.
- [3] S.C. Tjong, G.D. Liang, S.P. Bao, Electrical behavior of polypropylene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites with low percolation threshold, *Scr. Mater.* 57 (2007) 461–464. doi:10.1016/j.scriptamat.2007.05.035.
- [4] F. Avilés, A.I. Oliva-Avilés, M. Cen-Puc, Piezoresistivity, Strain, and Damage Self-Sensing of Polymer Composites Filled with Carbon Nanostructures, *Adv. Eng. Mater.* 20 (2018) 1701159. doi:10.1002/adem.201701159.
- [5] T. Yan, Y. Wu, W. Yi, Z. Pan, Recent progress on fabrication of carbon nanotube-based flexible conductive networks for resistive-type strain sensors, *Sensors Actuators A Phys.* 327 (2021) 112755. doi:10.1016/J.SNA.2021.112755.
- [6] S. Gong, Z.H. Zhu, On the mechanism of piezoresistivity of carbon nanotube polymer composites, *Polymer.* 55 (2014) 4136–4149. doi:10.1016/J.POLYMER.2014.06.024.
- [7] A. Balam, M. Cen-Puc, A. May-Pat, J.L. Abot, F. Avilés, Influence of polymer matrix on the sensing capabilities of carbon nanotube polymeric thermistors, *Smart Mater. Struct.* 29 (2020) 015012. doi:10.1088/1361-665X/ab4e08.
- [8] J. Chen, Y. Zhu, J. Huang, J. Zhang, D. Pan, J. Zhou, J.E. Ryu, A. Umar, Z. Guo, Advances in Responsively Conductive Polymer Composites and Sensing Applications, *Polym. Rev.* 61 (2021) 157–193. doi:10.1080/15583724.2020.1734818.
- [9] Y. Ben-Shimon, A. Ya'akovovitz, Flexible and bio-compatible temperature sensors based on carbon nanotube composites, *Measurement.* 172 (2021) 108889. doi:10.1016/J.MEASUREMENT.2020.108889.
- [10] B.F. Monea, E.I. Ionete, S.I. Spiridon, D. Ion-Ebrasu, E. Petre, Carbon Nanotubes and Carbon Nanotube Structures Used for Temperature Measurement, *Sensors.* 19 (2019) 2464. doi:10.3390/s19112464.
- [11] Z.H. Tang, Y.Q. Li, P. Huang, H. Wang, N. Hu, S.Y. Fu, Comprehensive evaluation of the

- piezoresistive behavior of carbon nanotube-based composite strain sensors, *Compos. Sci. Technol.* 208 (2021) 108761. doi:10.1016/J.COMPSCITECH.2021.108761.
- [12] B. Coppola, L. Di Maio, L. Incarnato, J.-M. Tulliani, Preparation and Characterization of Polypropylene/Carbon Nanotubes (PP/CNTs) Nanocomposites as Potential Strain Gauges for Structural Health Monitoring, *Nanomaterials*. 10 (2020) 814. doi:10.3390/nano10040814.
- [13] C. Yiu, T.H. Wong, Y. Liu, K. Yao, L. Zhao, D. Li, Z. Hai, H. Zheng, Z. Wang, X. Yu, Skin-Like Strain Sensors Enabled by Elastomer Composites for Human–Machine Interfaces, *Coatings*. 10 (2020) 711. doi:10.3390/coatings10080711.
- [14] H. Dai, E.T. Thostenson, Large-Area Carbon Nanotube-Based Flexible Composites for Ultra-Wide Range Pressure Sensing and Spatial Pressure Mapping, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 48370–48380. doi:10.1021/acsami.9b17100.
- [15] X. Sun, C. Wang, C. Chi, N. Xue, C. Liu, A highly-sensitive flexible tactile sensor array utilizing piezoresistive carbon nanotube–polydimethylsiloxane composite, *J. Micromechanics Microengineering*. 28 (2018) 105011. doi:10.1088/1361-6439/AACEB9.
- [16] T. Yang, D. Xie, Z. Li, H. Zhu, Recent advances in wearable tactile sensors: Materials, sensing mechanisms, and device performance, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 115 (2017) 1–37. doi:10.1016/j.mser.2017.02.001.
- [17] Technical information for Apple Magic Trackpad, Apple Inc., L.A., US, 2018. https://support.apple.com/kb/SP729?viewlocale=en_US&locale=es_MX.
- [18] Technical information for Caretaker blood pressure monitor, Caretaker Medical, Charlottesville, US, 2018. <http://www.caretakermedical.net/caretaker/#>.
- [19] Technical information for Tactilus sensor, Sensor Products Inc., New Jersey, US., 2018. <http://www.sensorprod.com/tactilus.php>.
- [20] S. Park, M. Vosguerichian, Z. Bao, A review of fabrication and applications of carbon nanotube film-based flexible electronics, *Nanoscale*. 5 (2013) 1727. doi:10.1039/c3nr33560g.
- [21] J.W. Lee, J. Chung, M.Y. Cho, S. Timilsina, K. Sohn, J.S. Kim, K.S. Sohn, Deep-Learning Technique to Convert a Crude Piezoresistive Carbon Nanotube-Ecoflex Composite Sheet into a Smart, Portable, Disposable, and Extremely Flexible Keypad, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 20862–20868. doi:10.1021/acsami.8b04914.

- [22] K.S. Sohn, J. Chung, M.Y. Cho, S. Timilsina, W.B. Park, M. Pyo, N. Shin, K. Sohn, J.S. Kim, An extremely simple macroscale electronic skin realized by deep machine learning, *Sci. Rep.* 7 (2017) 11663–11669. doi:10.1038/s41598-017-11663-6.
- [23] T. Yamada, Y. Hayamizu, Y. Yamamoto, Y. Yomogida, A. Izadi-Najafabadi, D.N. Futaba, K. Hata, A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection, *Nat. Nanotechnol.* 6 (2011) 296–301. doi:10.1038/nnano.2011.36.
- [24] L. Hu, W. Yuan, P. Brochu, G. Gruner, Q. Pei, Highly stretchable, conductive, and transparent nanotube thin films, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 161108. doi:10.1063/1.3114463.
- [25] D.S.A. De Focatiis, D. Hull, A. Sánchez-Valencia, Roles of prestrain and hysteresis on piezoresistance in conductive elastomers for strain sensor applications, *Plast. Rubber Compos.* 41 (2012) 301–309. doi:10.1179/1743289812Y.0000000022.
- [26] 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, *Compos. Sci. Technol.* 109 (2015) 1–5. doi:10.1016/j.compscitech.2015.01.006.
- [27] M. Mohiuddin, S. V. Hoa, Estimation of contact resistance and its effect on electrical conductivity of CNT/PEEK composites, *Compos. Sci. Technol.* 79 (2013) 42–48. doi:10.1016/j.compscitech.2013.02.004.
- [28] M. Cen-Puc, G. Pool, A.I. Oliva-Avilés, A. May-Pat, F. Avilés, Experimental investigation of the thermoresistive response of multiwall carbon nanotube / polysulfone composites under heating-cooling cycles, *Compos. Sci. Technol.* 151 (2017) 34–43. doi:10.1016/j.compscitech.2017.08.003.
- [29] P. Verma, A. Schiffer, S. Kumar, Thermo-resistive and thermo-piezoresistive sensitivity of carbon nanostructure engineered thermoplastic composites processed via additive manufacturing, *Polym. Test.* 93 (2021) 106961. doi:10.1016/j.polymertesting.2020.106961.
- [30] K.L. Lasater, E.T. Thostenson, In situ thermoresistive characterization of multifunctional composites of carbon nanotubes, *Polymer.* 53 (2012) 5367–5374. doi:10.1016/j.polymer.2012.09.022.
- [31] M. Cen-Puc, A.I. Oliva-Avilés, F. Avilés, Thermoresistive mechanisms of carbon nanotube/polymer composites, *Phys. E.* 95 (2017) 41–50. doi:10.1016/j.physe.2017.09.001.

- [32] S. Gong, Z.H. Zhu, Z. Li, Electron tunnelling and hopping effects on the temperature coefficient of resistance of carbon nanotube/polymer nanocomposites, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 5113–5120. doi:10.1039/c6cp08115k.
- [33] F. Nanni, B.L. Mayoral, F. Madau, G. Montesperelli, T. McNally, Effect of MWCNT alignment on mechanical and self-monitoring properties of extruded PET-MWCNT nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 72 (2012) 1140–1146. doi:10.1016/j.compscitech.2012.03.015.
- [34] K. Zhao, S. Li, M. Huang, X. Shi, G. Zheng, C. Liu, K. Dai, C. Shen, R. Yin, J.Z. Guo, Remarkably anisotropic conductive MWCNTs/polypropylene nanocomposites with alternating microlayers, *Chem. Eng. J.* 358 (2019) 924–935. doi:10.1016/j.cej.2018.10.078.
- [35] 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, *Compos. Sci. Technol.* 122 (2016) 18–26. doi:10.1016/j.compscitech.2015.11.012.
- [36] L. Vertuccio, L. Guadagno, G. Spinelli, P. Lamberti, V. Tucci, S. Russo, Piezoresistive properties of resin reinforced with carbon nanotubes for health-monitoring of aircraft primary structures, *Compos. Part B Eng.* 107 (2016) 192–202. doi:10.1016/j.compositesb.2016.09.061.
- [37] H. Sun, H. Zhang, S. Liu, N. Ning, L. Zhang, M. Tian, Y. Wang, Interfacial polarization and dielectric properties of aligned carbon nanotubes/polymer composites: The role of molecular polarity, *Compos. Sci. Technol.* 154 (2018) 145–153. doi:10.1016/j.compscitech.2017.11.008.
- [38] Y.S. Song, J.R. Youn, Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites, *Carbon.* 43 (2005) 1378–1385. doi:10.1016/j.carbon.2005.01.007.
- [39] S.J. Lim, H.S. Lim, Y. Joo, D.Y. Jeon, Impact of MWCNT concentration on the piezo-impedance response of porous MWCNT/PDMS composites, *Sensors Actuators, A Phys.* 315 (2020) 112332. doi:10.1016/j.sna.2020.112332.
- [40] O. Zetina-Hernández, S. Duarte-Aranda, A. May-Pat, G. Canché-Escamilla, J. Uribe-Calderon, P.I. Gonzalez-Chi, F. Avilés, Coupled electro-mechanical properties of multiwall carbon nanotube/polypropylene composites for strain sensing applications, *J. Mater. Sci.* 48

- (2013) 7587–7593. doi:10.1007/s10853-013-7575-3.
- [41] J.R. Bautista-Quijano, F. Avilés, J.O. Aguilar, A. Tapia, Strain sensing capabilities of a piezoresistive MWCNT-polysulfone film, *Sensors Actuators A Phys.* 159 (2010) 135–140. doi:10.1016/j.sna.2010.03.005.
- [42] Alamusi, W.F. Yuan, Surina, Y. Li, N. Hu, H.M. Ning, Y.L. Liu, L.K. Wu, S. Atobe, H. Fukunaga, Ultrasensitive strain sensors of multiwalled carbon nanotube/epoxy nanocomposite using dielectric loss tangent, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 221903. doi:10.1063/1.4833756.
- [43] D.-Y. Jeon, H. Kim, M.W. Lee, S.J. Park, G.-T. Kim, Piezo-impedance response of carbon nanotube/polydimethylsiloxane nanocomposites, *APL Mater.* 7 (2019) 041118. doi:10.1063/1.5089900.
- [44] A. Sanli, A. Benchirouf, C. Müller, O. Kanoun, Piezoresistive performance characterization of strain sensitive multi-walled carbon nanotube-epoxy nanocomposites, *Sensors Actuators A Phys.* 254 (2017) 61–68. doi:10.1016/j.sna.2016.12.011.
- [45] S.-L. Wang, P. Wang, T.-H. Ding, Piezoresistivity of silicone-rubber/carbon black composites excited by Ac electrical field, *J. Appl. Polym. Sci.* 113 (2009) 337–341. doi:10.1002/app.29685.
- [46] B. Kim, J. Lee, I. Yu, Electrical properties of single-wall carbon nanotube and epoxy composites, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 6724. doi:10.1063/1.1622772.
- [47] Z. Samir, Y. El Merabet, M.P.F. Graça, S.S. Teixeira, M.E. Achour, L.C. Costa, Impedance spectroscopy study of polyester/carbon nanotube composites, *Polym. Compos.* 39 (2018) 1297–1302. doi:10.1002/PC.24067.
- [48] G. Chakraborty, K. Gupta, D. Rana, A.K. Meikap, Dielectric relaxation in polyvinyl alcohol–polypyrrole–multiwall carbon nanotube composites below room temperature, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 4 (2013) 025005. doi:10.1088/2043-6262/4/2/025005.
- [49] Y.C. Li, R.K.Y. Li, S.C. Tjong, Frequency and Temperature Dependences of Dielectric Dispersion and Electrical Properties of Polyvinylidene Fluoride/Expanded Graphite Composites, *J. Nanomater.* 2010 (2010) 1–10. doi:10.1155/2010/261748.
- [50] M. Meyyapan, *Carbon Nanotubes: Science and Applications*, CRC press, New York, NY, 2004.
- [51] I. Kang, Y.Y. Heung, J.H. Kim, J.W. Lee, R. Gollapudi, S. Subramaniam, S.

- Narasimhadevara, D. Hurd, G.R. Kirikera, V. Shanov, M.J. Schulz, D. Shi, J. Boerio, S. Mall, M. Ruggles-Wren, Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials, *Compos. Part B Eng.* 37 (2006) 382–394. doi:10.1016/j.compositesb.2006.02.011.
- [52] G.D. Ado Jorio, M.S. Dresselhaus, Carbon nanotubes: Advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications, *Mater. Today*. 11 (2008) 57. doi:10.1016/S1369-7021(08)70021-X.
- [53] M.F.L. De Volder, S.H. Tawfick, R.H. Baughman, A.J. Hart, Carbon nanotubes: Present and future commercial applications, *Science*. 339 (2013) 535–539. doi:10.1126/science.1222453.
- [54] C. Villeneuve, S. Pacchini, P. Boulanger, A. Brouzes, F. Roussel, M. Pinault, M. Mayne-L’Hermite, R. Plana, Local current mapping of single vertically aligned multi-walled carbon nanotube in a polymer matrix, *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 084327. doi:10.1063/1.4759349.
- [55] P. Delaney, M. Di Ventra, S.T. Pantelides, Quantized conductance of multiwalled carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 3787. doi:10.1063/1.125456.
- [56] J. Park, K.H. Lee, Carbon nanotube yarns, *Korean J. Chem. Eng.* 29 (2012) 277–287. doi:10.1007/s11814-012-0016-1.
- [57] R.K. Layek, A.K. Nandi, A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene, *Polymer*. 54 (2013) 5087–5103. doi:10.1016/j.polymer.2013.06.027.
- [58] J. Leng, A.K. Lau, *Multifunctional Polymer Nanocomposites*, CRC press, Boca Raton, FL., 2011.
- [59] G. Gorrasi, V. Romeo, D. Sannino, M. Sarno, P. Ciambelli, V. Vittoria, B. De Vivo, V. Tucci, Carbon nanotube induced structural and physical property transitions of syndiotactic polypropylene, *Nanotechnology*. 18 (2007) 275703. doi:10.1088/0957-4484/18/27/275703.
- [60] M.K. Seo, S.J. Park, Electrical resistivity and rheological behaviors of carbon nanotubes-filled polypropylene composites, *Chem. Phys. Lett.* 395 (2004) 44–48. doi:10.1016/j.cplett.2004.07.047.
- [61] F. Cesano, M.J. Uddin, A. Damin, D. Scarano, Multifunctional conductive paths obtained by laser processing of non-conductive carbon nanotube/polypropylene composites, *Nanomaterials*. 11 (2021) 1–16. doi:10.3390/NANO11030604.
- [62] S.B. Kharchenko, J.F. Douglas, J. Obrzut, E.A. Grulke, K.B. Migler, Flow-induced properties of nanotube-filled polymer materials, *Nat. Mater.* 3 (2004) 564–568.

doi:10.1038/NMAT1183.

- [63] A. Mierczynska, M. Mayne-L’Hermite, G. Boiteux, J.K. Jeszka, Electrical and mechanical properties of carbon nanotube/ultrahigh-molecular-weight polyethylene composites prepared by a filler prelocalization method, *J. Appl. Polym. Sci.* 105 (2007) 158–168. doi:10.1002/app.26044.
- [64] C. Li, T.-W. Chou, Continuum percolation of nanocomposites with fillers of arbitrary shapes, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 174108. doi:10.1063/1.2732201.
- [65] H.P. Wu, X.J. Wu, M.Y. Ge, G.Q. Zhang, Y.W. Wang, J.Z. Jiang, Effect analysis of filler sizes on percolation threshold of isotropical conductive adhesives, *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007) 1116–1120. doi:10.1016/j.compscitech.2006.05.017.
- [66] E.T. Thostenson, T.W. Chou, Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites, *Carbon.* 44 (2006) 3022–3029. doi:10.1016/j.carbon.2006.05.014.
- [67] T. Kashiwagi, J. Fagan, J.F. Douglas, K. Yamamoto, A.N. Heckert, S.D. Leigh, J. Obrzut, F. Du, S. Lin-Gibson, M. Mu, K.I. Winey, R. Haggemueller, Relationship between dispersion metric and properties of PMMA/SWNT nanocomposites, *Polymer.* 48 (2007) 4855–4866. doi:10.1016/j.polymer.2007.06.015.
- [68] Q. Wang, J. Dai, W. Li, Z. Wei, J. Jiang, The effects of CNT alignment on electrical conductivity and mechanical properties of SWNT/epoxy nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 68 (2008) 1644–1648. doi:10.1016/j.compscitech.2008.02.024.
- [69] F. Du, J.E. Fischer, K.I. Winey, Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites, *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 121404. doi:10.1103/PhysRevB.72.121404.
- [70] M. Sennett, E. Welsh, J.B. Wright, W.Z. Li, J.G. Wen, Z.F. Ren, Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polycarbonate, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 76 (2003) 111–113. doi:10.1007/s00339-002-1449-x.
- [71] S.S. Rahatekar, K.K.K. Koziol, S. a. Butler, J. a. Elliott, M.S.P. Shaffer, M.R. Mackley, a. H. Windle, Optical microstructure and viscosity enhancement for an epoxy resin matrix containing multiwall carbon nanotubes, *J. Rheol.* 50 (2006) 599. doi:10.1122/1.2221699.
- [72] S. Pegel, P. Pötschke, G. Petzold, I. Alig, S.M. Dudkin, D. Lellinger, Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate

- melts, *Polymer*. 49 (2008) 974–984. doi:10.1016/j.polymer.2007.12.024.
- [73] J.O. Aguilar, J.R. Bautista-Quijano, F. Aviles, Influence of carbon nanotube clustering on the electrical conductivity of polymer composite films, *Express Polym. Lett.* 4 (2010) 292–299. doi:10.3144/expresspolymlett.2010.37.
- [74] C. Li, E.T. Thostenson, T. Chou, Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: A review, *Compos. Sci. Technol.* 68 (2008) 1227–1249. doi:10.1016/j.compscitech.2008.01.006.
- [75] H. CHEN, The application of CNT/Nafion composite material to low humidity sensing measurement, *Sensors Actuators B Chem.* 104 (2005) 80–84. doi:10.1016/j.snb.2004.04.105.
- [76] J. Wang, M. Musameh, Carbon-nanotubes doped polypyrrole glucose biosensor, *Anal. Chim. Acta.* 539 (2005) 209–213. doi:10.1016/j.aca.2005.02.059.
- [77] L. Niu, Y. Luo, Z. Li, A highly selective chemical gas sensor based on functionalization of multi-walled carbon nanotubes with poly(ethylene glycol), *Sensors Actuators B Chem.* 126 (2007) 361–367. doi:10.1016/j.snb.2007.03.018.
- [78] J.W. Nilsson, S. Riedel, *Electric Circuits*, 9th ed., Prentice Hall Press, New Jersey, 2010.
- [79] 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, *Mech. Mater.* 109 (2017) 42–50. doi:10.1016/j.mechmat.2017.03.014.
- [80] K.J. Loh, J.P. Lynch, B.S. Shim, N.A. Kotov, Tailoring Piezoresistive Sensitivity of Multilayer Carbon Nanotube Composite Strain Sensors, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 19 (2008) 747–764. doi:10.1177/1045389X07079872.
- [81] U. Uyor, A. Popoola, O. Popoola, V. Aigbodion, Influence of graphene–carbon nanotubes and processing parameters on electrical and dielectric properties of polypropylene nanocomposites, *J. Compos. Mater.* 55 (2021) 3013–3022. doi:10.1177/00219983211006761.
- [82] 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 Volt.* 1 (2016) 140–145. doi:10.1049/hve.2016.0058.
- [83] S.K. Yadav, S.S. Mahapatra, J.W. Cho, Tailored dielectric and mechanical properties of noncovalently functionalized carbon nanotube/poly(styrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-

- styrene) nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 129 (2013) 2305–2312. doi:10.1002/APP.38938.
- [84] K. Shehzad, Z.M. Dang, M.N. Ahmad, R.U.R. Sagar, S. Butt, M.U. Farooq, T.B. Wang, Effects of carbon nanotubes aspect ratio on the qualitative and quantitative aspects of frequency response of electrical conductivity and dielectric permittivity in the carbon nanotube/polymer composites, *Carbon*. 54 (2013) 105–112. doi:10.1016/j.carbon.2012.10.068.
- [85] P. Pötschke, S.M. Dudkin, I. Alig, Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate—multiwalled carbon nanotube composites, *Polymer*. 44 (2003) 5023–5030. doi:10.1016/S0032-3861(03)00451-8.
- [86] I. Otero-Navas, M. Arjmand, U. Sundararaj, Carbon nanotube induced double percolation in polymer blends: Morphology, rheology and broadband dielectric properties, *Polymer*. 114 (2017) 122–134. doi:10.1016/j.polymer.2017.02.082.
- [87] Y. Poplavko, *Dielectric Spectroscopy of Electronic Materials*, 1st ed., Elsevier, Sawston, UK, 2021. doi:10.1016/c2020-0-00504-9.
- [88] T. Blythe, D. Bloor, *Electrical Properties of Polymers*, 2nd ed., Cambridge University Press, New York, N Y., 2005.
- [89] C. Pérez-Aranda, Z. Valdez-Nava, F. Gamboa, J. V Cauich-Rodríguez, F. Avilés, Electro-mechanical properties of thermoplastic polyurethane films and tubes modified by hybrid carbon nanostructures for pressure sensing, *Smart Mater. Struct.* 29 (2020) 115021. doi:10.1088/1361-665X/aba9e6.
- [90] H. Souri, H. Banerjee, A. Jusufi, N. Radacsi, A.A. Stokes, I. Park, M. Sitti, M. Amjadi, Wearable and Stretchable Strain Sensors: Materials, Sensing Mechanisms, and Applications, *Adv. Intell. Syst.* 2 (2020) 2000039. doi:10.1002/AISY.202000039.
- [91] N. Hu, Y. Karube, M. Arai, T. Watanabe, C. Yan, Y. Li, Y. Liu, H. Fukunaga, Investigation on sensitivity of a polymer/carbon nanotube composite strain sensor, *Carbon*. 48 (2010) 680–687. doi:10.1016/j.carbon.2009.10.012.
- [92] D.D.L. Chung, Structural health monitoring by electrical resistance measurement, *Smart Mater. Struct.* 10 (2001) 624–636. doi:10.1088/0964-1726/10/4/305.
- [93] J. Fraden, *Handbook of modern sensors: Physics, designs and applications*, Springer Science, New York, NY, 2010.

- [94] C. Liu, *Piezoresistive sensors*, Pearson Prentice Hall, New Jersey, 2006.
- [95] F. Aviles, A. May-Pat, G. Canche-Escamilla, O. Rodriguez-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, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 27 (2016) 92–103. doi:10.1177/1045389X14560367.
- [96] P. Verma, J. Ubaid, K.M. Varadarajan, B.L. Wardle, S. Kumar, Synthesis and Characterization of Carbon Nanotube-Doped Thermoplastic Nanocomposites for the Additive Manufacturing of Self-Sensing Piezoresistive Materials, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 14 (2022) 8361–8372. doi:10.1021/acsami.1c20491.
- [97] J. Zhao, K. Dai, C. Liu, G. Zheng, B. Wang, C. Liu, J. Chen, C. Shen, A comparison between strain sensing behaviors of carbon black/polypropylene and carbon nanotubes/polypropylene electrically conductive composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 48 (2013) 129–136. doi:10.1016/j.compositesa.2013.01.004.
- [98] A.J. Paleo, F.W.J. van Hattum, J. Pereira, J.G. Rocha, J. Silva, V. Sencadas, S. Lanceros-Méndez, The piezoresistive effect in polypropylene—carbon nanofibre composites obtained by shear extrusion, *Smart Mater. Struct.* 19 (2010) 065013. doi:10.1088/0964-1726/19/6/065013.
- [99] Y. Qu, K. Dai, J. Zhao, G. Zheng, C. Liu, J. Chen, C. Shen, The strain-sensing behaviors of carbon black/polypropylene and carbon nanotubes/polypropylene conductive composites prepared by the vacuum-assisted hot compression, *Colloid Polym. Sci.* 292 (2014) 945–951. doi:10.1007/s00396-013-3143-2.
- [100] S. Zhao, D. Lou, G. Li, Y. Zheng, G. Zheng, K. Dai, C. Liu, Y. Jiang, C. Shen, Bridging the segregated structure in conductive polypropylene composites: An effective strategy to balance the sensitivity and stability of strain sensing performances, *Compos. Sci. Technol.* 163 (2018) 18–25. doi:10.1016/j.compscitech.2018.05.006.
- [101] S.C.B. Mannsfeld, B.C.K. Tee, R.M. Stoltenberg, C.V.H.-H. Chen, S. Barman, B.V.O. Muir, A.N. Sokolov, C. Reese, Z. Bao, Highly sensitive flexible pressure sensors with microstructured rubber dielectric layers, *Nat. Mater.* 9 (2010) 859–864. doi:10.1038/nmat2834.
- [102] H. Vandeparre, D. Watson, S.P. Lacour, Extremely robust and conformable capacitive

- pressure sensors based on flexible polyurethane foams and stretchable metallization, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 204103. doi:10.1063/1.4832416.
- [103] L. Cai, L. Song, P. Luan, Q. Zhang, N. Zhang, Q. Gao, D. Zhao, X. Zhang, M. Tu, F. Yang, W. Zhou, Q. Fan, J. Luo, W. Zhou, P.M. Ajayan, S. Xie, Super-stretchable, Transparent Carbon Nanotube-Based Capacitive Strain Sensors for Human Motion Detection, *Sci. Rep.* 3 (2013) 3048. doi:10.1038/srep03048.
- [104] D.R. Askeland, P.P. Phulé, *Ciencia e ingeniería de los materiales*, 4th ed., Thomson Learning, Ciudad de México, 2004.
- [105] F. Carmona, C. Mouney, Temperature-dependent resistivity and conduction mechanism in carbon particle-filled polymers, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 1322–1326. doi:10.1007/BF01142046.
- [106] J.G. Simmons, Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 2581–2590. doi:10.1063/1.1702682.
- [107] G. Matzeu, A. Pucci, S. Savi, M. Romanelli, F. Di Francesco, A temperature sensor based on a MWCNT/SEBS nanocomposite, *Sensors Actuators A Phys.* 178 (2012) 94–99. doi:10.1016/j.sna.2012.02.043.
- [108] P. Sheng, Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials, *Phys. Rev. B.* 21 (1980) 2180–2195. doi:10.1103/PhysRevB.21.2180.
- [109] N.F. Mott, Conduction in glasses containing transition metal ions, *J. Non. Cryst. Solids.* 1 (1968) 1–17. doi:10.1016/0022-3093(68)90002-1.
- [110] M. Blaszkiewicz, D. McLachlan, R. Newnham, Study of volume fraction, temperature and pressure dependence of the resistivity in ceramic-polymer composite using a general effective media theory equation., *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 5899–5903.
- [111] Alamusi, N. Hu, H. Fukunaga, S. Atobe, Y.L. Liu, J.H. Li, Piezoresistive Strain Sensors Made from Carbon Nanotubes Based Polymer Nanocomposites, *Sensors.* 11 (2011) 10691–10723. doi:10.3390/s111110691.
- [112] C. Li, E.T. Thostenson, T.W. Chou, Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 223114. doi:10.1063/1.2819690.
- [113] H. Dai, E.T. Thostenson, T. Schumacher, Comparative study of the thermoresistive behavior

- of carbon nanotube-based nanocomposites and multiscale hybrid composites, *Compos. Part B Eng.* 222 (2021) 109068. doi:10.1016/J.COMPOSITESB.2021.109068.
- [114] R. Pech-Pisté, M. Cen-Puc, A. Balam, A. May-Pat, F. Avilés, Multifunctional sensing properties of polymer nanocomposites based on hybrid carbon nanostructures, *Mater. Today Commun.* 25 (2020) 101472. doi:10.1016/J.MTCOMM.2020.101472.
- [115] E. Lysenkov, Y. Davydenko, Features of Thermoresistive Behavior of Polyethyleneoxide–Carbon Nanotubes Systems, in: 2020 IEEE 10th Int. Conf. Nanomater. Appl. Prop., IEEE, 2020: pp. 01NIC03-1-01NIC03-4. doi:10.1109/NAP51477.2020.9309610.
- [116] J. Macutkevic, P.P. Kuzhir, A.G. Paddubskaya, J. Banys, S.A. Maksimenko, E. Stefanutti, F. Micciulla, S. Bellucci, Broadband dielectric/electric properties of epoxy thin films filled with multiwalled carbon nanotubes, *J. Nanophotonics.* 7 (2013) 073593. doi:10.1117/1.JNP.7.073593.
- [117] M. Olariu, V.-A. Scarlatache, A. Niagu, S. Ursache, R.C. Ciobanu, The influence of frequency and temperature upon dielectric behavior of polypropylene reinforced with multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs), in: 2012 13th Int. Conf. Optim. Electr. Electron. Equip., IEEE, 2012: pp. 287–292. doi:10.1109/OPTIM.2012.6231902.
- [118] P.S. Girão, P.M.P. Ramos, O. Postolache, J. Miguel Dias Pereira, Tactile sensors for robotic applications, *Measurement.* 46 (2013) 1257–1271. doi:10.1016/j.measurement.2012.11.015.
- [119] M.. Lee, H.. Nicholls, Review Article Tactile sensing for mechatronics—a state of the art survey, *Mechatronics.* 9 (1999) 1–31. doi:10.1016/S0957-4158(98)00045-2.
- [120] T.-D. Nguyen, J.S. Lee, Recent Development of Flexible Tactile Sensors and Their Applications, *Sensors.* 22 (2021) 50. doi:10.3390/s22010050.
- [121] H.R. Nicholls, M.H. Lee, A Survey of Robot Tactile Sensing Technology, *Int. J. Rob. Res.* 8 (1989) 3–30. doi:10.1177/027836498900800301.
- [122] R.S. Dahiya, M. Valle, *Robotic Tactile Sensing*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2013. doi:10.1007/978-94-007-0579-1.
- [123] R.S. Dahiya, G. Metta, G. Cannata, M. Valle, Guest Editorial Special Issue on Robotic Sense of Touch, *IEEE Trans. Robot.* 27 (2011) 385–388. doi:10.1109/TRO.2011.2155830.
- [124] C. Wang, L. Dong, D. Peng, C. Pan, Tactile Sensors for Advanced Intelligent Systems, *Adv. Intell. Syst.* 1 (2019) 1900090. doi:10.1002/AISY.201900090.

- [125] L. Yuan, H. Qu, J. Li, Velostat Sensor Array for Object Recognition, *IEEE Sens. J.* 22 (2022) 1692–1704. doi:10.1109/JSEN.2021.3132793.
- [126] X. Jiang, R. Chen, H. Zhu, Recent progress in wearable tactile sensors combined with algorithms based on machine learning and signal processing, *APL Mater.* 9 (2021) 030906. doi:10.1063/5.0043842.
- [127] L. Massari, E. Schena, C. Massaroni, P. Saccomandi, A. Menciacchi, E. Sinibaldi, C.M. Oddo, A Machine-Learning-Based Approach to Solve Both Contact Location and Force in Soft Material Tactile Sensors, *Soft Robot.* 7 (2020) 409–420. doi:10.1089/soro.2018.0172.
- [128] V. Prado da Fonseca, T.E. Alves de Oliveira, E.M. Petriu, Estimating the Orientation of Objects from Tactile Sensing Data Using Machine Learning Methods and Visual Frames of Reference, *Sensors.* 19 (2019) 2285. doi:10.3390/s19102285.
- [129] V. Piuri, S. Raj, A. Genovese, R. Srivastava, *Trends in Deep Learning Methodologies*, Academic Press, London, UK, 2021. doi:10.1016/C2019-0-04635-3.
- [130] M. Cheung, J. Shi, O. Wright, L.Y. Jiang, X. Liu, J.M.F. Moura, Graph Signal Processing and Deep Learning: Convolution, Pooling, and Topology, *IEEE Signal Process. Mag.* 37 (2020) 139–149. doi:10.1109/MSP.2020.3014594.
- [131] H. Purwins, B. Li, T. Virtanen, J. Schlüter, S.Y. Chang, T. Sainath, Deep Learning for Audio Signal Processing, *IEEE J. Sel. Top. Signal Process.* 13 (2019) 206–219. doi:10.1109/JSTSP.2019.2908700.
- [132] M.-Y. Cho, J.-W. Lee, C. Park, B. Do Lee, J.S. Kyeong, E.J. Park, K.Y. Lee, K.-S. Sohn, Large-Area Piezoresistive Tactile Sensor Developed by Training a Super-Simple Single-Layer Carbon Nanotube-Dispersed Polydimethylsiloxane Pad, *Adv. Intell. Syst.* 4 (2022) 2100123. doi:10.1002/AISY.202100123.
- [133] Y. Yan, Z. Hu, Y. Shen, J. Pan, Surface Texture Recognition by Deep Learning-Enhanced Tactile Sensing, *Adv. Intell. Syst.* 4 (2022) 2100076. doi:10.1002/aisy.202100076.
- [134] Z. Ding, Z. Zhang, 2D tactile sensor based on multimode interference and deep learning, *Opt. Laser Technol.* 136 (2021) 106760. doi:10.1016/J.OPTLASTEC.2020.106760.
- [135] H. Zhong, R. Fu, S. Chen, Z. Zhou, Y. Zhang, X. Yin, B. He, Large-area flexible MWCNT/PDMS pressure sensor for ergonomic design with aid of deep learning learning, *Nanotechnology.* 33 (2022) 345502. doi:10.1088/1361-6528/AC66EC.
- [136] P. Miao, J. Wang, C. Zhang, M. Sun, S. Cheng, H. Liu, Graphene Nanostructure-Based

- Tactile Sensors for Electronic Skin Applications, *Nano-Micro Lett.* 11 (2019) 71. doi:10.1007/s40820-019-0302-0.
- [137] S. Luo, J. Yang, X. Song, X. Zhou, L. Yu, T. Sun, C. Yu, D. Huang, C. Du, D. Wei, Tunable-Sensitivity flexible pressure sensor based on graphene transparent electrode, *Solid. State. Electron.* 145 (2018) 29–33. doi:10.1016/J.SSE.2018.04.003.
- [138] C. Berger, R. Phillips, A. Centeno, A. Zurutuza, A. Vijayaraghavan, Capacitive pressure sensing with suspended graphene–polymer heterostructure membranes, *Nanoscale.* 9 (2017) 17439–17449. doi:10.1039/C7NR04621A.
- [139] S. Pyo, J. Choi, J. Kim, Flexible, Transparent, Sensitive, and Crosstalk-Free Capacitive Tactile Sensor Array Based on Graphene Electrodes and Air Dielectric, *Adv. Electron. Mater.* 4 (2018) 1700427. doi:10.1002/AELM.201700427.
- [140] L. Zhao, F. Qiang, S.W. Dai, S.C. Shen, Y.Z. Huang, N.J. Huang, G.D. Zhang, L.Z. Guan, J.F. Gao, Y.H. Song, L.C. Tang, Construction of sandwich-like porous structure of graphene-coated foam composites for ultrasensitive and flexible pressure sensors, *Nanoscale.* 11 (2019) 10229–10238. doi:10.1039/C9NR02672J.
- [141] R. Ramalingame, A. Lakshmanan, F. Müller, U. Thomas, O. Kanoun, Highly sensitive capacitive pressure sensors for robotic applications based on carbon nanotubes and PDMS polymer nanocomposite, *J. Sensors Sens. Syst.* 8 (2019) 87–94. doi:10.5194/jsss-8-87-2019.
- [142] X. Wang, T. Li, J. Adams, J. Yang, Transparent, stretchable, carbon-nanotube-inlaid conductors enabled by standard replication technology for capacitive pressure, strain and touch sensors, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 3580. doi:10.1039/c3ta00079f.
- [143] Y. Chen, P. Zhang, Y. Li, K. Zhang, J. Su, L. Huang, Flexible capacitive pressure sensor based on multi-walled carbon nanotubes microstructure electrodes, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 54 (2021) 155101. doi:10.1088/1361-6463/ABD9EC.
- [144] D. Maddipatla, B.B. Narakathu, M.M. Ali, A.A. Chlahawi, M.Z. Atashbar, Development of a novel carbon nanotube based printed and flexible pressure sensor, in: *2017 IEEE Sensors Appl. Symp., IEEE, 2017*: pp. 1–4. doi:10.1109/SAS.2017.7894034.
- [145] Z. Guo, L. Mo, Y. Ding, Q. Zhang, X. Meng, Z. Wu, Y. Chen, M. Cao, W. Wang, L. Li, Printed and flexible capacitive pressure sensor with carbon nanotubes based composite dielectric layer, *Micromachines.* 10 (2019) 1–12. doi:10.3390/mi10110715.
- [146] X. Fu, J. Zhang, J. Xiao, Y. Kang, L. Yu, C. Jiang, Y. Pan, H. Dong, S. Gao, Y. Wang, A

- high-resolution, ultrabroad-range and sensitive capacitive tactile sensor based on a CNT/PDMS composite for robotic hands, *Nanoscale*. 13 (2021) 18780–18788. doi:10.1039/D1NR03265H.
- [147] M. Xu, J. Qi, F. Li, Y. Zhang, Transparent and flexible tactile sensors based on graphene films designed for smart panels, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 9589–9597. doi:10.1007/S10853-018-2216-5/FIGURES/5.
- [148] X. Lü, J. Yang, L. Qi, W. Bao, L. Zhao, R. Chen, High Sensitivity Flexible Electronic Skin Based on Graphene Film, *Sensors*. 19 (2019) 794. doi:10.3390/s19040794.
- [149] A.S. Fiorillo, C.D. Critello, A.S. Pullano, Theory, technology and applications of piezoresistive sensors: A review, *Sensors Actuators A Phys.* 281 (2018) 156–175. doi:10.1016/J.SNA.2018.07.006.
- [150] J. Park, Y. Lee, J. Hong, M. Ha, Y. Do Jung, H. Lim, S.Y. Kim, H. Ko, Giant tunneling piezoresistance of composite elastomers with interlocked microdome arrays for ultrasensitive and multimodal electronic skins, *ACS Nano*. 8 (2014) 4689–4697. doi:10.1021/NN500441K/SUPPL_FILE/NN500441K_SI_003.AVI.
- [151] Y. Jung, D.-G. Lee, J. Park, H. Ko, H. Lim, Piezoresistive Tactile Sensor Discriminating Multidirectional Forces, *Sensors*. 15 (2015) 25463–25473. doi:10.3390/s151025463.
- [152] A. Dzedzickis, E. Sutinyš, V. Bucinskas, U. Samukaite-Bubniene, B. Jakstys, A. Ramanavicius, I. Morkvenaite-Vilkonciene, Polyethylene-Carbon Composite (Velostat®) Based Tactile Sensor, *Polymers*. 12 (2020) 2905. doi:10.3390/polym12122905.
- [153] M.-I. Gheorghe, M. Dascalu, F.-C. Vasiliu, D. Dragomir, E. Franti, Tactile feedback through Velostat and motion algorithm for a neural prosthesis, in: 2021 Int. Semicond. Conf., IEEE, 2021: pp. 173–176. doi:10.1109/CAS52836.2021.9604201.
- [154] ASTM D638, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, American Standard for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2014. doi:10.1520/D0638-14.
- [155] C. Pérez-Aranda, F. Avilés, Electromechanical properties of carbon-nanostructured elastomeric composites measured by digital image correlation, *Compos. Part C Open Access*. 5 (2021) 100161. doi:10.1016/j.jcomc.2021.100161.
- [156] J. Bird, *Electrical and Electronic Principles and Technology*, 6 th, Routledge, London, UK., 2017. doi:10.4324/9781315561875.
- [157] A.A. Eddib, D.D.L. Chung, First report of capacitance-based self-sensing and in-plane

- electric permittivity of carbon fiber polymer-matrix composite, *Carbon*. 140 (2018) 413–427. doi:10.1016/j.carbon.2018.08.070.
- [158] X. Xi, D.D.L. Chung, Capacitance-based self-sensing of flaws and stress in carbon-carbon composites, with reports of the electric permittivity, piezoelectricity and piezoresistivity, *Carbon*. 146 (2019) 447–461. doi:10.1016/j.carbon.2019.01.062.
- [159] F.P. Beer, R. Johnston, J. Dewolf, D. Mazurek, *Mechanics of Materials*, McGraw-Hill, 2013.
- [160] K. Lu, N. Grossiord, C.E. Koning, H.E. Miltner, B. Van Mele, J. Loos, Carbon nanotube/isotactic polypropylene composites prepared by latex technology: Morphology analysis of CNT-induced nucleation, *Macromolecules*. 41 (2008) 8081–8085. doi:10.1021/ma8008299.
- [161] S. Kanagaraj, F.R. Varanda, T. V. Zhil'tsova, M.S.A. Oliveira, J.A.O. Simões, Mechanical properties of high density polyethylene/carbon nanotube composites, *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007) 3071–3077. doi:10.1016/j.compscitech.2007.04.024.
- [162] J.N. Coleman, M. Cadek, R. Blake, V. Nicolosi, K.P. Ryan, C. Belton, A. Fonseca, J.B. Nagy, Y.K. Gun'ko, W.J. Blau, High-performance nanotube-reinforced plastics: Understanding the mechanism of strength increase, *Adv. Funct. Mater.* 14 (2004) 791–798. doi:10.1002/adfm.200305200.
- [163] E. Assouline, A. Lustiger, A.H. Barber, C.A. Cooper, E. Klein, E. Wachtel, H.D. Wagner, Nucleation ability of multiwall carbon nanotubes in polypropylene composites, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 41 (2003) 520–527. doi:10.1002/polb.10394.
- [164] A.A. Koval'chuk, V.G. Shevchenko, A.N. Shchegolikhin, P.M. Nedorezova, A.N. Klyamkina, A.M. Aladyshev, Effect of Carbon Nanotube Functionalization on the Structural and Mechanical Properties of Polypropylene/MWCNT Composites, *Macromolecules*. 41 (2008) 7536–7542. doi:10.1021/ma801599q.
- [165] D.R. Holmes, R.P. Palmer, The orientation of the crystalline and amorphous regions in polyethylene film, *J. Polym. Sci.* 31 (1958) 345–358. doi:10.1002/pol.1958.1203112311.
- [166] D.D.L. Chung, A critical review of piezoresistivity and its application in electrical-resistance-based strain sensing, *J. Mater. Sci.* 55 (2020) 15367–15396. doi:10.1007/s10853-020-05099-z.
- [167] E.T. Thostenson, T.W. Chou, Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites:

- processing and mechanical characterization, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 35 (2002) L77–L80. doi:10.1088/0022-3727/35/16/103.
- [168] J.E.K. Schawe, P. Pötschke, I. Alig, Nucleation efficiency of fillers in polymer crystallization studied by fast scanning calorimetry: Carbon nanotubes in polypropylene, *Polymer*. 116 (2017) 160–172. doi:10.1016/j.polymer.2017.03.072.
- [169] C.A.C. Chazot, A.J. Hart, Understanding and control of interactions between carbon nanotubes and polymers for manufacturing of high-performance composite materials, *Compos. Sci. Technol.* 183 (2019) 107795. doi:10.1016/j.compscitech.2019.107795.
- [170] A.A. Moud, A. Javadi, H. Nazockdast, A. Fathi, V. Altstaedt, Effect of dispersion and selective localization of carbon nanotubes on rheology and electrical conductivity of polyamide 6 (PA6), polypropylene (PP), and PA6/PP nanocomposites, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 53 (2015) 368–378. doi:10.1002/polb.23638.
- [171] F. Deng, Q.-S. Zheng, An analytical model of effective electrical conductivity of carbon nanotube composites, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 071902. doi:10.1063/1.2857468.
- [172] P. Wang, L. Yang, S. Gao, X. Chen, T. Cao, C. Wang, H. Liu, X. Hu, X. Wu, S. Feng, Enhanced dielectric properties of high glass transition temperature PDCPD/CNT composites by frontal ring-opening metathesis polymerization, *Adv. Compos. Hybrid Mater.* 4 (2021) 639–646. doi:10.1007/s42114-021-00287-0.
- [173] G.M. Tsangaris, G.C. Psarras, N. Kouloumbi, Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 2027–2037. doi:10.1023/A:1004398514901.
- [174] 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, *Phys. Rev. B.* 64 (2001) 201402. doi:10.1103/PhysRevB.64.201402.
- [175] C.R. Yu, D.M. Wu, Y. Liu, H. Qiao, Z.Z. Yu, A. Dasari, X.S. Du, Y.W. Mai, Electrical and dielectric properties of polypropylene nanocomposites based on carbon nanotubes and barium titanate nanoparticles, *Compos. Sci. Technol.* 71 (2011) 1706–1712. doi:10.1016/J.COMPSCITECH.2011.07.022.
- [176] D. Meisak, J. Macutkevic, A. Selskis, J. Banys, P. Kuzhir, Dielectric Properties and Electrical Percolation in MnFe₂O₄/Epoxy Resin Composites, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 217 (2020) 4–9. doi:10.1002/pssa.201900526.

- [177] Y. Liu, R.W. Truss, A study of tensile yielding of isotactic polypropylene, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 32 (1994) 2037–2047. doi:10.1002/polb.1994.090321210.
- [178] L.M. Chiacchiarelli, M. Rallini, M. Monti, D. Puglia, J.M. Kenny, L. Torre, The role of irreversible and reversible phenomena in the piezoresistive behavior of graphene epoxy nanocomposites applied to structural health monitoring, *Compos. Sci. Technol.* 80 (2013) 73–79. doi:10.1016/j.compscitech.2013.03.009.
- [179] J.J. Ku-Herrera, F. Avilés, Cyclic tension and compression piezoresistivity of carbon nanotube/vinyl ester composites in the elastic and plastic regimes, *Carbon.* 50 (2012) 2592–2598. doi:10.1016/j.carbon.2012.02.018.
- [180] G.T. Pham, Y.-B. Park, Z. Liang, C. Zhang, B. Wang, Processing and modeling of conductive thermoplastic/carbon nanotube films for strain sensing, *Compos. Part B Eng.* 39 (2008) 209–216. doi:10.1016/j.compositesb.2007.02.024.
- [181] Z. Zhang, W. Wang, J. Yang, N. Zhang, T. Huang, Y. Wang, Excellent Electroactive Shape Memory Performance of EVA/PCL/CNT Blend Composites with Selectively Localized CNTs, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 22793–22802. doi:10.1021/acs.jpcc.6b06345.
- [182] R. Downes, S. Wang, D. Haldane, A. Moench, R. Liang, Strain-Induced Alignment Mechanisms of Carbon Nanotube Networks, *Adv. Eng. Mater.* 17 (2015) 349–358. doi:10.1002/adem.201400045.
- [183] E.C. Sengezer, G.D. Seidel, R.J. Bodnar, Anisotropic piezoresistivity characteristics of aligned carbon nanotube-polymer nanocomposites, *Smart Mater. Struct.* 26 (2017) 095027. doi:10.1088/1361-665X/aa78c3.
- [184] A.D. Drozdov, Multi-cycle viscoplastic deformation of polypropylene, *Comput. Mater. Sci.* 50 (2011) 1991–2000. doi:10.1016/j.commatsci.2011.01.045.
- [185] T. Ariyama, Cyclic deformation and relaxation characteristics in polypropylene, *Polym. Eng. Sci.* 33 (1993) 18–25. doi:10.1002/pen.760330103.
- [186] Y. Fukahori, New progress in the theory and model of carbon black reinforcement of elastomers, *J. Appl. Polym. Sci.* 95 (2005) 60–67. doi:10.1002/app.20802.
- [187] F. Bueche, Molecular basis for the mullins effect, *J. Appl. Polym. Sci.* 4 (1960) 107–114. doi:10.1002/app.1960.070041017.
- [188] 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., *Compos. Sci. Technol.* 128 (2016) 25–32. doi:<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.03.010>.
- [189] F. Grytten, H. Daiyan, M. Polanco-Loria, S. Dumoulin, Use of digital image correlation to measure large-strain tensile properties of ductile thermoplastics, *Polym. Test.* 28 (2009) 653–660. doi:[10.1016/j.polymertesting.2009.05.009](https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.05.009).
- [190] V.C. Pinto, T. Ramos, A.S.F. Alves, J. Xavier, P.J. Tavares, P.M.G.P. Moreira, R.M. Guedes, Dispersion and failure analysis of PLA, PLA/GNP and PLA/CNT-COOH biodegradable nanocomposites by SEM and DIC inspection, *Eng. Fail. Anal.* 71 (2017) 63–71. doi:[10.1016/j.engfailanal.2016.06.009](https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2016.06.009).
- [191] Y. Yu, G. Zheng, K. Dai, W. Zhai, K. Zhou, Y. Jia, G. Zheng, Z. Zhang, C. Liu, C. Shen, Hollow-porous fibers for intrinsically thermally insulating textiles and wearable electronics with ultrahigh working sensitivity, *Mater. Horizons.* 8 (2021) 1037–1046. doi:[10.1039/D0MH01818J](https://doi.org/10.1039/D0MH01818J).
- [192] Y.L. Ivanyts'kyi, Y. V. Mol'kov, P.S. Kun', T.M. Lenkovs'kyi, M. Wójtowicz, Determination of the Local Strains Near Stress Concentrators by the Digital Image Correlation Technique, *Mater. Sci.* 50 (2015) 488–495. doi:[10.1007/s11003-015-9746-7](https://doi.org/10.1007/s11003-015-9746-7).
- [193] T. Tretyakova, V. Wildemann, Study of the spatial-time inhomogeneity of inelastic deformation and failure in bodies with concentrators by using the digital image correlation and infrared analysis, *Procedia Struct. Integr.* 5 (2017) 318–324. doi:[10.1016/j.prostr.2017.07.177](https://doi.org/10.1016/j.prostr.2017.07.177).
- [194] A.J. Lesser, Changes in mechanical behavior during fatigue of semicrystalline thermoplastics, *J. Appl. Polym. Sci.* 58 (1995) 869–879. doi:[10.1002/app.1995.070580504](https://doi.org/10.1002/app.1995.070580504).
- [195] M.H.G. Wichmann, S.T. Buschhorn, J. Gehrman, K. Schulte, Piezoresistive response of epoxy composites with carbon nanoparticles under tensile load, *Phys. Rev. B.* 80 (2009) 245437. doi:[10.1103/PhysRevB.80.245437](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.245437).
- [196] K. Ozols, M. Knite, Mechanical Pressure Induced Capacitance Changes of Polyisoprene/Nanostructured Carbon Black Composite Samples, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 77 (2015) 012024. doi:[10.1088/1757-899X/77/1/012024](https://doi.org/10.1088/1757-899X/77/1/012024).
- [197] R. Rahman, P. Servati, Effects of inter-tube distance and alignment on tunnelling resistance and strain sensitivity of nanotube/polymer composite films, *Nanotechnology.* 23 (2012) 55703. doi:[10.1088/0957-4484/23/5/055703](https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/5/055703).

- [198] Información técnica, polipropileno Formolene 1102KR, Formosa Plastics Corporation, Livingston, NJ, 2018. <http://www.fpcusa.com/products/PP/pdf/1102KR.pdf>.
- [199] S. Fakirov, *Fundamentals of Polymer Science for Engineers*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2017. doi:10.1002/9783527802180.
- [200] Novocontrol Technologies, Alpha-A High Resolution Dielectric, Conductivity, Impedance and Gain Phase Modular Measurement System, USER's Manual, (2009). https://www.novocontrol.de/pdf_s/ti_tech.pdf.
- [201] M. Cen-Puc, G. Pool, F. Avilés, A. May-Pat, S. Flores, J. Lugo, G. Torres, L. Gus, A.I. Oliva, J.E. Corona, A dedicated electric oven for characterization of thermoresistive polymer composites, *J. Appl. Res. Technol.* 14 (2016) 268–277. doi:10.1016/j.jart.2016.06.004.
- [202] T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennett, H.F. Ghaemi, T. Thio, Electrical conductivity of individual carbon nanotubes, *Nature.* 384 (1996) 54–56. doi:10.1038/382054a0.
- [203] Y. Simsek, L. Ozyuzer, A.T. Seyhan, M. Tanoglu, K. Schulte, Temperature dependence of electrical conductivity in double-wall and multi-wall carbon nanotube/polyester nanocomposites, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 9689–9695. doi:10.1007/s10853-007-1943-9.
- [204] Y. Yosida, I. Oguro, Variable range hopping conduction in multiwalled carbon nanotubes, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 4985–4987. doi:10.1063/1.367302.
- [205] F.G. Torres, A.C. Saavedra, A comparison between the failure modes observed in biological and synthetic polymer nanocomposites, *Polym. Technol. Mater.* 59 (2020) 241–270. doi:10.1080/25740881.2019.1625397.
- [206] B.Z. Jang, D.R. Uhlmann, J.B. Vander Sande, Crazing in polypropylene, *Polym. Eng. Sci.* 25 (1985) 98–104. doi:10.1002/PEN.760250207.
- [207] S. Díez-Gutiérrez, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. De Saja, J.I. Velasco, Dynamic mechanical analysis of injection-moulded discs of polypropylene and untreated and silane-treated talc-filled polypropylene composites, *Polymer.* 40 (1999) 5345–5353. doi:10.1016/S0032-3861(98)00754-X.
- [208] M.A.L. Manchado, L. Valentini, J. Biagiotti, J.M. Kenny, Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotubes–polypropylene composites prepared by melt processing, *Carbon.* 43 (2005) 1499–1505. doi:10.1016/j.carbon.2005.01.031.

- [209] M.A. López-Manchado, M. Arroyo, Thermal and dynamic mechanical properties of polypropylene and short organic fiber composites, *Polymer*. 41 (2000) 7761–7767. doi:10.1016/S0032-3861(00)00152-X.
- [210] K.P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis*, CRC press, Boca Raton, FL., 2008.
- [211] A. Amash, P. Zugenmaier, Thermal and dynamic mechanical investigations on fiber-reinforced polypropylene composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 63 (1997) 1143–1154. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19970228)63:9<1143::AID-APP6>3.0.CO;2-H.
- [212] G.. Bartenev, R.. Aliguliev, Relaxation transitions in polypropylene, *Polym. Sci. U.S.S.R.* 26 (1984) 1383–1394. doi:10.1016/0032-3950(84)90050-9.
- [213] ELE-GATE, Teclado inilambrico plegabe TC15, (2022). <https://www.ele-gate.com/producto/mini-teclado-inalambrico-bluetooth-flexible-recargable/> (Consultado en Septiembre 25, 2022).
- [214] V. Maheshwari, R. Saraf, Tactile Devices To Sense Touch on a Par with a Human Finger, *Angew. Chemie Int. Ed.* 47 (2008) 7808–7826. doi:10.1002/ANIE.200703693.
- [215] M.S. Sarwar, Y. Dobashi, C. Preston, J.K.M. Wyss, S. Mirabbasi, J. David, W. Madden, Bend, stretch, and touch: Locating a finger on an actively deformed transparent sensor array, *Sci. Adv.* 3 (2017). doi:10.1126/SCIADV.1602200.
- [216] Y. Dodge, *The Concise Encyclopedia of Statistics*, Springer, New York, N Y., 2010.
- [217] D. Birkes, Likelihood Ratio Tests, *Encycl. Biostat.* (2005). doi:10.1002/0470011815.B2A15074.
- [218] A.C. Cohen, B.J. Whitten, Estimation in the three-parameter lognormal distribution, *J. Am. Stat. Assoc.* 75 (1980) 399–404. doi:10.1080/01621459.1980.10477484.
- [219] P.-T. Yuan, On the Logarithmic Frequency Distribution and the Semi-Logarithmic Correlation Surface, *Ann. Math. Stat.* 4 (1933). doi:10.1214/aoms/1177732821.
- [220] A. Adler, D. Holder, *Electrical Impedance Tomography*, CRC Press, Boca Raton, 2021. doi:10.1201/9780429399886.