

# **UNIVERSIDAD DE SONORA**

## **DIVISIÓN DE INGENIERÍA**

**DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES**

### **COMPORTAMIENTO PIEZO-RESISTIVO DE MATERIALES COMPUESTOS DE POLIANILINA Y NANOTUBOS DE CARBONO EN MATRIZ ELASTOMÉRICA**

**Que para obtener el título de  
MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES**

**Presenta**

**I.I.S SAÚL ANTONIO LEYVA EGURROLA**

**Hermosillo, Sonora**

**Enero de 2016**

# Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## **CARTA DE APROBACIÓN**

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de maestría de Saúl Antonio Leyva Egurrola, la han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito parcial para obtener el título de Maestro en Ciencia de Materiales.

---

Dra. Teresa del Castillo Castro  
Presidente

---

Dr. José Carmelo Encinas Encinas  
Secretario

---

Dra. Hisila del Carmen Santacruz  
Sinodal

---

Dra. María Mónica Castillo Ortega  
Sinodal suplente

---

Dr. Pedro Jesús Herrera Franco  
Sinodal externo



**A mi familia y amigos que me apoyaron e impulsaron en todo momento a lo largo de este proyecto. A dios que me permite despertar cada día con salud y energía para seguir.**



## **Agradecimientos**

A mi familia, que me apoyaron desde el primer día, aun cuando tenía que alejarme de ellos para seguir este camino, para obtener una mejor preparación y así tener un mejor futuro.

A mi directora de tesis, Dra. Teresa del Castillo, un agradecimiento especial por aceptarme en un inicio, mostrarme el camino a seguir en un área que yo desconocía, enseñarme, escuchar cada duda, impulsar mis cuidadosos pasos en el laboratorio y finalmente ser paciente conmigo y siempre cordial, aunque a veces se lo pusiera difícil.

A mis compañeros del DIPM, Adilene, Itzel, Abraham, Carmen, Sarahy, Irela, Fernando, Federico, Jancarlo, Huitrón, Salvador y Daniel por sus consejos, apoyo, confianza y ayuda; por ser pacientes conmigo, por tolerar mis momentos de seriedad y mi música.

A mis amigos Tadeo, Elvis y Ricardo, que aunque nos vemos poco desde que inicié este proyecto nunca han dejado de estar presentes, de apoyarme, de molestar y hacerme reír.

Al Departamento de Investigación de Polímeros y Materiales por recibirme para seguir preparándome académicamente, por darme un lugar y toda la ayuda que necesité.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo otorgado a través del proyecto “Bioactivación de polímeros electroconductores para aplicaciones biomédicas” aprobado durante la Convocatoria de Ciencia Básica 2012 (No.180280).

A mis sinodales por su tiempo, paciencia y consejos.

A la Dra. Silvia Burruel por su apoyo en la utilización de microscopio electrónico.





## ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABLAS	xvii
RESUMEN	xix
<b>1</b> INTRODUCCIÓN	<b>1</b>
<b>2</b> OBJETIVOS	<b>5</b>
<b>2.1</b> Objetivo general	<b>5</b>
<b>2.2</b> Objetivos particulares	<b>5</b>
<b>3</b> ANTECEDENTES	<b>7</b>
<b>3.1</b> Propiedades piezo-resistivas de materiales	<b>7</b>
<b>3.1.1</b> Elastómeros piezo-resistivos	<b>10</b>
<b>3.1.2</b> Aplicaciones	<b>11</b>
<b>3.2</b> Nanotubos de carbono	<b>12</b>
<b>3.2.1</b> Generalidades	<b>12</b>
<b>3.2.2</b> Estructura y clasificación	<b>13</b>
<b>3.2.3</b> Métodos de producción	<b>15</b>
<b>3.2.4</b> Propiedades	<b>20</b>
<b>3.2.5</b> Aplicaciones	<b>21</b>
<b>3.3</b> Materiales compuestos	<b>22</b>
<b>3.4</b> Materiales compuestos de nanotubos de carbono en matriz polimérica	<b>24</b>
<b>3.4.1</b> Generalidades	<b>24</b>
<b>3.4.2</b> Conductividad eléctrica	<b>25</b>

<b>3.4.3</b>	Comportamiento piezo-resistivo	<b>30</b>
<b>3.5</b>	Materiales compuestos de nanotubos de carbono y otras partículas en matriz polimérica	<b>32</b>
<b>3.6</b>	Polímeros electroconductores	<b>33</b>
<b>3.6.1</b>	Polianilina	<b>35</b>
<b>3.7</b>	Materiales compuestos de polianilina en matriz polimérica	<b>37</b>
<b>3.7.1</b>	Comportamiento piezo-resistivo	<b>38</b>
<b>3.8</b>	Materiales compuestos PANI y CNT en matriz polimérica	<b>41</b>
<b>4</b>	<b>MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>43</b>
<b>4.1</b>	Materiales	<b>43</b>
<b>4.2</b>	Métodos	<b>43</b>
<b>4.2.1</b>	Síntesis de polianilina	<b>43</b>
<b>4.2.2</b>	Caracterización de PANI	<b>44</b>
<b>4.2.3</b>	Preparación de materiales compuestos de PDMS/CNT	<b>44</b>
<b>4.2.4</b>	Preparación de materiales compuestos de PDMS/CNT/PANI	<b>46</b>
<b>4.2.5</b>	Caracterización de materiales compuestos de PDMS/CNT y PDMS/CNT/PANI	<b>47</b>
<b>4.2.6</b>	Estudio del comportamiento piezo-resistivo de materiales compuestos de PDMS/CNT y PDMS/CNT/PANI	<b>48</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>51</b>
<b>5.1</b>	Materiales compuestos de PDMS/CNT	<b>51</b>
<b>5.1.1</b>	Propiedades eléctricas	<b>51</b>

<b>5.1.2</b>	<b>Propiedades mecánicas</b>	<b>55</b>
<b>5.1.3</b>	<b>Comportamiento piezo-resistivo</b>	<b>57</b>
<b>5.1.4</b>	<b>Microscopia electrónica de barrido (SEM)</b>	<b>61</b>
<b>5.1.5</b>	<b>Análisis termogravimétrico (TGA)</b>	<b>62</b>
<b>5.2</b>	<b>Materiales compuestos de PDMS/CNT/PANI</b>	<b>64</b>
<b>5.2.1</b>	<b>Propiedades eléctricas</b>	<b>64</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Propiedades mecánicas</b>	<b>65</b>
<b>5.2.3</b>	<b>Comportamiento piezo-resistivo</b>	<b>68</b>
<b>5.2.4</b>	<b>Análisis termogravimétrico (TGA)</b>	<b>74</b>
<b>5.2.5</b>	<b>Análisis dinámico-mecánico (DMA)</b>	<b>76</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>79</b>
<b>7</b>	<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>81</b>
<b>8</b>	<b>REFERENCIAS</b>	<b>83</b>
<b>9</b>	<b>ANEXOS</b>	<b>89</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Diagrama que muestra como una hoja de grafeno se enrolla para formar un nanotubo de carbono.	14
2	Modelo esquemático de estructuras de CNT (a) brazo de silla, (b) zigzag y (c) quirál.	15
3	Ilustración del método de arco eléctrico	16
4	Esquema de un sistema de ablación laser	17
5	Esquema del sistema para síntesis de CNT por deposición química de vapor	18
6	Deposición química de vapor, (a) síntesis de grafeno a 1,000°C y (b) síntesis de CNT retenidos a 900°C en presencia de metano e hidrógeno	19
7	Representación de la dispersión y distribución de un relleno en un material compuesto; (a) buena distribución y mala dispersión, (b) mala distribución y mala dispersión, (c) mala distribución y buena dispersión y (d) buena distribución y buena dispersión.	25
8	Representación del modelo de percolación, (a) dependencia de la conductividad eléctrica de un material compuesto según la concentración de CNT y (b) resistividad eléctrica de un material compuesto reforzado con negro de carbono en forma de esfera.	28

9	Representación esquemática de rellenos conductores unidimensionales en una matriz polimérica: (a) conductividad nula: mala dispersión y distribución; (b) conductividad nula: distribución homogénea, mala dispersión; (c) alta conductividad: se forma una red conductora y (d) conductividad nula: distribución homogénea, mala dispersión.	29
10	Estructura del poliacetileno.	34
11	Estructura general de la PANI.	35
12	Emeraldina sal (ES)	36
13	Fotografía del sistema fabricado para elaboración de muestras	46
14	Gráfica de comportamiento piezo-resistivo del material compuesto de PDMS/CNT(2%). Prueba preliminar	53
15	Gráfica de comportamiento piezo-resistivo del material compuesto de PDMS/CNT(5%). Prueba preliminar.	53
16	Gráfica comparativa de esfuerzo-deformación de materiales compuestos de PDMS/CNT.	56
17	Gráfica de comportamiento piezo-resistivo del material compuesto de PDMS/CNT(2%).	58
18	Gráfica de comportamiento piezo-resistivo del material compuesto de PDMS/CNT(5%).	59
19	Gráfica de sensibilidad piezo-resistiva de los materiales compuestos de PDMS/CNT a lo largo de los ciclos.	60

20	Imágenes SEM de a) PDMS/CNT(2%) 50X, b) PDMS/CNT(2%) 7500X, c) PDMS/CNT(5%) 50X, d) PDMS/CNT(5%) 7500X.	62
21	Gráfica de TGA de PDMS, CNT y materiales compuestos de PDMS/CNT a diferentes composiciones.	63
22	Gráfica comparativa de esfuerzo-deformación de materiales compuestos de PDMS/CNT(2%) y PDMS/CNT/PANI.	67
23	Gráfica de comportamiento piezo-resistivo del material compuesto de PDMS/CNT(2%)/PANI(2.5%).	68
24	Gráfica de comportamiento piezo-resistivo del material compuesto de PDMS/CNT(2%)/PANI(5%).	69
25	Gráfica de comportamiento piezo-resistivo del material compuesto de PDMS/CNT(2%)/PANI(7.5%).	69
26	Gráfica de sensibilidad piezo-resistiva de materiales compuestos de PDMS/CNT(2%) y PDMS/CNT/PANI.	72
27	Gráfica de comportamiento piezo-resistivo del material compuesto de PDMS/CNT(2%)/PANI(7.5%) a un 20% de deformación.	73
28	Gráfica de comportamiento piezo-resistivo del material compuesto de PDMS/CNT(2%)/PANI(7.5%) a 30% de deformación.	73
29	Gráfica de TGA de PDMS, CNT, PANI PDMS/CNT(2%) y materiales compuestos de PDMS/CNT(2%)/PANI a diferentes composiciones de PANI.	75

30	Gráfica de curvas de módulo de almacenamiento respecto a la temperatura de PDMS, PDMS/CNT(2%), PDMS/CNT(2%)/PANI(2.5%) y PDMS/CNT(2%)/PANI(7.5%).	77
31	Gráfica de curvas Tan Delta respecto a la temperatura de PDMS, PDMS/CNT(2%), PDMS/CNT(2%)/PANI(2.5%) y PDMS/CNT(2%)/PANI(7.5%).	78



## LISTADO DE TABLAS

Tabla		Página
1	Conductividad eléctrica de los materiales compuestos de PDMS/CNT en función del contenido de CNT.	51
2	Conductividad eléctrica de los materiales compuestos de PDMS/CNT en función del contenido de CNT.	54
3	Módulo de Young en experimentos cíclicos de compresión/descompresión en función del contenido de CNT.	55
4	Histéresis de PDMS y materiales compuestos de PDMS/CNT en función al contenido de CNT.	57
5	Sensibilidad piezo-resistiva de materiales compuestos de PDMS/CNT en función del contenido de CNT.	59
6	Temperaturas características de degradación térmica ( $T_{90}$ y $T_{peak}$ ) y residuo a los 800°C de PDMS, CNT y materiales compuestos de PDMS/CNT a diferentes composiciones.	64
7	Conductividad eléctrica de los materiales compuestos de PDMS/CNT(2%) y PDMS/CNT/PANI según la concentración de PANI.	65
8	Módulo de Young en experimentos cíclicos de compresión/descompresión en función del contenido de CNT y PANI.	66

9	Histéresis de PDMS/CNT(2%) y materiales compuestos de PDMS/CNT/PANI en función al contenido de PANI.	67
10	Sensibilidad piezo-resistiva de materiales compuestos de PDMS/CNT y PDMS/CNT/PANI en función del contenido de CNT y PANI.	70
11	Temperaturas características de degradación térmica ( $T_{90}$ y $T_{peak}$ ) y residuo a los 800°C de PDMS, CNT, PANI, PDMS/CNT(2%) y materiales compuestos de PDMS/CNT(2%)/PANI a diferentes composiciones de PANI.	75

## **Resumen**

Los materiales que presentan propiedades piezo-resistivas son ampliamente utilizados en la actualidad para la creación de dispositivos sensores. La necesidad de monitorear deformación y esfuerzos está presente en una gran cantidad de dispositivos y elementos a nuestro alrededor, eso hace del estudio de materiales con propiedades piezo-resistivas un área de gran atractivo para su investigación.

Los materiales compuestos han generado gran interés en el área de dispositivos sensores. Se ha logrado mejorar las propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y ópticas, entre otras, de muchos materiales gracias su unión con otros elementos. Un ejemplo común es el desarrollo de materiales compuestos de matriz polimérica y agregados conductores. La mayoría de estos materiales compuestos presentan propiedades piezo-resistivas. En general, estos materiales han mostrado sensibilidades piezo-resistivas mayores a las de los dispositivos sensores creados con materiales metálicos, así como un mayor intervalo mecánico al ser sometidos a una deformación. Actualmente se estudia el mejoramiento de las propiedades de estos materiales, sobre todo en relación con la reproducibilidad, sensibilidad y linealidad del comportamiento piezo-resistivo.

Este trabajo describe la preparación de un material compuesto conformado por una matriz de poli(dimetil siloxano) (PDMS) y agregados de nanotubos de carbono (CNT) y polianilina (PANI), así como la evaluación de sus propiedades y potencial uso como transductor electromecánico.

Primeramente se evaluaron las propiedades de materiales compuestos de PDMS/CNT con diferentes composiciones, para encontrar un candidato adecuado según sus propiedades mecánicas, eléctricas y de sensibilidad piezo-resistiva. Las propiedades mecánicas, eléctricas y piezo-resistivas de estos materiales fueron evaluadas mediante experimentos cíclicos de compresión, monitoreando el cambio en la resistencia eléctrica en tiempo real. Los resultados indicaron un incremento en el módulo de Young y la formación de una red conductora eléctrica a partir de la adición de los agregados conductores, así como la destrucción de esta red conductora al aplicar un esfuerzo de compresión.

Posteriormente se prepararon materiales compuestos de PDMS/CNT/PANI con base en el material compuesto de PDMS/CNT(2%), variando la cantidad de PANI. La evaluación de estos materiales compuestos mostró un incremento en la conducción eléctrica inicial, una disminución de la sensibilidad piezo-resistiva y mejora en la linealidad y reproducibilidad de los resultados del comportamiento piezo-resistivo.

Todas las composiciones evaluadas demostraron un comportamiento piezo-resistivo reversible con una ligera demora en la recuperación en la descompresión, evidenciando su potencial uso como elemento transductor electromecánico en dispositivos sensores.



## 1. INTRODUCCIÓN

La piezo-resistividad es la propiedad que describe el cambio en las propiedades eléctricas intrínsecas de un material por la aplicación de un esfuerzo mecánico<sup>1</sup>. Un material que presente un comportamiento piezo-resistivo adecuado puede ser usado como transductor en un sensor electromecánico. Estos dispositivos son indispensables en aplicaciones actuales en el área de la robótica<sup>2</sup>, monitoreo de estructuras civiles<sup>3</sup>, medidores de presión<sup>4</sup>, detectores de actividad sísmica<sup>5</sup>, sistemas de prevención/tratamiento de problemas de salud<sup>3</sup>, entre otros usos.

En el mercado actual existen un gran número de dispositivos patentados para su utilización como galgas extensiométricas, un tipo de sensor electromecánico basado en el comportamiento piezo-resistivo, la mayoría de estos confeccionados con materiales metálicos<sup>6</sup> con factores de galga entre 2 y 3. Su funcionamiento se basa en el aumento de la resistividad que ocurre en el conductor metálico cuando se somete a esfuerzos de tensión o compresión, como una consecuencia de la disminución en la movilidad de sus portadores de carga. Para fines prácticos, el comportamiento piezo-resistivo de los materiales metálicos necesita ser amplificado para lograr una sensibilidad adecuada del sensor. Las galgas extensiométricas elaboradas con estos materiales se diseñan de manera tal que la disposición geométrica del conductor en el dispositivo maximiza el efecto de la deformación<sup>6</sup>, lo que se traduce en un cambio mayor de la resistencia eléctrica y por ende, una sensibilidad mayor del sensor.

En este sentido, se han explorado otros materiales como candidatos a ser utilizados en sensores de esfuerzo/deformación, que manifiesten una sensibilidad piezo-resistiva mayor a la que muestran los conductores metálicos. Entre los candidatos potenciales a utilizar como transductores piezo-resistivos, los materiales compuestos electroconductores de matriz

polimérica son de especial interés, esto debido a sus versátiles propiedades mecánicas, en comparación con los materiales metálicos y los semiconductores inorgánicos.

Se han reportado investigaciones realizadas en sistemas compuestos del copolímero estireno/butadieno/estireno (SBS) y polianilina (PANI)<sup>7</sup>, fibras poliméricas recubiertas con nanotubos de carbono (CNT)<sup>8</sup>, poli(metil metacrilato) (PMMA) y CNT<sup>9</sup>, PMMA y PANI<sup>10</sup>, poli(dimetil siloxano) (PMDS) y PANI<sup>11</sup>, entre otros materiales. En general, los materiales compuestos estudiados muestran un intervalo amplio de sensibilidad piezo-resistiva, directamente determinado por la microestructura del material. Positivamente, los sistemas de base polimérica muestran reversibilidad del comportamiento piezo-resistivo en el rango de deformación elástica, un intervalo mecánico más extenso de aplicación que el mostrado por los materiales estrictamente metálicos y semiconductores, así como versatilidad de instalación.

En la actualidad se trabaja en el desarrollo de materiales transductores para sensores electromecánicos que admitan un mayor intervalo mecánico de medición, sensibilidad y tiempo de funcionamiento en comparación a los dispositivos que existen en el mercado. Adicionalmente, se trabaja en la reproducibilidad, linealidad y rapidez de la respuesta eléctrica de estos sistemas sensibles. Al respecto, resulta de vital importancia el estudio del comportamiento piezo-resistivo de los materiales compuestos electroconductores en correlación con su microestructura; lo anterior con el propósito de mejorar las características antes mencionadas.

En el caso del estudio de materiales compuestos de PANI en matriz de PDMS, se ha encontrado un comportamiento piezo-resistivo con un amplio intervalo de sensibilidad, pero con valores altos de resistividad eléctrica, parámetro que requiere ser disminuido para lograr la viabilidad de su implementación en un dispositivo sensor<sup>11</sup>.

Por otro lado, los CNT destacan por su alta conductividad eléctrica, propiedad que resulta de la facilidad con que se lleva a cabo el transporte de carga en su estructura de carácter uni-dimensional<sup>12</sup>. Tomando en cuenta la superioridad de sus propiedades eléctricas, los CNT se han implementado en sensores electromecánicos con la intención de escalar a nivel macroscópico las notables propiedades que poseen a nivel atómico. Estudios experimentales han demostrado que los materiales compuestos constituidos por CNT dispersos en una matriz polimérica presentan una sensibilidad piezo-resistiva mayor que la manifestada por los sensores convencionales<sup>13,14</sup>. Sin embargo, los estudios realizados a estos materiales compuestos son insuficientes para explicar y predecir el fenómeno de la piezo-resistividad en correlación con su microestructura, lo que dificulta la creación de dispositivos sensores de reproducibilidad y linealidad aceptables. Además, los CNT son caros de fabricar, por lo que su viabilidad en aplicaciones comerciales es limitada.

Prestando atención en las investigaciones previas, en el presente trabajo se analizó el comportamiento piezo-resistivo de materiales compuestos de CNT y PANI en matriz de PDMS. Las características microestructurales de los materiales en función de su composición se estudiaron en correlación con su comportamiento electromecánico a compresión. Se determinó el valor del factor de sensibilidad piezo-resistiva, así como la reversibilidad y reproducibilidad de este comportamiento durante ciclos de compresión/descompresión.



## **2. OBJETIVOS**

## **2.1 Objetivo general**

Preparar materiales compuestos constituidos por poli(dimetil siloxano), nanotubos de carbono y polianilina, así como evaluar su comportamiento piezo-resistivo a compresión.

## **2.2 Objetivos particulares**

- Preparar materiales compuestos de poli(dimetil siloxano) y nanotubos de carbono en diferente composición.
- Estudiar la microestructura de los materiales compuestos de poli(dimetil siloxano) y nanotubos de carbono mediante mediciones de conductividad eléctrica, ensayos cíclicos de compresión, análisis dinámico-mecánico, análisis termogravimétrico, microscopia electrónica de barrido y pruebas de piezo-resistividad.
- Preparar materiales compuestos de poli(dimetil siloxano), nanotubos de carbono y polianilina de diferente composición.
- Estudiar la microestructura de los materiales compuestos de poli(dimetil siloxano), nanotubos de carbono y polianilina mediante mediciones de conductividad eléctrica, ensayos cíclicos de compresión, análisis dinámico-mecánico, análisis termogravimétrico, microscopia electrónica de barrido y pruebas de piezo-resistividad.

### **3. ANTECEDENTES**

### 3.1 Propiedades piezo-resistivas de materiales

Las galgas extensiométricas son dispositivos capaces de medir el esfuerzo o la deformación que ocurre en un objeto siguiendo las variaciones en sus propiedades eléctricas, tal como la resistencia eléctrica.<sup>15</sup> La piezo-resistividad se cuantifica a partir de la relación entre la deformación mecánica y el cambio en la resistencia eléctrica.<sup>1</sup> En la mayoría de los materiales que muestran este comportamiento existen dos componentes que describen el efecto piezo-resistivo: (1) el componente geométrico y (2) el componente resistivo.

El componente geométrico de la piezo-resistividad proviene del hecho de que un elemento cuando se deforma sufre un cambio de dimensiones. Los cambios en el área transversal y en longitud afectan la resistencia eléctrica del elemento. Un ejemplo representativo del efecto geométrico en la piezo-resistividad se pone de manifiesto en una galga extensiométrica líquida. Este dispositivo consta de un tubo elástico lleno de un fluido conductor, como puede ser el mercurio, con dos electrodos en sus extremos. Considerando que el mercurio es incompresible, al aplicar una fuerza de tensión se produce un alargamiento y reducción de su diámetro, manteniendo un volumen ( $V$ ) constante. La resistencia eléctrica ( $R$ ) de la galga extensiométrica está dada por:

$$R = \frac{\rho L}{A} = \frac{\rho L^2}{V} \quad (1)$$

donde  $\rho$  representa la resistividad eléctrica del mercurio,  $L$ , largo del tubo y  $A$ , el área transversal.

A partir de la ecuación (1) se obtiene el diferencial con respecto a la dimensión longitudinal:

$$\frac{dR}{dL} = \frac{2\rho L}{V} = \frac{2R}{L} \quad (2)$$

Se define un valor cuantitativo llamado factor de galga ( $K$ ) como:

$$K = \frac{dR/R}{dL/L} \quad (3)$$

Tomando en cuenta que:

$$\frac{dR}{dL} = \frac{2R}{L} \quad (4)$$

Se tiene que  $K=2$  para una galga extensiométrica líquida; es decir, para un estiramiento de 1%, la resistencia eléctrica se incrementa 2%. Esto se cumple para toda galga extensiométrica líquida.

Los cables metálicos también pueden ser utilizados para crear galgas extensiométricas. Contrario a lo que sucede con una galga extensiométrica líquida, los metales son compresibles y su resistividad puede variar durante la aplicación de una carga mecánica. Si se considera un cable metálico de radio  $r$ , diámetro  $D$ :

$$R = \frac{\rho L}{A} = \frac{\rho L}{\pi r^2} = \frac{4\rho L}{\pi D^2} \quad (5)$$

$$dR = \frac{4L}{\pi D^2} d\rho + \frac{\rho}{\pi D^2} dL - \frac{8\rho L}{\pi D^3} dD \quad (6)$$

$$\frac{dR}{R} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{dL}{L} - \frac{2dD}{D} \quad (7)$$

Entonces:

$$K = \frac{dR/R}{dL/L} = \frac{d\rho/\rho}{dL/L} + 1 - \frac{2dD/D}{dL/L} \quad (8)$$

Definiendo la razón de *Poisson*,  $\nu$ , como:

$$-\frac{dD/D}{dL/L} \quad (9)$$

Se tiene que:

$$K = 1 + 2\nu + \frac{d\rho/\rho}{dL/L} \quad (10)$$

Para los diferentes metales,  $K$  varía según las propiedades del material y el mecanismo de conducción. En general, los metales presentan factores de galga entre 2 y 4<sup>6</sup>.

Otros materiales que han demostrado tener propiedades piezo-resistivas son algunos óxidos metálicos<sup>16</sup>, los CNT<sup>8,17</sup> y fibras de carbono<sup>18</sup>, así como materiales compuestos de matriz polimérica que contienen agregados conductores como metales<sup>19</sup>, óxidos metálicos<sup>20</sup>, y alótropos de carbono como los CNT<sup>1</sup>. Muchos materiales muestran comportamiento piezo-resistivo, pero solo aquellos que presenten una sensibilidad aceptable, pueden ser utilizados en dispositivos sensores. El semiconductor piezo-resistivo más popular es el silicio<sup>2</sup>.

Los principios físicos que fundamentan el comportamiento piezo-resistivo del silicio se basan en la estructura de bandas de energía de los átomos de silicio. La aplicación de una carga mecánica cambiará el intervalo de la banda prohibida. Dependiendo de la dirección de la fuerza aplicada con respecto a la orientación cristalina, la movilidad promedio de los electrones en el silicio tipo *n* se reduce, resultando en un incremento de la resistividad eléctrica. El factor de galga en el silicio tipo *n* es negativo y alcanza valores de hasta -150. El valor absoluto del factor de galga se incrementa con la concentración de dopado.

En el silicio tipo *p*, los portadores de carga mayoritarios son los huecos, cuya movilidad se ve influenciada por la posición de la banda de valencia. El factor de galga en el silicio de tipo *p* generalmente es mayor que el del silicio tipo *n* (a la misma temperatura y concentración de dopado), y tiene valores positivos<sup>2</sup>.

### **3.1.1 Elastómeros piezo-resistivos**

Los elastómeros que presentan piezo-resistividad contienen algún tipo de partículas conductoras (por ejemplo, plata o alguna variedad alotrópica de carbono conductor). En estos, la resistividad eléctrica depende de la concentración de las partículas conductoras, la distancia entre partículas y el área de contacto que tienen entre sí<sup>2</sup>. La manera en la que estos parámetros

influyen en el comportamiento piezo-resistivo de estos materiales compuestos ha sido un campo de estudio de gran interés en los últimos años, pero a pesar de esto no se ha logrado elucidar completamente dicho comportamiento. Es común encontrar una alta sensibilidad en estos materiales, pero al mismo tiempo un comportamiento no lineal<sup>2</sup>.

La razón principal para el estudio de los materiales compuestos de matriz a base de un elastómero con agregados conductores es superar la limitante de los sensores comerciales en cuanto a flexibilidad, ya que en la actualidad existen campos de interés donde una mayor flexibilidad sería útil<sup>21</sup>.

La mayoría de estos materiales piezo-resistivos muestran histéresis, pobre reproducibilidad y deslizamientos, debido en su mayor parte a los cambios en la posición de las partículas dentro del elastómero después de ser sometido a un esfuerzo, o por la falta de elasticidad del material. A pesar del pobre desempeño en cuanto a precisión, algunos diseños útiles han sido construidos y aplicados para una variedad de propósitos en los que la exactitud no es determinante<sup>2</sup>.

### **3.1.2 Aplicaciones**

Desde su aparición, los materiales con propiedades piezo-resistivas han tenido un gran impacto y crecimiento en dispositivos sensores. Los dispositivos sensores más comunes son los sensores de presión, sensores de tensión y acelerómetros; a partir de estos tres dispositivos se han generado muchas aplicaciones, algunas de estas se mencionan a continuación.

#### **Sensores de presión**

Es probablemente el tipo de dispositivo sensor más utilizado en la actualidad. Se encuentra constituido por una membrana de silicio como elemento deformable con varios piezo-



resistores posicionados en los puntos de mayor deformación<sup>2</sup>. Estos dispositivos pueden ser encontrados en medidores de nivel de agua, medidores de presión de gases, medidores de presión arterial, medidores de altitud, así como en todo tipo de maquinaria que requiera monitorear una serie de condiciones físicas y parámetros útiles.

#### Sensores de tensión

Algunos de estos dispositivos sensores funcionan a partir de alguna pasta conductora depositada sobre un elastómero. También se han elaborado fibras a partir de compuestos poliméricos con agregados electroconductores que se pueden usar en textiles, algunos de estos para monitorear parámetros corporales<sup>2</sup>.

#### Acelerómetros

Estos dispositivos son construidos de manera similar a los sensores de presión. Se utiliza una membrana de silicio sujeta al cuerpo del dispositivo, en donde se encuentran los piezoresistores y adicionalmente se coloca una masa que deformará la membrana debido a su inercia al momento de presentarse una aceleración<sup>2</sup>. La aplicación más común de estos dispositivos es en el monitoreo de movimientos en maquinaria y dispositivos como los teléfonos celulares.

### **3.2 Nanotubos de carbono**

#### **3.2.1 Generalidades**

Los CNT son una de las muchas estructuras que puede adoptar el carbono, y es probablemente la estructura del carbono más estudiada en los últimos 20 años. Se puede definir a un CNT como una hoja de grafeno enrollada en una dirección específica y que mantiene su circunferencia a lo largo de su eje axial. El grafeno es otra de las estructuras del carbono, consiste en una capa de átomos de carbono que se encuentran en un arreglo hexagonal; unidos por enlaces

covalentes<sup>12</sup>. Otra de las estructuras del carbono son los fulerenos, los cuales pueden llegar a funcionar como precursores en la elaboración de CNT<sup>22</sup>.

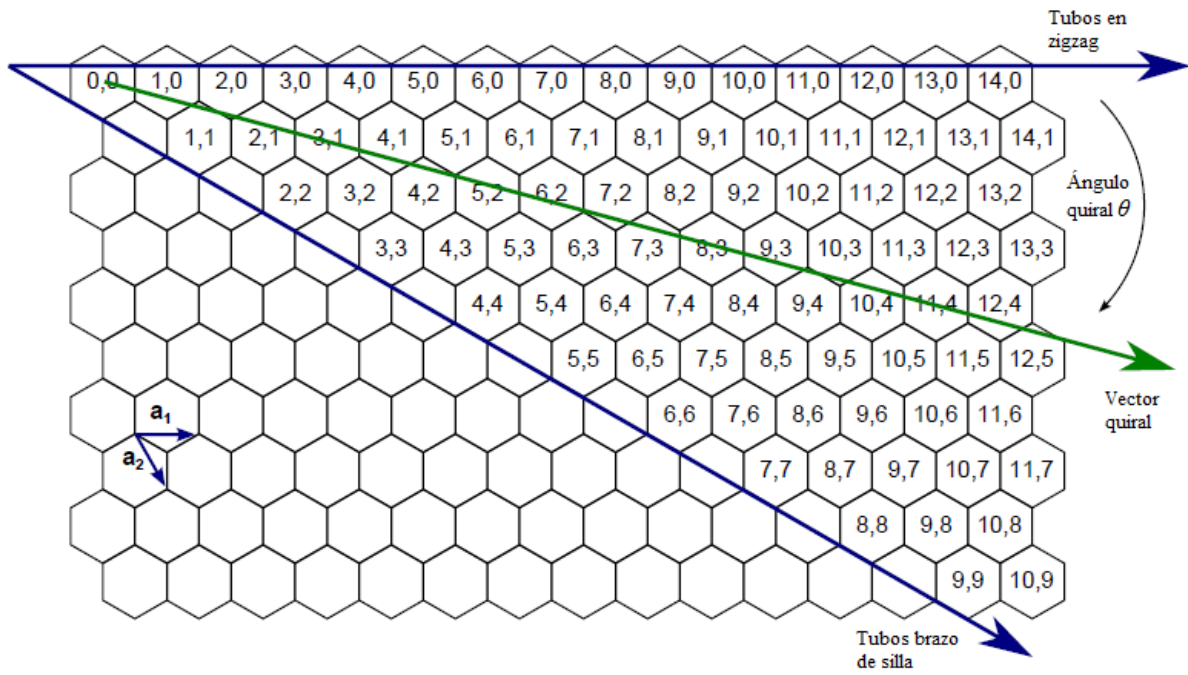
Los CNT pueden estar abiertos o cerrados en sus extremos y pueden ser de una pared (SWCNT) o de paredes múltiples (MWCNT). Los MWCNT son en realidad varios CNT, uno dentro de otro, que están unidos por débiles fuerzas de Van der Waals<sup>12</sup>.

El descubrimiento de los CNT data del año 1991, cuando se hizo referencia a estos en un reporte de Sumio Iijima. A pesar de que en anteriores ocasiones se habían reportado imágenes con fibras de carbono de escala nanométrica, no fue hasta el artículo de Iijima que se presentaron imágenes de alta resolución de los CNT, ocasionando en ese momento un importante cambio en la ciencia del carbono<sup>12</sup>.

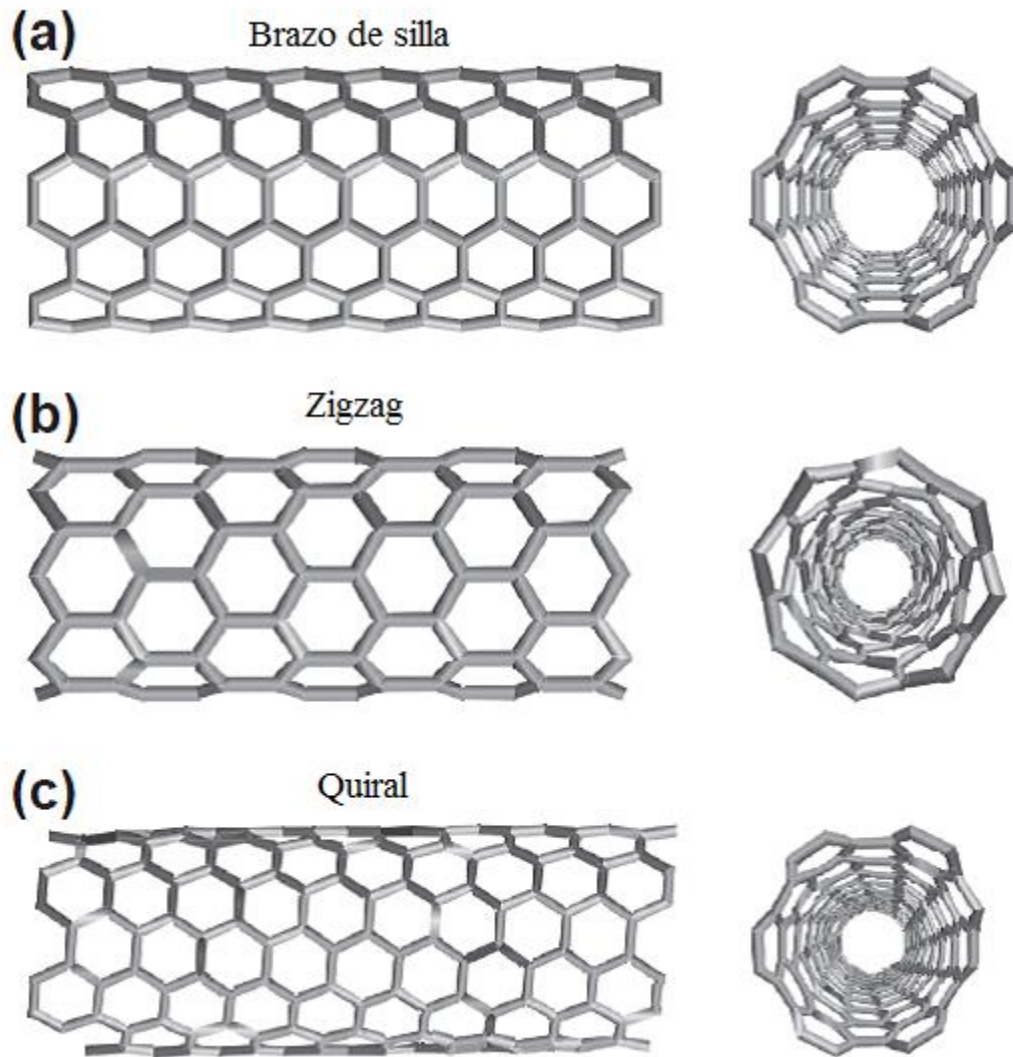
### **3.2.2 Estructura y clasificación**

Tal como se mencionó anteriormente, existen dos estructuras básicas para los CNT, los SWCNT, los cuales consisten en un solo cilindro; y los MWCNT, que están formados por un arreglo concéntrico de múltiples nanotubos separados por una distancia aproximada de 34 pm uno del otro<sup>12</sup>. Todas las capas están unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals.

Los CNT también se pueden clasificar según su vector quiral y ángulo quiral  $\theta$ . En la Figura 1 se presenta un esquema mostrando el vector quiral y el ángulo quiral. En la Figura 2 se muestran las diferentes estructuras de CNT que se pueden tener según el ángulo quiral, los cuales son (a) zigzag, (b) brazo de silla y (c) quiral. Debido a las fuerzas de Van der Waals, los CNT tienden a formar agregados en forma de manojo. La distancia entre CNT agrupados depende de su quiralidad y su valor puede ser similar a la distancia entre hojas de grafeno, 34 pm.



**Figura 1** Diagrama que muestra como una hoja de grafeno se enrolla para formar un nanotubo de carbono. Modificado de la referencia.



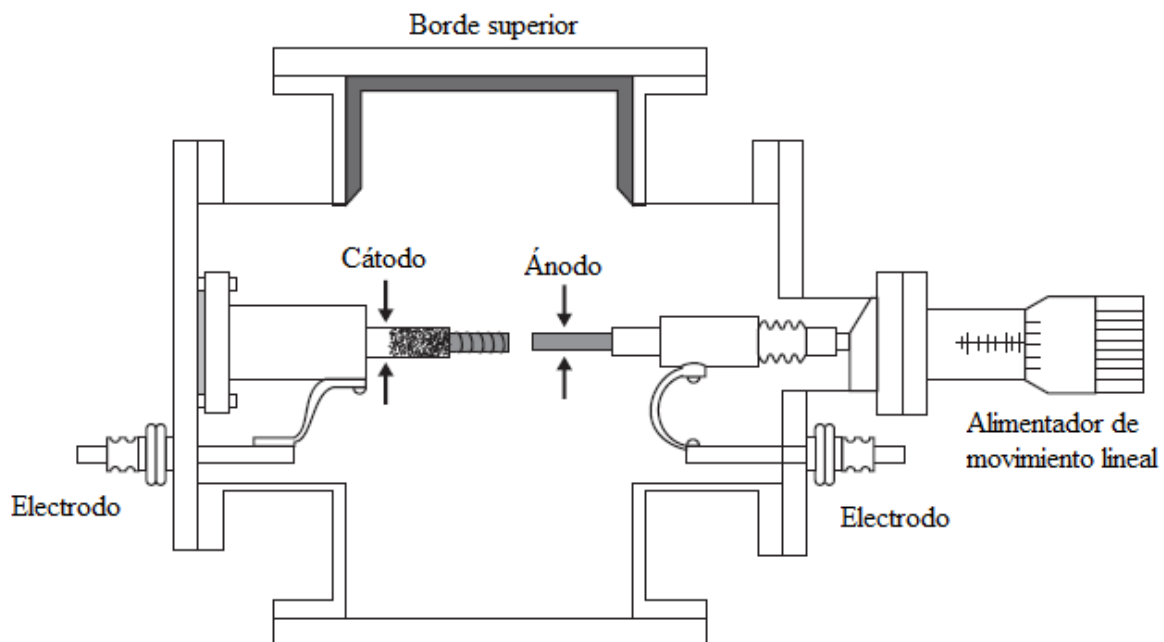
**Figura 2** Modelo esquemático de estructuras de CNT (a) brazo de silla, (b) zigzag y (c) quiral. Modificado de la referencia.

### 3.2.3 Métodos de producción

Existen varios métodos para sintetizar CNT. Los más utilizados son arco eléctrico, ablación láser y deposición química de vapor.

## Arco eléctrico

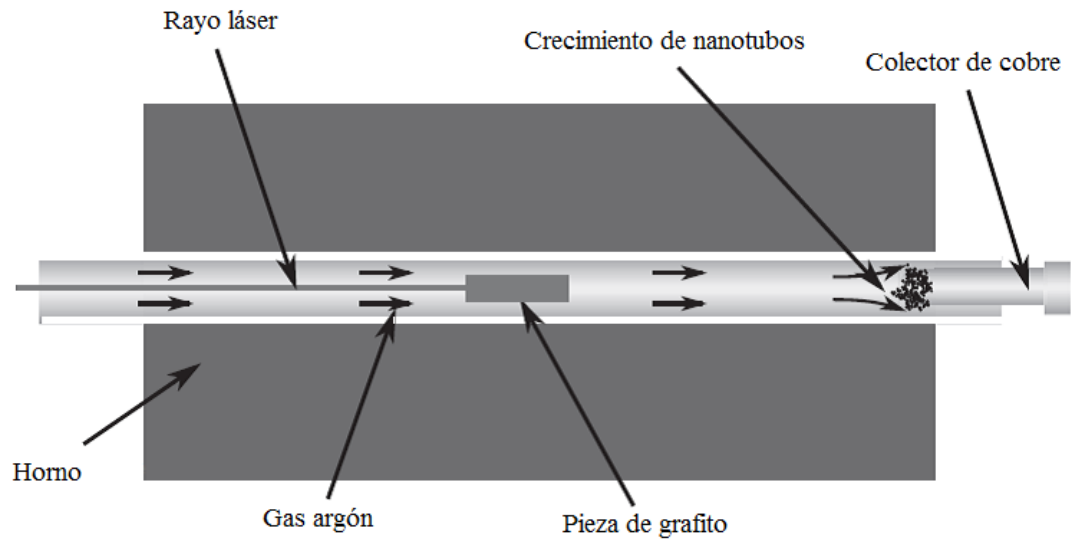
En el método de arco eléctrico, un arco de plasma de corriente alterna es generado entre dos electrodos que están dentro de una atmósfera inerte como se describe en la Figura 3. Las altas temperaturas logradas entre los electrodos (3,000-4,000 °C) provocan la sublimación del carbono. El grafito sublimado se deposita en el electrodo negativo o en las paredes de la cámara donde se lleva a cabo el procedimiento. Estos depósitos contienen CNT. Para sintetizar SWCNT los electrodos son dopados con partículas catalizadoras como Ni-Co, Co-Y o Ni-Y. Los nanotubos obtenidos por este método son normalmente enredados y tienen diferentes diámetros. Aun así, los nanotubos son de buena calidad y con una baja cantidad de defectos.



**Figura 3** Ilustración del método de arco eléctrico. Modificado de la referencia.

## Ablación láser

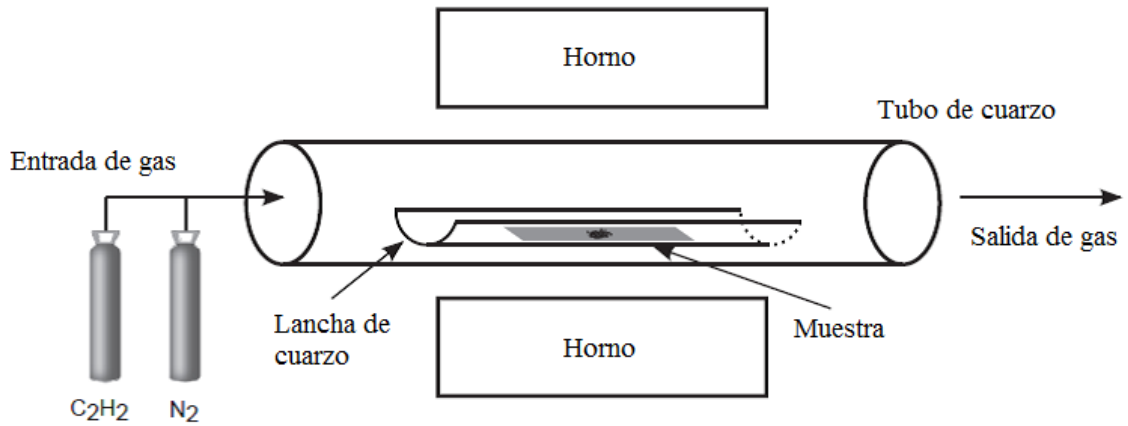
En la ablación láser, una pieza de grafito es vaporizada por medio de un láser a altas temperaturas (1,200 °C) bajo un flujo constante de gas inerte, como se muestra en la Figura 4. La vaporización láser produce varias especies de carbono que se acumulan en un colector enfriado con agua. SWCNT con un diámetro uniforme pueden ser obtenidos cuando la pieza de grafito es dopada con pequeñas cantidades de metales de transición como níquel y cobalto.



**Figura 4** Esquema de un sistema de ablación láser. Modificado de la referencia.

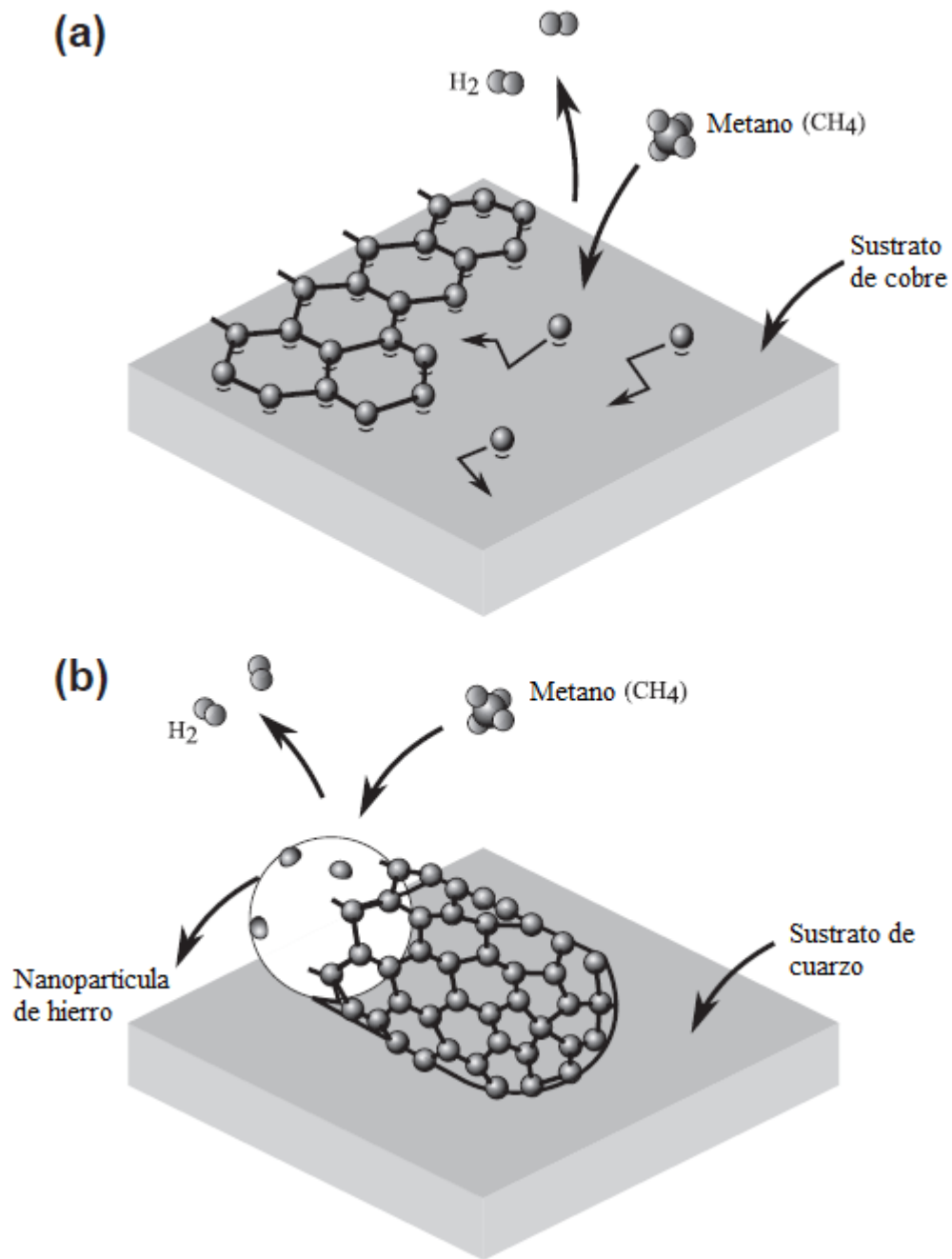
### Deposición química de vapor

En este método, un gas rico en carbono es descompuesto sobre un sustrato en presencia de partículas catalizadoras metálicas a temperaturas relativamente altas ( $\sim 600$  °C o mayores), como se ilustra en la Figura 5.



**Figura 5** Esquema del sistema para síntesis de CNT por deposición química de vapor. Modificado de la referencia.

Durante este proceso, los nanotubos son nucleados y crecen a partir de átomos de carbono provenientes de la descomposición del precursor. Las bajas temperaturas usadas en este proceso comparadas con las de otras técnicas reducen el costo de producción. Además, con la deposición de partículas catalizadoras en el sustrato se posibilita la formación de nuevas estructuras. Sin embargo, los nanotubos creados por este método suelen tener una gran cantidad de defectos. La Figura 6 muestra una ilustración que representa el crecimiento de grafeno y SWCNT por este método.



**Figura 6** Deposición química de vapor, (a) síntesis de grafeno a 1,000 °C y (b) síntesis de CNT retenidos a 900 °C en presencia de metano e hidrógeno. Modificado de la referencia.

### 3.2.4 Propiedades



### **Propiedades mecánicas**

Los CNT muestran excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, razón por la que se han estudiado ampliamente desde su descubrimiento<sup>23</sup>.

Resultados experimentales y teóricos muestran que los CNT son uno de los materiales más resistentes mecánicamente conocidos por el hombre. Los enlaces C-C individuales presentes en los nanotubos presentan una energía de disociación muy alta. Considerando que muchos átomos de carbono forman a un solo nanotubo, la fuerza requerida para romper a ese nanotubo es enorme<sup>12</sup>. El valor de resistencia más elevado que se ha reportado en un CNT es de 63 GPa. Estas relevantes propiedades mecánicas son las que han atraído la atención por los CNT para su utilización como refuerzo en materiales de matriz polimérica<sup>9</sup>.

### **Propiedades eléctricas**

En cuanto a sus propiedades eléctricas, estas son consecuencia directa de su conformación unidimensional y la peculiar estructura electrónica del grafeno. El grafito es considerado un semimetal, pero dependiendo del vector quiral, los CNT pueden ser metálicos (conductores) o semiconductores. En general, los MWCNT se comportan como conductores unidimensionales con una alta conductividad. Sus propiedades metálicas provienen de su estructura multicapa que consiste en nanotubos con diferentes propiedades eléctricas, donde ocurre un acoplamiento electrónico entre capas<sup>12</sup>. Desde luego, los CNT tienen ciertas desventajas, como su resistencia eléctrica e inductancia, los cuales de ser resueltos podrían dar paso al uso de CNT para interconexiones a escalas muy pequeñas donde el cobre pierde eficiencia<sup>24</sup>. Algunas investigaciones reportan el valor de la conductividad eléctrica de los CNT en aproximadamente  $10^7 \text{ S m}^{-1}$ <sup>12</sup>.

### **Propiedades térmicas**

Conocer las propiedades térmicas de los CNT es fundamental para poder controlar el desempeño y estabilidad de dispositivos de los que formen parte.

Los estudios para conocer las propiedades térmicas de los CNT han sido variados y han mostrado diferentes resultados según la condición de los CNT. Para estudios realizados a SWCNT aglomerados densamente a temperatura ambiente se han encontrado valores de conductividad térmica de  $36 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ , a partir de lo cual se ha calculado teóricamente valores entre  $1,800$  y  $6,000 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  para un solo SWCNT<sup>25</sup>. En cuanto a los MWCNT, pruebas realizadas de aglomerados a temperatura ambiente presentan valores de aproximadamente  $20 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ <sup>26</sup> y valores superiores a los  $3,000 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  para SWCNT individuales<sup>27</sup>. Los valores de conductividad térmica obtenidos hasta el momento de SWCNT y MWCNT los colocan por encima del diamante, el cual era considerado el material con mejor conductividad térmica<sup>25</sup>. La conductividad térmica es un factor clave en la disipación de calor.

### **3.2.5 Aplicaciones**

Debido a sus excelentes propiedades, los CNT son utilizados actualmente en una gran variedad de aplicaciones. Uno de los usos más comunes que se le da a los CNT hoy en día es como refuerzo en materiales compuestos de matriz polimérica<sup>9</sup>.

Entre sus aplicaciones más recientes, los nanotubos han ganado interés para la creación de biosensores<sup>28,29</sup>, sensores de esfuerzo y deformación<sup>13,15,18,30</sup>, músculos artificiales<sup>31</sup>, detectores de gas<sup>32</sup>, celdas solares<sup>33</sup>, supercapacitores<sup>34</sup>, etc.

## **3.3 Materiales compuestos**

Los materiales compuestos pueden ser definidos como materiales hechos a partir de dos o más materiales que son combinados a escala macroscópica para formar un tercer material.

La ventaja de un material compuesto radica en que si es bien diseñado, exhibirá las mejores cualidades de sus componentes y en algunos casos también cualidades que ninguno de los componentes posee. Entre las propiedades que se pueden mejorar al formar un material compuesto están la resistencia mecánica, dureza, resistencia a la corrosión, aspecto, peso, vida útil, aislamiento térmico, conductividad térmica, etc<sup>35</sup>.

Los materiales compuestos están formados por al menos dos fases, una fase continua y generalmente menos rígida llamada matriz y otra discontinua y generalmente más rígida llamada fase de refuerzo. Cada una de estas fases cumple funciones particulares. Las principales funciones del refuerzo son:

- Soportar las cargas.
- Proveer de dureza, resistencia mecánica, estabilidad térmica, entre otras propiedades estructurales.
- Proveer conductividad o aislamiento eléctrico.

Las funciones más importantes de la matriz son:

- Mantener las partículas o fibras de refuerzo juntas y transferir cargas a estas. Provee rigidez y forma a la estructura.
- Aislar a las partículas para que puedan actuar individualmente. Esto detiene o ralentiza la propagación de fisuras.
- Proporcionar un buen acabado superficial.

- Proveer protección al material de refuerzo contra ataques químicos y daños mecánicos externos.
- Dependiendo del material utilizado como matriz, puede influenciar en el desempeño de características como la ductilidad, resistencia al impacto, etc<sup>36</sup>.

Las propiedades de los materiales compuestos dependen de las propiedades de los constituyentes, geometría y distribución de las fases. Una de los parámetros más importantes es la fracción de volumen (o masa) del refuerzo. La distribución de la fase de refuerzo determina la homogeneidad y uniformidad del material. Entre menos uniforme sea la distribución de la fase de refuerzo, el material será más heterogéneo y tendrá mayor probabilidad de falla en zonas donde ocurra una concentración de esfuerzo<sup>12</sup>.

La longitud y dirección de las partículas que sirven de refuerzo en el material compuesto juegan un papel muy importante. En el caso de las fibras, materiales compuestos con fibras largas y continuas orientadas en una misma dirección dan como resultado mayor resistencia a lo largo de esa dirección, pero fibras cortas distribuidas de manera aleatoria dan como resultado un incremento de la resistencia en todas direcciones, aunque menor a lo que sería con fibras alineadas<sup>37</sup>.

De cierto modo, todas las propiedades de un material compuesto surgen de la presencia o interacción de las fases matriz y refuerzo. Aun así, algunas propiedades son dominadas por la fase matriz y otras por la fase de refuerzo<sup>12</sup>.

### **3.4 Materiales compuestos de nanotubos de carbono en matriz polimérica**

### 3.4.1 Generalidades

Las excepcionales propiedades de los CNT los han convertido en candidatos para una gran cantidad de aplicaciones desde su descubrimiento. Además de sus atractivas propiedades, los CNT también presentan grandes dificultades para su implementación en su forma individual, por lo que su uso en materiales compuestos ha generado gran interés actualmente.

Se sabe que un material compuesto exhibirá las propiedades de todos sus constituyentes e incluso propiedades que ninguno de estos tiene en lo individual<sup>35</sup>. Es por esto que se espera que los materiales compuestos que utilicen a los CNT como refuerzo puedan exhibir parte de sus excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, etc. Para que esto sea posible, uno de los aspectos más estudiados de los materiales compuestos de CNT en matriz polimérica es la transferencia de sus propiedades al material compuesto<sup>38</sup>.

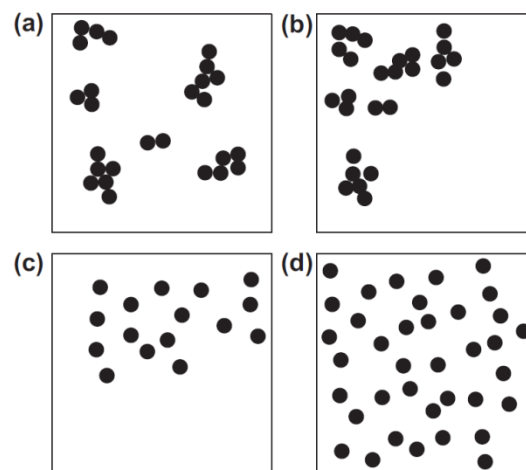
Al respecto, hay dos aspectos de gran importancia para obtener materiales compuestos de propiedades mejoradas con la adición de los CNT:

- La interacción en la interfase entre el polímero y el refuerzo.
- La adecuada dispersión y distribución del refuerzo en la matriz polimérica.

La distribución de un relleno describe la homogeneidad a lo largo de una muestra y la dispersión describe el nivel de aglomeración. La Figura 7 ilustra esquemáticamente los posibles estados de distribución y dispersión al agregar nanorellenos<sup>12</sup>.

Otros aspectos a considerar son la alineación de los CNT en la matriz polimérica, que afecta la anisotropía de sus propiedades mecánicas y eléctricas<sup>37,39</sup>; así como la afinidad química de los CNT con la matriz polimérica, lo cual puede ayudar a mejorar su dispersión<sup>40</sup>.

El estudio de los aspectos que afectan la transferencia de las propiedades de los CNT al material compuesto final son importantes debido a que muchos de estos se ven involucrados en el procesamiento de estos. Los métodos más comunes para el procesamiento de materiales compuestos son el procesamiento en solución, fundición de materiales en masa, fundición de materiales en fibras, procesamiento de materiales con matriz termoestable, procesamiento de películas, procesamiento de fibras, polimerización *in situ*, funcionalización covalente, etc<sup>9</sup>.



**Figura 7** Representación de la dispersión y distribución de un relleno en un material compuesto; (a) buena distribución y mala dispersión, (b) mala distribución y mala dispersión, (c) mala distribución y buena dispersión y (d) buena distribución y buena dispersión.

### 3.4.2 Conductividad eléctrica

El uso de partículas conductoras en una matriz polimérica aislante puede dar como resultado un material compuesto final que es conductor eléctrico. Lo que definirá si el material compuesto es conductor eléctrico o no, es la proporción de agregados conductores en la matriz aislante, determinada comúnmente en fracción de volumen<sup>13,41</sup>. El estudio de este comportamiento ha llevado a la formulación de la teoría de percolación, la cual establece que

un material compuesto de una matriz aislante y un relleno conductor, puede presentar un cambio de aislante a conductor después de superar un volumen crítico del relleno conductor, el cual se le conoce como umbral de percolación<sup>42</sup>.

La razón de que un material compuesto sea conductor eléctrico al superar el umbral de percolación es la creación de una red conductora dentro de la matriz aislante, conformada por los agregados conductores. En el caso de materiales compuestos con CNT, son estos los que forman la red conductora en tres dimensiones a lo largo de material compuesto<sup>1</sup>.

Matemáticamente la conductividad eléctrica puede ser relacionada a la fracción de volumen del relleno conductor, estando sobre el umbral de percolación, a partir de la ley de potencia:

$$\sigma(f) = c(f - f_p)^t \quad (11)$$

donde  $\sigma$  es la conductividad eléctrica,  $f$  es la fracción de volumen del relleno conductor,  $f_p$  es el umbral de percolación,  $c$  es una constante de proporcionalidad y  $t$  es un exponente crítico<sup>3</sup>.

Estudios realizados a esta clase de materiales compuestos explican que la conducción eléctrica a lo largo de la red está dada por la conducción de la corriente a través de los CNT y que va de uno a otro por contacto directo, o atravesando secciones del material matriz donde la distancia entre CNT es muy corta, con ayuda del efecto de túnel<sup>1,13,14,43,44</sup>.

La Figura 8 muestra esquemáticamente la formación de la ruta conductora para materiales compuestos con CNT y negro de carbono. De acuerdo a la Figura 8, las partículas permanecen aisladas hasta que se excede cierto volumen, el cual es suficiente para la formación de una red conductora. La aparición de las rutas conductoras da como resultado un súbito incremento en la conductividad eléctrica en varios órdenes de magnitud. Cualquier incremento

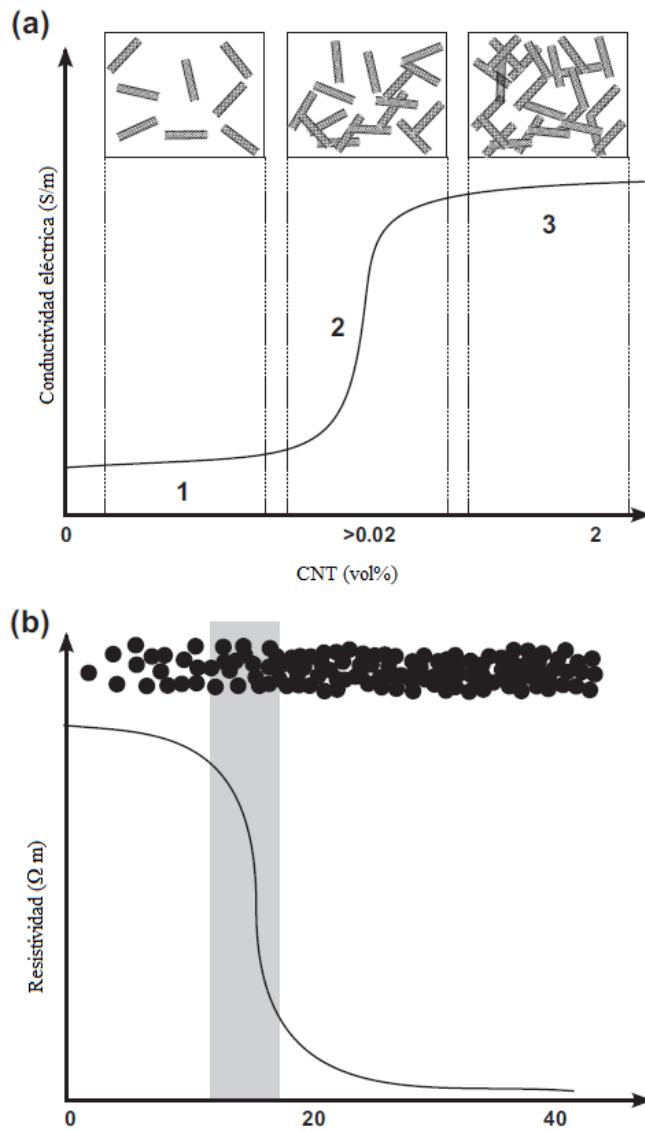
de la concentración del relleno resulta en un pequeño incremento en la conductividad eléctrica, acercándose a un valor máximo. Es notable que la cantidad de relleno necesaria para alcanzar el umbral de percolación varía según la geometría del relleno<sup>12</sup>.

Algunos factores que influyen en la conductividad final del material compuesto que utiliza CNT como relleno conductor son el tipo de CNT, la resistencia del contacto entre CNT, resistividad de túnel, longitud, diámetro y quiralidad de los CNT, así como su deformación en la matriz<sup>14</sup>.

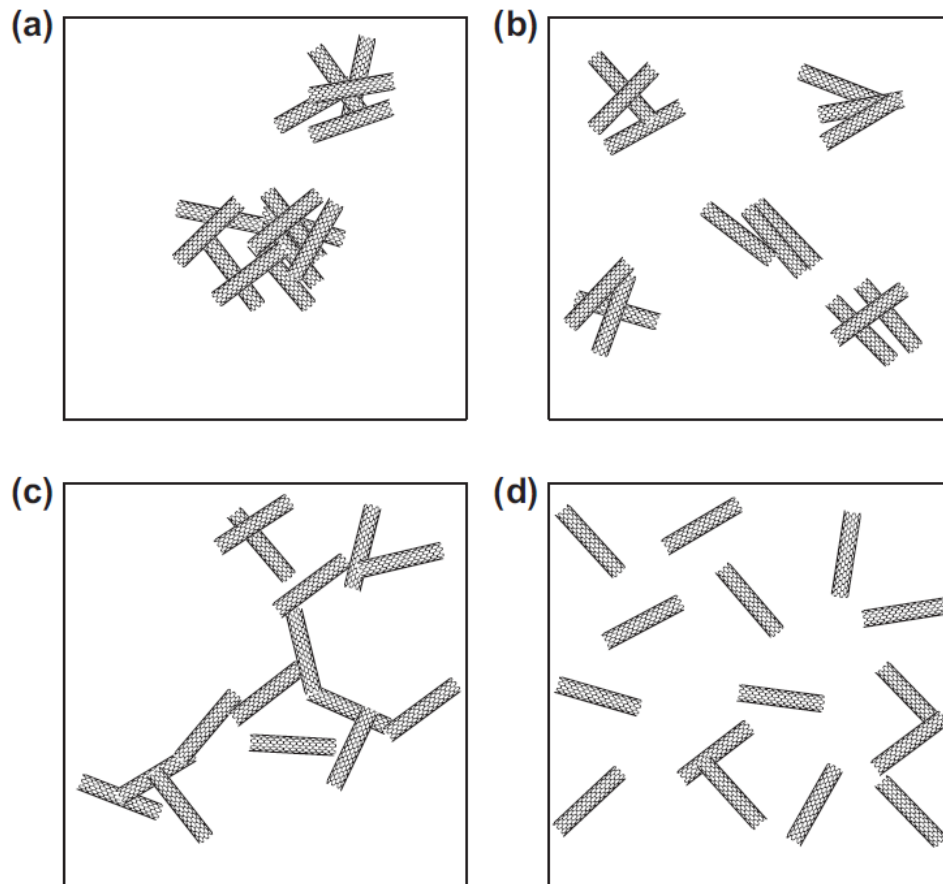
En contraste con la utilización de refuerzos para mejorar de propiedades mecánicas, donde una dispersión homogénea y adhesión entre el relleno y la matriz son deseables, la conductividad eléctrica se basa en la formación de rutas conductoras formadas por las partículas. En este caso, cierto grado de aglomeración puede ser un factor positivo.

La Figura 9 muestra las condiciones necesarias para la formación de trayectorias electroconductoras de rellenos unidimensionales en un plano a partir de diferentes posibilidades de distribución y dispersión de la carga. Las Figuras 9a y 9b muestran que no se forma una red conductora cuando se tiene una dispersión no uniforme. En la Figura 9d se aprecia que una distribución uniforme del relleno homogéneamente disperso incrementa la distancia entre partículas. La formación de trayectorias conductoras se favorece en el caso de una distribución preferencial de las partículas dispersas homogéneamente, como se muestra en la Figura 9c<sup>12</sup>.





**Figura 8** Representación del modelo de percolación, (a) dependencia de la conductividad eléctrica de un material compuesto según la concentración de CNT y (b) resistividad eléctrica de un material compuesto reforzado con negro de carbono en forma de esfera. Modificado de la referencia.



**Figura 9** Representación esquemática de rellenos conductores unidimensionales en una matriz polimérica: (a) conductividad nula: mala dispersión y distribución; (b) conductividad nula: distribución homogénea, mala dispersión; (c) alta conductividad: se forma una red conductora y (d) conductividad nula: distribución homogénea, mala dispersión.

### 3.4.3 Comportamiento piezo-resistivo

Con el estudio de los materiales compuestos constituidos por una matriz polimérica y relleno de CNT se ha descubierto que no solo se pueden obtener conductividades eléctricas, sino

que además estos materiales pueden presentar un comportamiento piezo-resistivo. La piezo-resistividad ha sido ampliamente estudiada en metales y semiconductores inorgánicos, pero el estudio de esta propiedad en materiales compuestos se encuentra en desarrollo.

En el caso de materiales compuestos de matriz polimérica con CNT se tiene que el mecanismo de conducción eléctrica se basa en la formación de una red conductora constituida por nanotubos en contacto físico y por el efecto túnel, que se produce para los CNT que se encuentran a escasa distancia entre sí.

El análisis de materiales compuestos de matriz polimérica con CNT ha demostrado que se produce un cambio en la resistencia eléctrica del material cuando se le somete a deformación<sup>1</sup>. Se han realizado estudios a tensión<sup>30</sup> y compresión<sup>13</sup>, obteniéndose resultados variados en el comportamiento piezo-resistivo. La diferencia más notable es el comportamiento positivo o negativo de la piezo-resistividad. Cuando hay un incremento de la resistencia eléctrica como resultado de la deformación del material compuesto, se dice que hay un comportamiento positivo; en el caso de que la resistencia eléctrica disminuya, se dice que hay un comportamiento negativo. Ambos comportamientos han sido reportados en años recientes.

El efecto piezo-resistivo en materiales compuestos de matriz polimérica con CNT está dado por los cambios en la red conductora de CNT, formada por el contacto físico de los nanotubos y por el efecto túnel.

Cuando el material compuesto es sometido a un esfuerzo y se produce una deformación, las rutas conductoras existentes en la red pueden ser destruidas, puede cambiar la resistencia eléctrica a lo largo de cada ruta o pueden formarse nuevas rutas conductoras. La destrucción de las rutas se produce por la separación de los CNT que están unidos y el incremento del espacio

entre los nanotubos que presentaban efecto túnel, hasta que se imposibilita el paso de los electrones<sup>13,43,44</sup>.

Estudios han demostrado que a composiciones bajas de nanotubos (4%) se obtiene un comportamiento piezo-resistivo positivo regular; mientras que a composiciones mayores (12%) se obtiene un comportamiento positivo en la primera etapa de la deformación seguida por un comportamiento negativo y posterior estabilización<sup>44</sup>.

Otro factor importante del comportamiento piezo-resistivo es la sensibilidad. En general, los estudios del comportamiento piezo-resistivo en materiales compuestos de matriz polimérica con CNT indican que a menor porcentaje de nanotubos, la sensibilidad piezo-resistiva es mayor, sobre todo al acercarse al umbral de percolación<sup>13,15</sup>. Además, se ha demostrado que el porcentaje de deformación<sup>13,30</sup> y la velocidad<sup>44</sup> a la que se realizan también afectan la sensibilidad piezo-resistiva.

Tal como en el caso de la conductividad, el efecto piezo-resistivo en materiales compuestos de matriz polimérica con CNT se ve afectado por las características al momento de fabricar el material, factores como dispersión, distribución, tamaño de partícula, geometría de partícula, relación de aspecto, funcionalización, etc.

Se han realizado estudios con diversos materiales como matriz, tanto materiales de comportamiento plástico como elastómeros. Los materiales de comportamiento plásticos son adecuados para deformaciones pequeñas (< 1%) y los elastómeros para deformaciones que van hasta un 200%<sup>17</sup>. También se han utilizado diversos procesamientos para la preparación del material compuesto, como curado a temperatura ambiente, extrusión, curado con temperatura, etc.

Son una gran cantidad de factores los que influyen en el comportamiento piezo-resistivo de los materiales compuestos de matriz polimérica con CNT y es por esto que se hace un gran esfuerzo por encontrar procedimientos que puedan optimizar sus propiedades y funcionar como condiciones estándares.

### **3.5 Materiales compuestos de nanotubos de carbono y otras partículas en matriz polimérica**

Entre los esfuerzos por mejorar los materiales compuestos de matriz polimérica y CNT está la inclusión de un segundo agregado en forma de partículas. Lo anterior con el fin de controlar algunas de las propiedades de estos materiales compuestos, como puede ser la dispersión de los nanotubos o también para sumar una nueva propiedad al material compuesto, como puede ser el retardo de llama, o mejoramiento de las propiedades mecánicas<sup>40,45-47</sup>.

Entre los estudios realizados con materiales compuestos que tienen un segundo agregado, se han probado partículas electroconductoras y aislantes, con diversas geometrías, con afinidad química o inertes al material compuesto previo, etc.

Entre los resultados que se han encontrado, se ha logrado disminuir el umbral de percolación de los nanotubos al agregar partículas, tanto conductoras como aislantes, al material compuesto. Esto debido a que las nuevas partículas ayudan a conseguir un arreglo de los nanotubos en el volumen de la matriz que favorece la formación de la red conductora<sup>47</sup>.

Estudios realizados a estos materiales compuestos también han demostrado que no solo se puede mejorar la conductividad eléctrica o disminuir el umbral de percolación con la adición del segundo agregado, sino que la sensibilidad piezo-resistiva también se ve afectada. J. Zha y colaboradores propusieron que un tercer componente en un material compuesto de matriz

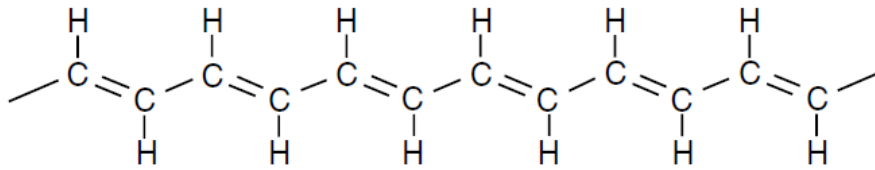
polimérica con CNT, ya sea conductor o aislante, provoca una mayor destrucción de la red conductora al momento de que se somete a un esfuerzo de compresión, incrementando de esta manera la sensibilidad del comportamiento piezo-resistivo<sup>40</sup>.

### 3.6 Polímeros electroconductores

Desde que los polímeros fueron descubiertos han desplazado a los metales en una gran cantidad de aplicaciones, sobre todo por sus versátiles propiedades mecánicas. A pesar de esto, la pobre conductividad eléctrica que caracteriza a los polímeros convencionales, los excluyó de las aplicaciones donde se requerían buenas conductividades. Durante los años 70's, varios científicos estudiaron como mejorar las propiedades eléctricas de los polímeros y se encontraron que los polímeros  $\pi$ -conjugados eran la mejor alternativa. Finalmente, en 1977 se reportó el primer caso de un polímero electroconductor, el poliacetileno dopado<sup>48</sup>.

Los principios de la conductividad eléctrica en polímeros se basan primeramente en su estructura, cuyo requerimiento principal es la presencia de una cadena principal  $\pi$ -conjugada formada por enlaces simples y dobles alternados. Esta conjugación produce la deslocalización de electrones a lo largo de la cadena polimérica; un ejemplo representativo de este tipo de estructura la presenta el poliacetileno, ilustrado en la Figura 10<sup>49</sup>. La estructura  $\pi$ -conjugada ocasiona que estos polímeros presenten típicamente pobres propiedades mecánicas<sup>50</sup>.

**Figura 10** Estructura del poliacetileno.



La deslocalización electrónica en la cadena del polímero es insuficiente para alcanzar conducción eléctrica. Adicionalmente, se requiere un proceso de dopaje mediante la oxidación (conducción tipo *p*) o reducción (conducción tipo *n*) del polímero para formar unidades catiónicas o aniónicas, respectivamente, en segmentos de la cadena del polímero.

Este proceso se puede lograr por métodos químicos, electroquímicos, con dopado por fotones, o por inyección de carga<sup>50</sup>. Finalmente, las propiedades eléctricas del polímero estarán determinadas tanto por la estructura de su cadena principal como por la naturaleza de los dopantes.

Algo notable en los polímeros electroconductores es que su conductividad puede ser manipulada desde valores típicos de materiales aislantes o semiconductores ( $10^{-10} - 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ) hasta la región de materiales metálicos ( $1-10^4 \text{ Scm}^{-1}$ ) por medio del grado de dopaje<sup>51</sup>. Este proceso es además reversible, permitiendo dopar y desdopar al polímero, pasando por todos sus estados electrónicos a temperatura ambiente<sup>50</sup>.

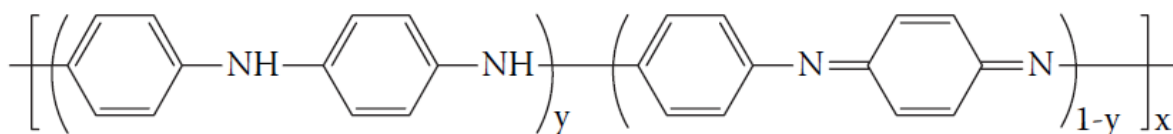
Las propiedades de los polímeros electroconductores han generado interés en el ámbito tecnológico siendo utilizados, por ejemplo, para la fabricación de LED's<sup>52</sup>, celdas solares<sup>53</sup>, escudos para interferencias electromagnéticas<sup>54</sup>, absorción de radar<sup>55</sup>, baterías recargables<sup>56</sup>, supercapacitores<sup>57</sup>, sensores<sup>58</sup>, etc.

### 3.6.1 Polianilina

La polianilina (PANI) tiene una larga historia en el campo de los polímeros electroconductores. El primer trabajo que describe su síntesis data del 1862, donde se identificó al polímero como anilina negra<sup>59</sup>. El polímero se preparó por oxidación anódica de anilina, pero no se le realizaron mediciones de conductividad eléctrica. No fue hasta 1985 que MacDiarmid consiguió oxidar químicamente anilina en solución ácida utilizando persulfato de amonio (APS) para obtener un polvo verdoso con una conductividad de aproximadamente  $3 \text{ S cm}^{-1}$ , lo cual fue publicado en 1986<sup>50</sup>.

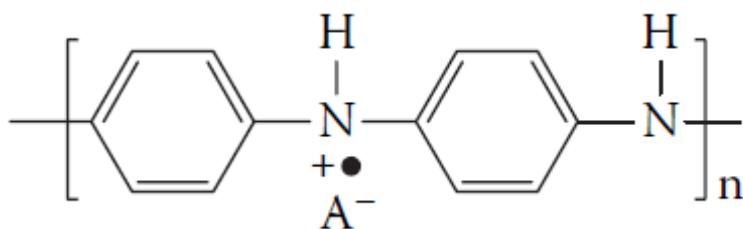
Durante las últimas décadas, la PANI ha sido uno de los polímeros electroconductores más estudiados debido a su síntesis simple, química de dopado/desdopado, bajo costo, alta conductividad eléctrica y excelente estabilidad al ambiente<sup>22</sup>.

La estructura aceptada actualmente para la PANI se muestra en la Figura 11. Una diferencia importante de la PANI con respecto a otros polímeros electroconductores, es que cuenta con tres estados de oxidación. En estos estados de oxidación, el polímero pasa de estar completamente reducido ( $y=1$ ), estado conocido como leucoemeraldina, un estado medio ( $y=0.5$ ), conocido como emeraldina, hasta un estado completamente oxidado ( $y=0$ ), llamado pernigranilina. A partir de la emeraldina se puede obtener el estado conductor del polímero, llamado emeraldina sal (Figura 12).



**Figura 11** Estructura general de la PANI.





**Figura 12** Emeraldina sal (ES).

Una característica de la PANI, y por la cual resulta de gran interés, es que se puede cambiar su estado de oxidación de manera reversible mediante tratamientos con ácidos o bases<sup>60</sup>. En congruencia, los procesos de dopado y desdopado afectan las propiedades eléctricas de la PANI, llevándola desde conductividad nula hasta valores de varios  $S\text{ cm}^{-1}$ . Además de la conductividad, el dopado puede afectar dramáticamente la morfología de la PANI<sup>49</sup>.

Debido a sus propiedades, este polímero ha sido estudiado para su aplicación en diversas áreas, tales como electrodos para baterías, protección electromagnética, recubrimientos anticorrosivos, protección contra microondas, sensores, catalizadores, capacitores electroquímicos, etc<sup>22</sup>.

Uno de los atractivos de la PANI es la facilidad con que puede sintetizarse químicamente. Una síntesis química típica se realiza con la adición de un oxidante que servirá como iniciador de la polimerización, comúnmente  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , a una solución de anilina y ácido clorhídrico que se encuentra en agitación y con baño de hielo<sup>61</sup>. En la primera etapa de una polimerización química, el iniciador produce la formación del radical catión de anilina. La segunda etapa ocurre con el acoplamiento de los cationes radicales por el nitrógeno y la posición *para*- del anillo, con la subsecuente rearomatización del dicatión *p*-aminodifenilamina

(PADPA) y oxidación a dicación radical. A pesar de que el acoplamiento cabeza-cola es predominante, también pueden ocurrir acoplamientos en la posición *orto*-, la cual conlleva a defectos en la conjugación del polímero. Una vez que el oxidante ha sido completamente consumido, la anilina remanente en la solución reduce la pernigranilina a su forma de emeraldina sal, el cual es el producto final de la reacción<sup>60</sup>.

Las propiedades de la PANI en forma nanoestructurada ha sido otro aspecto de interés relacionado con este polímero. Esto es debido a que presentan una mejor capacidad de dispersión y procesamiento, así como una mejora en su desempeño en muchas aplicaciones en comparación a la PANI en forma granular y coloidal. La mayor atención en cuanto a las nanoestructuras de PANI se ha dirigido a la preparación, caracterización procesamiento y aplicación de nanofibras y nanotubos del polímero<sup>22</sup>.

### **3.7 Materiales compuestos de polianilina en matriz polimérica**

Los polímeros electroconductores como la PANI han sido ampliamente estudiados en años recientes debido a su gran potencial de aplicación en diversas áreas. Sin embargo, no solo la utilización de PANI en alguna de sus estructuras o variadas formas es de gran interés, sino también la posibilidad de crear materiales compuestos que contengan al polímero para tener así propiedades mejoradas o incluso nuevas propiedades que ninguno de los componentes puede exhibir por sí solo.

La característica más importante de la PANI que se busca conservar en un material compuesto de matriz polimérica es su conductividad eléctrica, a partir de esto se pueden obtener otras muchas propiedades interesantes. Al igual que con los CNT, un material compuesto que tenga PANI presentará conductividad eléctrica gracias a la formación de una red conductora al

alcanzar la concentración que corresponda al umbral de percolación<sup>61</sup>. Dos aspectos importantes que pueden afectar las propiedades eléctricas de un material compuesto de esta clase, además del umbral de percolación, es la dispersión y la estructura de la interfase entre el agregado conductor y la matriz<sup>62</sup>. Algo notable de los materiales compuestos de matriz polimérica con PANI es que pueden ser transparentes y aun así exhibir conductividad eléctrica<sup>60</sup>.

Existen muchos métodos para procesar este tipo de materiales compuestos, algunos de ellos son la polimerización química o electroquímica *in situ*, mezclado en solución, procesamiento termomecánico, etc<sup>61</sup>.

Además de su aplicación directa como material conductor, otros usos que se han investigado a partir de las propiedades de materiales compuestos de matriz polimérica con PANI son: escudos contra ondas electromagnéticas<sup>63</sup>, materiales para absorción de microondas<sup>64</sup>, supercapacitores<sup>65</sup>, sensores de pH<sup>66</sup>, biosensores<sup>67</sup>, sensores de presión<sup>3,11</sup>, recubrimientos anticorrosivos<sup>68</sup>, etc.

### **3.7.1 Comportamiento piezo-resistivo**

Una característica atractiva de algunos polímeros electroconductores es el comportamiento piezo-resistivo, y la PANI no es la excepción. Tal como se mencionó anteriormente, el comportamiento piezo-resistivo de un material está relacionado a dos parámetros: el cambio en la resistividad, lo cual es una propiedad intrínseca de todo material, y la variación geométrica. En cuanto a la PANI, se sabe que su mecanismo de conducción es la suma de dos contribuciones: la habilidad de los portadores de carga para moverse a lo largo de la cadena vertebral del polímero (mecanismo intra-cadena) y de su habilidad de saltar entre cadenas (mecanismo inter-cadena)<sup>69</sup>.

Una vez que se entiende el mecanismo de conducción de la PANI es posible descifrar su comportamiento piezo-resistivo, ya que estos mecanismos se ven afectados durante la aplicación de un esfuerzo externo a este polímero electroconductor, siendo más importante la contribución del mecanismo inter-cadena<sup>69</sup>.

Son muchos los factores que influyen en el comportamiento de la PANI. Uno de estos factores es la morfología, afectando la conductividad de la PANI y su comportamiento piezo-resistivo. Se ha visto como una morfología más regular de la PANI muestra un comportamiento piezo-resistivo más lineal<sup>15</sup>. Este polímero ha mostrado diferentes comportamientos piezo-resistivos (incremento<sup>69</sup> o reducción<sup>15</sup> de la conductividad eléctrica con el estímulo mecánico). Además, morfologías amorfas y cristalinas afectan la reestructuración de las cadenas de PANI con la aplicación de esfuerzos, influyendo en el comportamiento a lo largo del tiempo y/o ciclos a los que se ve sometido el material<sup>15,70</sup>. Entre los factores que pueden afectar la morfología de la PANI se encuentran la naturaleza del dopante y los diferentes procesamientos a los que sea sometida<sup>15,69,70</sup>.

La PANI también puede ser utilizada para formar parte de materiales compuestos de matriz polimérica que presentan comportamiento piezo-resistivo. En estos materiales, además del comportamiento piezo-resistivo inherente de la PANI, entra en juego el comportamiento piezo-resistivo de materiales compuestos de matriz polimérica con agregados conductores. Para estos materiales se han reportado umbrales de percolación diferentes en función del dopante<sup>71</sup> y procesamiento<sup>72</sup>.

Al igual que en estructuras de PANI, los materiales compuestos tienen un comportamiento piezo-resistivo muy dependiente de su microestructura. Es posible que el material que se utilice como matriz tenga propiedades mecánicas que sean reproducibles al

aplicarse esfuerzos, pero al agregar un polímero electroconductor, el material compuesto final generalmente aumenta su rigidez, además de que los fenómenos de transferencia de esfuerzos a través de la interfase producen cambios en la histéresis de los ciclos de aplicación/retiro de las cargas mecánicas<sup>11,73</sup>. Lo anterior causa que el comportamiento piezo-resistivo dependa de la velocidad de aplicación del esfuerzo, la magnitud del estímulo, entre otros parámetros. Además, durante la aplicación repetida de las cargas mecánicas, la PANI se redistribuye en la matriz polimérica, variando la sensibilidad piezo-resistiva a lo largo de la secuencia de los ciclos<sup>72</sup>. Y al igual que en las estructuras de PANI, la naturaleza de los dopantes afecta la morfología de estos materiales compuestos al influir en la distribución de la PANI en la matriz<sup>71</sup>.

Como en todo material compuesto con agregados conductores, serán los cambios en la red conductora los que generen el comportamiento piezo-resistivo de esta clase de materiales. En el caso de materiales compuestos de matriz polimérica y PANI se han reportado tanto la disminución<sup>11</sup> de la conductividad eléctrica como el aumento<sup>71,72</sup> de esta con la aplicación de esfuerzos. Se han realizado pruebas a compresión y tensión<sup>11,71,72</sup>; y también pruebas a diferentes velocidades de aplicación del esfuerzo<sup>11</sup>. Todos estos diferentes parámetros y composiciones han dado resultados diferentes, tanto en conductividad, como en comportamiento piezo-resistivo (positivo o negativo), sensibilidad y estabilidad; evidenciando que existe mucho por investigar para poder llegar a conocer verdaderamente todos los factores que influyen en el comportamiento de este tipo de materiales compuestos.

### **3.8 Materiales compuestos de PANI y CNT en matriz polimérica**

Finalmente, los materiales compuestos de PANI y CNT tienen pocos estudios reportados. Ambos materiales tienen excelentes propiedades que son útiles para diferentes

ámbitos y su aplicación en conjunto ha sido con la intención de sumar sus propiedades y obtener algunas nuevas. Están aquellos materiales compuestos que constan de solamente PANI/CNT y también unos pocos que consisten en PANI/CNT dentro de una matriz polimérica. De los primeros se ha investigado su posible aplicación en supercapacitores<sup>34</sup>, biosensores<sup>29</sup>, revestimientos<sup>23</sup>, sensores de presión<sup>4</sup>, etc. En cuanto a materiales de PANI/CNT en matriz polimérica se han encontrado pocos reportes de su estudio o aplicación; como por ejemplo en el estudio de celdas solares<sup>33</sup>, escudos contra ondas electromagnéticas<sup>74</sup>, escudos contra microondas<sup>75</sup> y supercapacitores<sup>76</sup>.

## **4. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **4.1 Materiales**

Los materiales utilizados en el desarrollo experimental fueron los siguientes:

- Nanotubos de carbono multicapa, diámetro externo:  $10\text{nm} \pm 1\text{nm}$ , diámetro interno:  $4.5\text{nm} \pm 0.5\text{nm}$ , longitud: 3-6  $\mu\text{m}$ , Sigma Aldrich

- Pintura de plata, SPI Suplies
- Poli(dimetil siloxano), viscosidad 3500 cSt, Sigma Aldrich
- Dilaurato de dibutilestaño, 95%, Sigma Aldrich
- Ortosilacato de etilo, 98% Sigma Aldrich
- Persulfato de amonio, J.T. Baker
- Anilina, 99%, Sigma Aldrich

La anilina se destiló a vacío, en atmósfera de nitrógeno y se almacenó en la oscuridad a temperatura de aproximadamente 0°C. El resto de los materiales se utilizó sin tratamiento previo.

## **4.2 Métodos**

### **4.2.1 Síntesis de polianilina**

En un matraz de reacción de 3 bocas se agregaron 104 mL de una solución de HCl 1M y 5 mL de anilina destilada. La solución anterior se mantuvo en agitación magnética y en baño de hielo durante todo el proceso de síntesis.

Separadamente, se disolvieron 7.982 g de APS en 43 mL de HCl 1M y se colocó la solución en un embudo de adición. Se hizo pasar nitrógeno por todo el sistema para desplazar el oxígeno y evitar una sobreoxidación, y se selló el sistema. La reacción de polimerización procedió al adicionar por goteo la solución de APS al matraz de reacción. Una vez terminada la adición se dejó la mezcla reaccionante en agitación durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo, se vertió la mezcla en un filtro con disco de vidrio de porosidad fina y se lavó con 50 mL de HCl 1M, 500 mL de HCl 0.1M y 2 L de agua desionizada. Finalmente, el producto se secó al



vacío a temperatura ambiente durante 24 horas. Una vez transcurridas las 24 horas se pulverizó la PANI con mortero.

#### **4.2.2 Caracterización de la PANI**

La PANI sintetizada por el método descrito ha sido caracterizada en trabajos anteriores. En este trabajo se procedió a corroborar su conductividad eléctrica mediante el método de medición en 2 puntos. Se prepararon pastillas de espesores entre 0.15 y 0.35 mm; la medición del espesor se realizó usando un micrómetro Mitutoyo IP65. Las pastillas se colocaron entre electrodos de tungsteno conectados a un multímetro Agilent modelo 34410A. La conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) se obtuvo usando la ecuación:

$$\sigma = \frac{L}{A \cdot R} \quad (11)$$

Donde  $L$  representa al espesor de la muestra,  $A$  es el área de la sección transversal de la pastilla y la  $R$  identifica a la resistencia eléctrica.

#### **4.2.3 Preparación de material compuesto de PDMS/CNT**

Para la elaboración de compuestos de PDMS/CNT en las diferentes composiciones de CNT se preparó inicialmente resina de PDMS con 0.5% de acelerante (ortosilicato de etilo) en cantidad suficiente para varios compuestos. Se utilizó para cada compuesto las cantidades necesarias para obtener muestras de un espesor de aproximadamente 4.7 mm. Se prepararon materiales compuestos con composiciones de CNT de 2%, 3%, 4% y 5%.

Una vez preparada la resina de PDMS con acelerante se pesó la cantidad necesaria para cada compuesto en un vaso desechable. Posteriormente se le agregaron los CNT según la

composición deseada y se mezcló con una espátula durante 2 min. La mezcla de PDMS y CNT se colocó en un sonicador BRANSON 3510 durante dos ciclos de 20 min, con una espera de 5 min entre ciclos. Una vez terminado los ciclos de sonicado se añadió 5.25 % de entrecruzante (dilaurato de dibutilestaño) y se mezcló nuevamente con una espátula durante 2 min. Posteriormente se vertió la mezcla en un molde de vidrio elaborado a partir de un vaso de 100 mL y se colocó en el sistema que se muestra en la Figura 1. Una vez solidificado el material compuesto, este se separó del molde y se cortó en cuadros de 10 x10 mm. Para pruebas preliminares se pintaron las superficies inferior y superior de las muestras con pintura de plata. Para los resultados que se presentan en este trabajo se eliminaron las superficies superior e inferior de las muestras de 10 x 10 mm antes de añadir la pintura de plata.



**Figura 13** Fotografía del sistema fabricado para elaboración de muestras.

#### **4.2.4 Preparación de material compuesto de PDMS/CNT/PANI**

Para la preparación de compuestos de PDMS/CNT/PANI en las diferentes composiciones de CNT y PANI se preparó inicialmente resina de PDMS con 0.5% de acelerador en cantidad suficiente para varios compuestos. Se utilizaron para cada compuesto las cantidades necesarias para obtener muestras de un espesor aproximado de 4.7 mm. Se prepararon materiales compuestos con composiciones de PDMS/CNT(2%)/PANI(2.5%), PDMS/CNT(2%)/PANI(5%) y PDMS/CNT(2%)/PANI(7.5%), además de PDMS/CNT(3%)/PANI(5%) para pruebas preliminares.

Una vez preparada la resina de PDMS con acelerador se pesó la cantidad necesaria para cada compuesto en un vaso desechable. Posteriormente se le agregaron los CNT según la composición deseada y se mezcló con una espátula durante 2 min. La mezcla de PDMS y CNT se colocó en un sonicador (BRANSON 3510) durante dos ciclos de 20 min, con una espera de 5 min entre ciclos. Una vez terminados los ciclos de sonicado, se añadió la cantidad de PANI para el compuesto deseado y se mezcló con espátula durante 3 min. La mezcla de PDMS, CNT y PANI se colocó en el sonicador durante 30 min. Al finalizar el ciclo de sonicado se agregó 5.25 % de entrecruzante y se mezcló nuevamente con una espátula durante 2 min. Posteriormente se vertió la mezcla en un molde de vidrio elaborado a partir de un vaso de 100 mL y se colocó en el sistema de la Figura 13.

Una vez solidificado el material compuesto se separó del molde y se cortó en cuadros de 10 mm x 10 mm, con un espesor aproximado de 4.7 mm. En el caso de las pruebas preliminares se pintó las superficies inferior y superior de las muestras con pintura de plata. Para los resultados que se presentan en este trabajo se eliminaron las superficies superior e inferior de las muestras de 10 mm x 10 mm antes de añadir la pintura de plata.

#### 4.2.5 Caracterización de materiales compuestos de PDMS/CNT y PDMS/CNT/PANI

Los materiales compuestos de PDMS/CNT y PDMS/CNT/PANI fueron caracterizados de la siguiente manera:

- Medición de conductividad eléctrica. Se colocaron las muestras, con superficies inferior y superior con pintura de plata, entre dos electrodos de cobre conectados al multímetro Agilent previamente identificado. Se tomó la medición de  $R$  para calcular posteriormente  $\sigma$  utilizando la ecuación (11).
- Pruebas mecánicas cíclicas de compresión/descompresión. Se utilizó una máquina universal de ensayos mecánicos United equipada con una celda de carga de 5 kN. Las muestras de 10 mm x 10 mm fueron colocadas entre dos platos de acero. Se realizaron ensayos de 20 ciclos hasta una deformación del 10% del espesor de las muestras y a velocidades de compresión y descompresión de 0.25, 0.5 y 1 mm min<sup>-1</sup>.
- SEM. La porosidad, así como la adherencia entre las fases del material compuesto se evaluaron de las imágenes tomadas en secciones obtenidas de cortes transversales realizados a las muestras, usando el microscopio electrónico de barrido JEOL 5410LV.
- Análisis termogravimétrico (TGA). Se evaluó la estabilidad térmica de muestras de aproximadamente 3 mg realizando un barrido de temperatura desde 30°C hasta 800°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en un equipo Perkin-Elmer modelo Pyris 1.
- Análisis dinámico-mecánico (DMA). Se evaluaron las propiedades dinámico-mecánicas con respecto a la temperatura con muestras dentro de un *pocket* de acero inoxidable.

El barrido de temperatura fue de  $-150^{\circ}\text{C}$  a  $25^{\circ}\text{C}$ , con una velocidad de calentamiento de  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y frecuencia de 1 Hz. Se utilizó un equipo Perkin Elmer modelo DMA8000.

#### **4.2.6 Estudio del comportamiento piezo-resistivo de materiales compuestos de PDMS/CNT y PDMS/CNT/PANI**

Para los estudios de comportamiento piezo-resistivo, las muestras previamente cortadas y pintadas con plata fueron colocadas entre dos electrodos de cobre unidos a los platos de acero de la máquina de ensayos mecánicos United. Previamente los electrodos fueron aislados eléctricamente de los platos y el resto de la máquina.

Se realizaron ensayos cíclicos de compresión/descompresión hasta un 10% de deformación máxima usando velocidades de 0.25, 0.5 y  $1 \text{ mm min}^{-1}$ . Los datos de esfuerzo/deformación se capturaron con una frecuencia de 2 puntos por segundo. Simultáneamente, la resistencia eléctrica de las muestras se monitoreó por medio del multímetro antes identificado, el cual estaba conectado a los electrodos de cobre. Los datos de resistencia eléctrica fueron registrados a lo largo de los ensayos cíclicos de compresión/descompresión en una PC a una tasa de captura de 2 puntos por segundo.



## 5. RESULTADOS

### 5.1 Materiales compuestos de PDMS/CNT

#### 5.1.1 Propiedades eléctricas

Con el fin de identificar la composición de CNT para obtener propiedades electromecánicas óptimas en el material compuesto de PDMS/CNT/PANI, se realizaron mediciones preliminares de conductividad eléctrica en materiales compuestos de PDMS/CNT. El material compuesto fue elaborado en lotes de 4 muestras por composición, cada lote

**Tabla 1** Conductividad eléctrica de los materiales compuestos de PDMS/CNT en función del contenido de CNT.

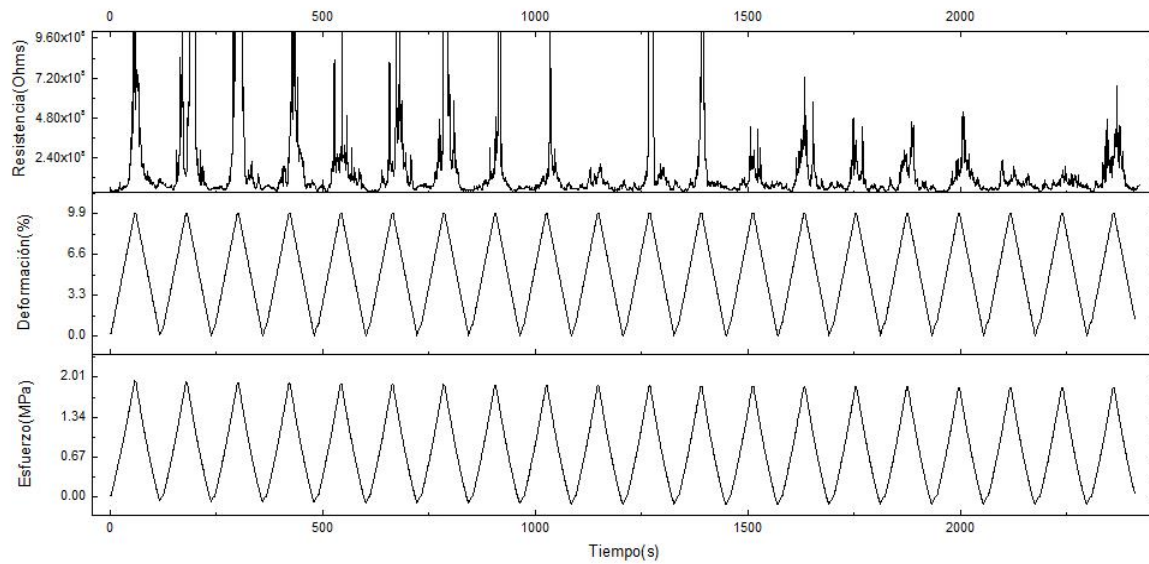
	Conductividad electrica (S/cm)	Desv. Estándar (S/cm)
PDMS	$4.7 \times 10^{-10}$	$2.63 \times 10^{-12}$
PDMS/CNT(2%)	$2.76 \times 10^{-8}$	$3.42 \times 10^{-8}$
PDMS/CNT(3%)	$2.87 \times 10^{-5}$	$1.11 \times 10^{-5}$
PDMS/CNT(4%)	$9.87 \times 10^{-4}$	$1.41 \times 10^{-4}$
PDMS/CNT(5%)	$4.91 \times 10^{-3}$	$6.53 \times 10^{-4}$

proveniente de la preparación del material compuesto de PDMS/CNT en el molde descrito en la Figura 1. Los CNT tienen un costo elevado en la actualidad, por lo que se busca utilizarlos en concentraciones bajas, pero manteniendo sus propiedades en el material compuesto al que se incorporan. En este caso se elaboraron materiales compuestos de PDMS/CNT con porcentajes de 2%, 3%, 4% y 5% de CNT. Los resultados de conductividad eléctrica para estos materiales se muestran en la Tabla 1.

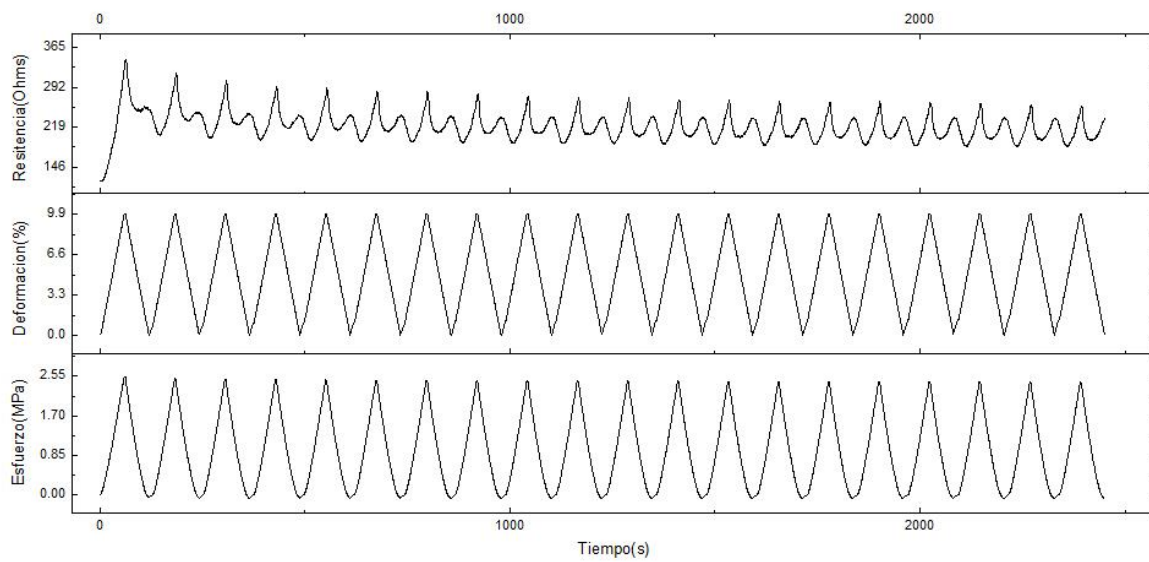
Los resultados muestran que la conductividad de los materiales compuestos de PDMS/CNT se incrementa en uno o dos órdenes de magnitud conforme se aumenta la cantidad del agregado conductor, mientras que los resultados de desviación estándar muestran una disminución en la dispersión de los resultados, con excepción de la muestra de 5% de CNT. Estos valores de conductividad eléctrica son superiores a los reportados anteriormente en sistemas similares<sup>13,43</sup>.

El comportamiento piezo-resistivo de los materiales compuestos de PDMS/CNT caracterizados eléctricamente se evaluó mediante pruebas de compresión. Los resultados de estas pruebas se representan en una gráfica que muestra el comportamiento del esfuerzo, la deformación y la resistencia eléctrica del material compuesto a lo largo del tiempo al ser sometido a una prueba cíclica de compresión/descompresión. Un análisis más profundo de estos resultados se hace más adelante. Los resultados preliminares del comportamiento piezo-resistivo de muestras de materiales compuestos de PDMS/CNT(2%) y PDMS/CNT(5%) se muestran en las Figuras 14 y 15, respectivamente.





**Figura 14** Gráfica de comportamiento piezo-resistivo del material compuesto de PDMS/CNT(2%). Prueba preliminar.



**Figura 15** Gráfica de comportamiento piezo-resistivo del material compuesto de PDMS/CNT(5%). Prueba preliminar.

En ambas muestras se observa que el comportamiento de la resistencia eléctrica a lo largo de los 20 ciclos de aplicación/retiro de la carga es irregular, a pesar de que hubo mejoría al incrementar el contenido de los CNT en el material (Figura 15). En la búsqueda por mejorar este comportamiento se optó por remover las superficies superior e inferior de las muestras (las cuales se cubren con pintura de plata y están en contacto con los electrodos al realizar caracterizaciones eléctricas). Los resultados de conductividad eléctrica de los materiales compuestos de PDMS/CNT después de remover las superficies superior e inferior se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2** Conductividad eléctrica de los materiales compuestos de PDMS/CNT en función del contenido de CNT.

	Conductividad electrica (S/cm)	Desv. Estándar
PDMS/CNT(2%)	$1.67 \times 10^{-5}$	$4.34 \times 10^{-6}$
PDMS/CNT(3%)	$1.62 \times 10^{-4}$	$1.83 \times 10^{-5}$
PDMS/CNT(4%)	$6.17 \times 10^{-4}$	$7.89 \times 10^{-5}$
PDMS/CNT(5%)	$4.52 \times 10^{-3}$	$4.82 \times 10^{-4}$

Los nuevos resultados de conductividad eléctrica (Tabla 2) mostraron una disminución de la variabilidad (desviación estándar) en todas las composiciones comparados con los valores de las muestras que no se les retiraron las superficies (Tabla 1). Además, se observó un incremento de la conductividad eléctrica en las muestras de concentraciones más bajas de CNT (2% y 3%) después de la remoción de las superficies superior e inferior. Tomando en cuenta estos resultados, el procedimiento de retirar las superficies de las muestras se estandarizó para el resto de las pruebas.

### 5.1.2 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de un material compuesto son parámetros que determinan sus aplicaciones. Estos parámetros mecánicos varían en función de la composición y naturaleza de sus componentes individuales, entre otros factores. En el caso de un material compuesto de matriz a base de un elastómero se ha reportado que la adición de agregados conductores incrementa la rigidez del material, la cual varía según su proporción en el material compuesto<sup>36,37</sup>. En la Tabla 3 se muestran los resultados del módulo de Young de la matriz de PDMS y de los materiales compuestos de PDMS/CNT.

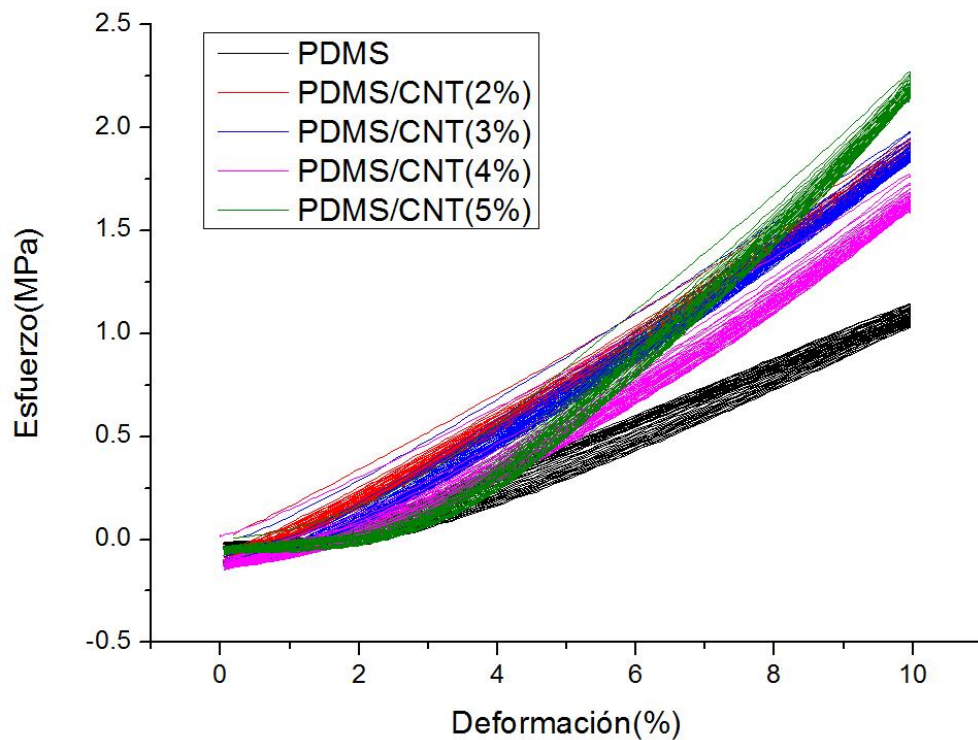
**Tabla 3** Módulo de Young en experimentos cíclicos de compresión/descompresión en función del contenido de CNT.

	Módulo de Young (KPa)*	Desv. Estándar (KPa)
PDMS	128.5	0.2
PDMS/CNT(2%)	207.5	10.3
PDMS/CNT(3%)	212.9	6.3
PDMS/CNT(4%)	189.7	6.8
PDMS/CNT(5%)	255.9	13.8

\*Determinado en los 3 primeros ciclos; 10% de deformación máxima

El cambio en el módulo de Young nos da una clara idea de cómo la rigidez del material se incrementa con los agregados conductores, comparado con el valor de la matriz. Sin embargo, el módulo se mantiene en el mismo orden de magnitud del de la matriz probablemente porque las bajas concentraciones usadas de CNT (5% máxima). En el caso del material compuesto de PDMS/CNT(4%) se observa una disminución en el valor del módulo de Young, lo cual podría deberse a una falta de homogeneidad en la distribución de los agregados conductores en este caso particular.

En la Figura 16 se muestran curvas representativas de esfuerzo-deformación de las muestras de PDMS y de los materiales compuestos de PDMS/CNT de diferente composición.



**Figura 16** Gráfica comparativa de esfuerzo-deformación de materiales compuestos de PDMS/CNT.

En las gráficas de la Figura 16 se puede observar que el principal cambio en las curvas de esfuerzo deformación es la pérdida de linealidad al ir agregando los CNT, en el intervalo de deformación analizado.

Otro parámetro que varió por la adición de los agregados rígidos en la matriz elastomérica fue la histéresis de los ciclos compresión/descompresión. La histéresis en curvas de esfuerzo-deformación de las pruebas cíclicas de compresión se calculó como el área entre la curva de compresión y la de descompresión, y representa la energía disipada en el proceso de compresión-descompresión por el material. Esta energía disipada, representada por la histéresis, tiende a incrementarse con el incremento de los agregados conductores, ya que estos disipan la energía en forma de calor mucho mejor que la matriz<sup>11</sup>. Los valores de histéresis registrados en los materiales compuestos de PDMS/CNT se muestran en la Tabla 4. Estos valores fueron calculados en los primeros 5 ciclos de cada prueba.

**Tabla 4** Histéresis de PDMS y materiales compuestos de PDMS/CNT en función al contenido de CNT.

	Histéresis (kPa)*	Desv Estándar (kPa)
PDMS	1065	37.3
PDMS/CNT(2%)	340.2	251.4
PDMS/CNT(3%)	420.7	276.2
PDMS/CNT(4%)	653.2	470.1
PDMS/CNT(5%)	939.8	507.1

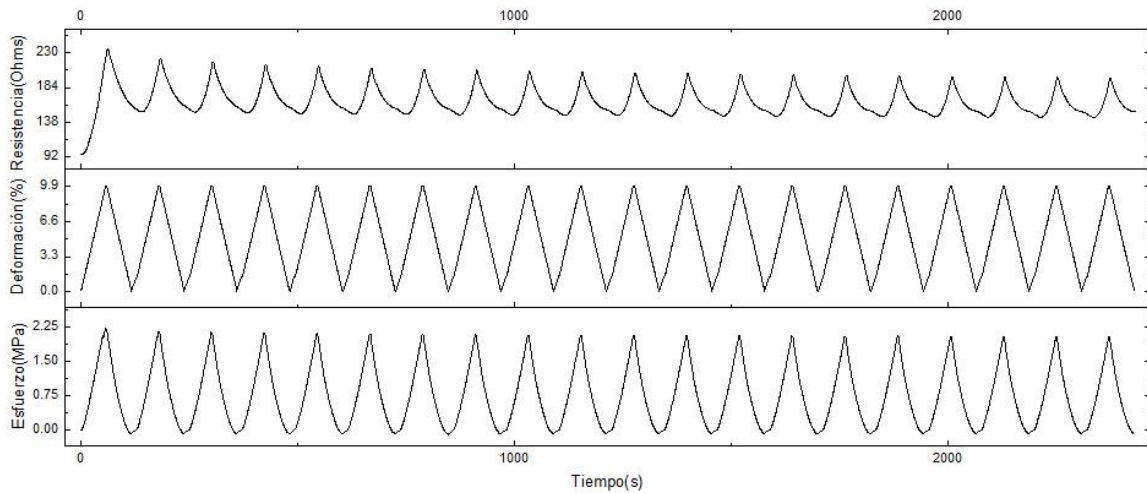
\*Determinado en los primeros 5 ciclos; 10% de deformación máxima

Se puede apreciar en los resultados un incremento sostenido en la histéresis al aumentar la cantidad de CNT, lo cual es consistente con la literatura.

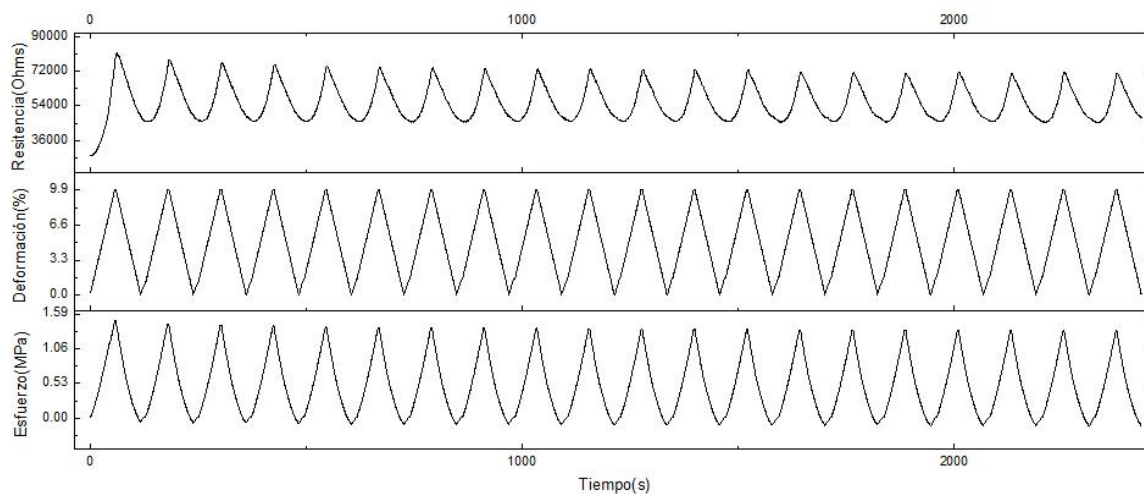
### 5.1.3 Comportamiento piezo-resistivo

Como se mencionó anteriormente, el comportamiento piezo-resistivo se analizó a partir de pruebas cíclicas de compresión-descompresión durante las cuales se monitoreó el esfuerzo,

la deformación y la resistencia eléctrica de manera simultánea. Entre los resultados deseables se busca que el cambio en la resistencia eléctrica sea lineal con respecto a la deformación, así como reproducible a lo largo de los ciclos. Las Figuras 17 y 18 muestran el comportamiento piezo-resistivo de muestras representativas de PDMS/CNT (2%) y PDMS/CNT (5%), respectivamente, para hacer una comparación entre la menor y mayor cantidad de agregados conductores utilizados. Un comportamiento electromecánico análogo al encontrado en este trabajo se ha reportado en estudios previos similares<sup>30,39</sup>.



**Figura 17** Gráfica de comportamiento piezo-resistivo del material compuesto de PDMS/CNT(2%).



**Figura 18** Gráfica de comportamiento piezo-resistivo del material compuesto de PDMS/CNT(5%).

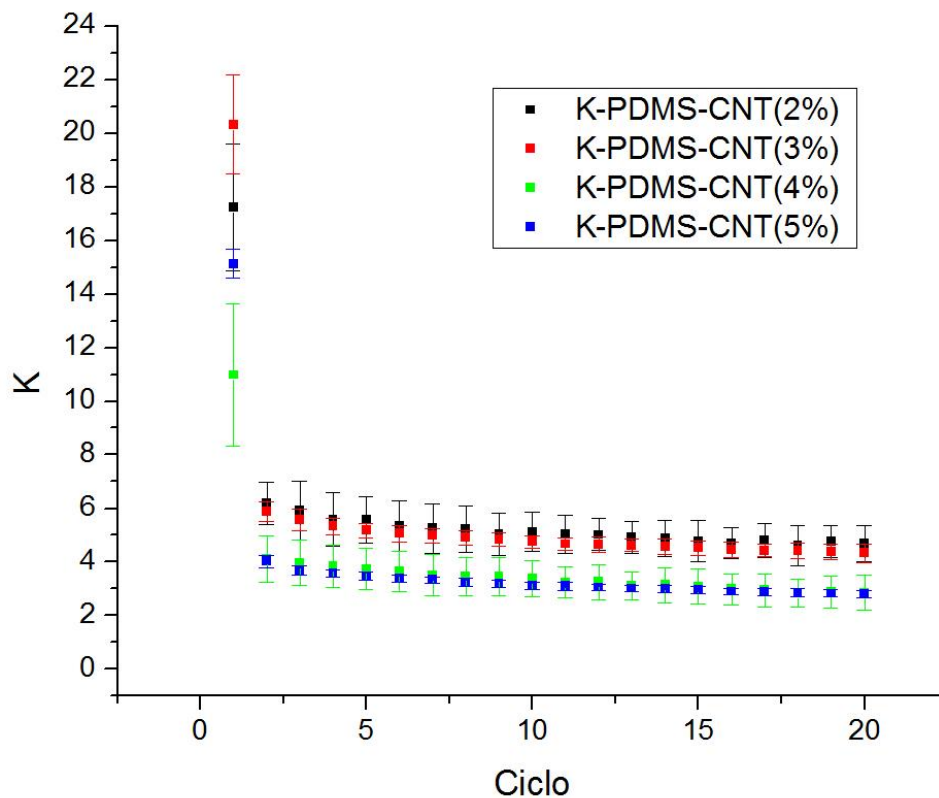
El comportamiento piezo-resistivo de un material que se espera sea utilizado como transductor eléctrico debe presentar una alta sensibilidad en su respuesta eléctrica a la deformación. En la Tabla 5 se resumen los valores de sensibilidad  $K$  para materiales compuestos de PDMS/CNT.

**Tabla 5** Sensibilidad piezo-resistiva de materiales compuestos de PDMS/CNT en función del contenido de CNT.

	$K$	Desv. Estándar
PDMS/CNT(2%)	5.13	0.77
PDMS/CNT(3%)	4.82	0.28
PDMS/CNT(4%)	3.34	0.68
PDMS/CNT(5%)	3.34	0.47

Los valores que se presentan en la Tabla 5 son el promedio de los valores de sensibilidad de cuatro muestras en cada composición del material compuesto, a lo largo de 19 ciclos de

compresión-descompresión (se descartó el primer valor de cada prueba ya que este siempre es muy elevado y diferente del resto). Los valores de sensibilidad varían a lo largo del tiempo durante la prueba cíclica de compresión-descompresión. En la Figura 19 se muestra el comportamiento de  $K$  respecto a los ciclos de los diferentes materiales compuestos de PDMS/CNT.



**Figura 19** Gráfica de sensibilidad piezo-resistiva de los materiales compuestos de PDMS/CNT a lo largo de los ciclos.

En la Figura 19 se observa que los valores de  $K$  todos los materiales compuestos de PDMS/CNT se reducen conforme la prueba cíclica de compresión-descompresión avanza, sin llegar a estabilizarse por completo. El primer valor de toda prueba es siempre muy elevado a

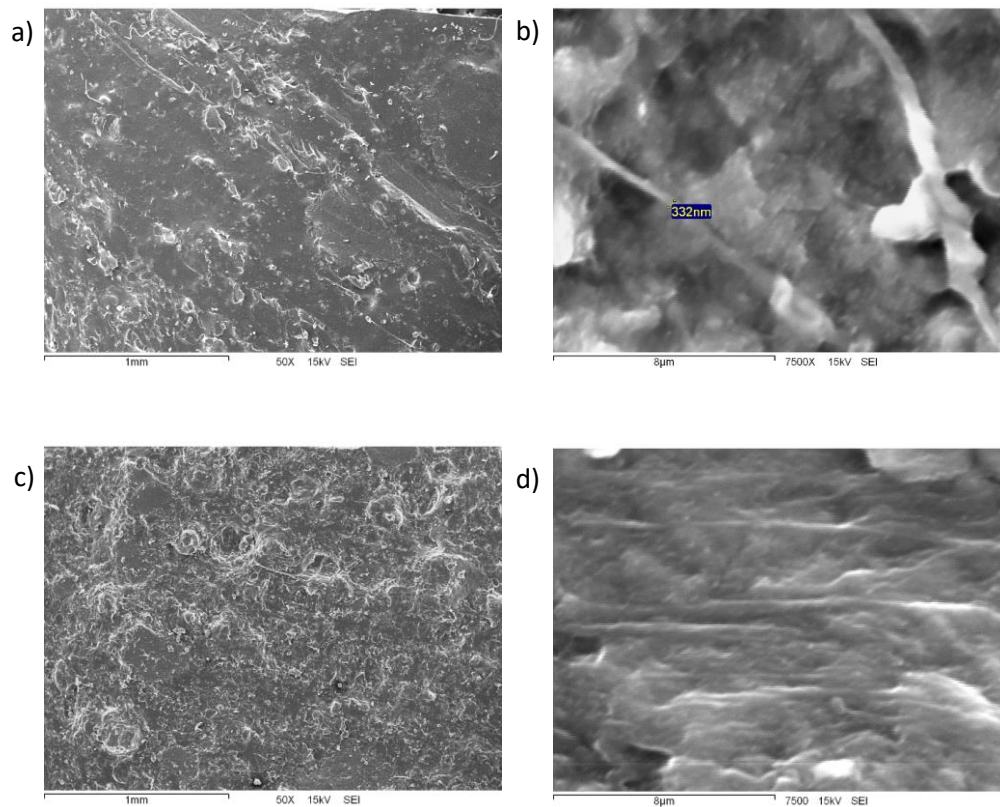


causa de que el material compuesto nunca se ha sometido a esa deformación, a partir de la cual las partículas conductoras se reconfiguran a una posición casi definitiva; esto se ha visto reportado en gráficas de comportamiento piezo-resistivo similares<sup>30</sup>. Además, el valor de sensibilidad de los materiales compuestos de PDMS/CNT disminuye conforme aumenta el contenido de CNT, comportamiento contrario a la conductividad eléctrica, pero que se encuentra en concordancia con lo reportado en la literatura<sup>13,15</sup>.

#### **5.1.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

La Figura 20 muestra las micrografías de materiales compuestos de PDMS/CNT (2%) y PDMS/CNT (5%) en un plano amplio de 50X y el correspondiente acercamiento a 7500X.

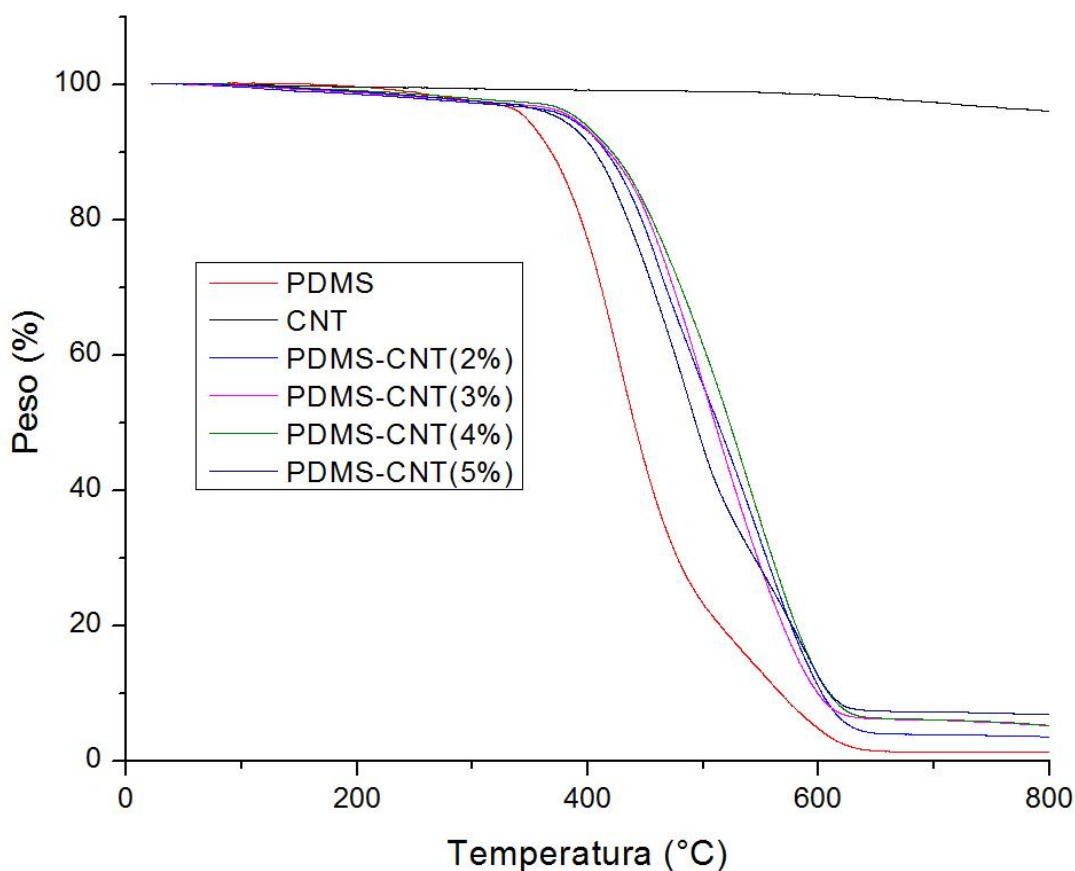
En las micrografías de SEM a 50X se pueden apreciar diferencias en la apariencia del material, observándose una mayor rugosidad con el aumento en el contenido de los CNT. En las imágenes a 7500X se distinguen estructuras que posiblemente son cúmulos de CNT cubiertos con el material matriz de PDMS, ya que son estructuras con forma de filamentos con diámetros muy superiores a los de CNT individuales. Además, se aprecia una mayor cantidad de estas estructuras en el material compuesto que contiene un 5% de CNT, esto acorde a lo esperado.



**Figura 20** Imágenes SEM de a) PDMS/CNT(2%) 50X, b) PDMS/CNT(2%) 7500X, c) PDMS/CNT(5%) 50X, d) PDMS/CNT(5%) 7500X

### 5.1.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

En el análisis termogravimétrico se monitorea la pérdida de peso de una muestra con el incremento de la temperatura en atmósferas de aire, nitrógeno o de otra naturaleza; la información obtenida proporciona una clara idea de la estabilidad térmica del material<sup>61</sup>. La Figura 21 muestra una gráfica comparativa de las curvas de TGA para PDMS, CNT y materiales compuestos de PDMS/CNT a diferentes composiciones.



**Figura 21** Gráfica de TGA de PDMS, CNT y materiales compuestos de PDMS/CNT a diferentes composiciones.

Para complementar lo observado en la gráfica de TGA se resumen algunos datos representativos del comportamiento térmico en la Tabla 6. El valor de  $T_{90}$  indica la temperatura a la que la muestra ha perdido el 10% de su masa y el valor  $T_{peak}$  identifica la temperatura en la que se presenta la velocidad máxima de descomposición; también se muestra el porcentaje en peso del residuo a 800°C.

**Tabla 6** Temperaturas características de degradación térmica ( $T_{90}$  y  $T_{peak}$ ) y residuo a los 800°C de PDMS, CNT y materiales compuestos de PDMS/CNT a diferentes composiciones.

Muestra	$T_{90}$ (°C)	$T_{peak}$ (°C)	Residuo a 800°C (%)
PDMS	368.33	426.76	1.337
CNT	821.73	-	96.076
PDMS/CNT(2%)	416.08	461.46	3.532
PDMS/CNT(3%)	417.98	497.52	5.165
PDMS/CNT(4%)	421.13	537.91	5.212
PDMS/CNT(5%)	405.98	488.85	6.838

Tal y como se ha demostrado antes<sup>77</sup>, los resultados de TGA de los diferentes materiales evidencian la capacidad de los CNT de mejorar la estabilidad térmica de la matriz de PDMS, desplazando la temperatura a la que inicia su degradación. Considerando el valor  $T_{90}$ , la adición de los CNT a la matriz de PDMS incrementó la temperatura de inicio de degradación en 47.75°C para el porcentaje de 2% de CNT; esta temperatura sigue incrementándose según se eleva el porcentaje de CNT, con excepción del material compuesto de PDMS/CNT(5%), que muestra el menor valor entre las diferentes composiciones de PDMS/CNT, debido quizás a tener una distribución de los agregados conductores muy diferente a los demás materiales compuestos. De la misma manera, el residuo a 800°C es mayor conforme se incrementa la cantidad de CNT en el material compuesto, en este caso el material compuesto de PDMS/CNT(5%) sigue la tendencia de los demás, presentando el mayor valor de residuo.

## **5.2 Materiales compuestos de PDMS/CNT/PANI**

### **5.2.1 Propiedades eléctricas**

A partir de los resultados de conductividad eléctrica, propiedades mecánicas y comportamiento piezo-resistivo de materiales compuestos de PDMS/CNT se optó por continuar con una concentración de CNT del 2% para realizar pruebas de materiales compuestos de

PDMS/CNT/PANI, variando la concentración de PANI en 2.5%, 5% y 7.5%. Los resultados de conductividad eléctrica de materiales compuestos de PDMS/CNT/PANI así como el de la muestra de PDMS/CNT(2%) se resumen en la Tabla 7.

**Tabla 7** Conductividad eléctrica de los materiales compuestos de PDMS/CNT(2%) y PDMS/CNT/PANI según la concentración de PANI.

	Conductividad eléctrica (S/cm)	Desv. Estándar (S/cm)
PDMS/CNT(2%)	$1.6 \times 10^{-5}$	$4.3 \times 10^{-6}$
PDMS/CNT(2%)/PANI(2.5%)	$3.2 \times 10^{-4}$	$6.6 \times 10^{-6}$
PDMS/CNT(2%)/PANI(5%)	$3.4 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-5}$
PDMS/CNT(2%)/PANI(7.5%)	$9.2 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-5}$

La adición de un 2.5% de PANI al material compuesto de PDMS/CNT produce un incremento en un orden de magnitud de la conductividad eléctrica. Mientras que el aumento de la concentración de PANI hasta 5% solo representa un pequeño aumento en la conductividad e incluso, se observa un descenso al añadir PANI hasta un total de 7.5%. Este descenso en la conductividad eléctrica al tener 7.5% de PANI podría deberse a la dificultad de obtener una adecuada distribución de los agregados conductores por el procedimiento de mezclado mecánico usado.

### 5.2.2 Propiedades mecánicas

En la Tabla 8 se muestran los resultados del cálculo de módulo de Young de materiales compuestos de PDMS/CNT/PANI así como del material compuesto de PDMS/CNT(2%).

**Tabla 8** Módulo de Young en experimentos cíclicos de compresión/descompresión en función del contenido de CNT y PANI.

	Módulo de Young (KPa)*	Desv. Estándar (KPa)
PDMS/CNT(2%)	207.5	10.3
PDMS/CNT(2%)/PANI(2.5%)	233.6	7.1
PDMS/CNT(2%)/PANI(5%)	224.1	4.9
PDMS/CNT(2%)/PANI(7.5%)	271.5	6.1

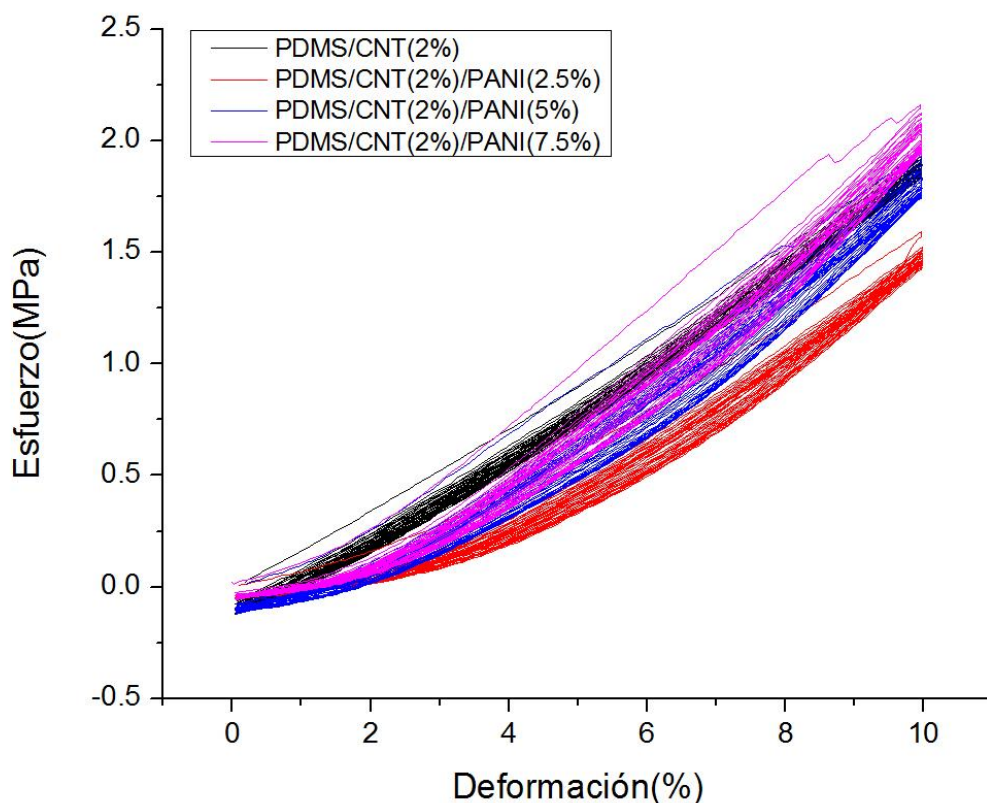
\*Determinado en los 3 primeros ciclos; 10% de deformación máxima

Los resultados de módulo de Young para materiales compuestos muestran un incremento en la rigidez del material al agregar la PANI. En particular, en el caso del material compuesto de PDMS/CNT(2%)/PANI(5%) no se sigue la tendencia general de incremento en la rigidez, posiblemente debido a una falta de homogeneidad en la distribución de los agregados conductores.

En la Figura 22 se muestran las curvas representativas de esfuerzo-deformación de materiales compuestos de PDMS/CNT(2%) y PDMS/CNT/PANI.

Al igual que en las curvas de esfuerzo-deformación de materiales compuestos de PDMS/CNT, la adición de agregados conductores se traduce en una pérdida de la linealidad de la curva.

Los resultados del cálculo de histéresis en materiales compuestos de PDMS/CNT/PANI y la comparación con el material compuesto de PDMS/CNT(2%) se encuentran en la Tabla 9.



**Figura 22** Gráfica comparativa de esfuerzo-deformación de materiales compuestos de PDMS/CNT(2%) y PDMS/CNT/PANI.

**Tabla 9** Histéresis de PDMS/CNT(2%) y materiales compuestos de PDMS/CNT/PANI en función al contenido de PANI.

	Histéresis (kPa)*	Desv Estándar (kPa)
PDMS/CNT(2%)	340.2	251.4
PDMS/CNT(2%)/PANI(2.5%)	738.4	431.7
PDMS/CNT(2%)/PANI(5%)	1143.6	580.7
PDMS/CNT(2%)/PANI(7.5%)	1151	622.6

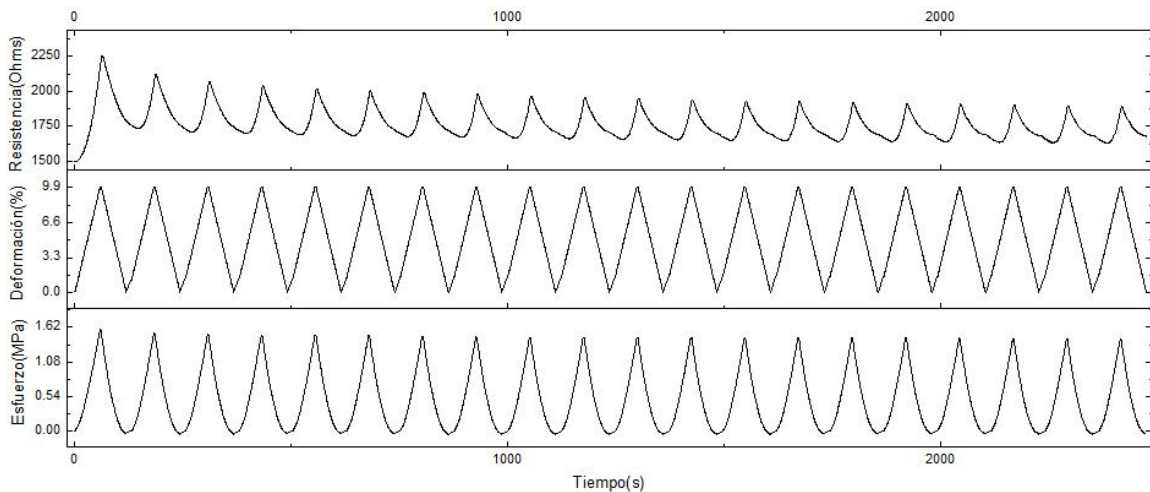
\*Determinado en los primeros 5 ciclos; 10% de deformación máxima

Al igual que en materiales compuestos de PDMS/CNT, el incremento de agregados conductores aumenta el valor de la histéresis lo que se atribuye a la existencia de más partículas

capaces de disipar energía en forma de calor. Aunque es un incremento sostenido, el incremento es menor al escalar la concentración de PANI de 5% a 7.5%.

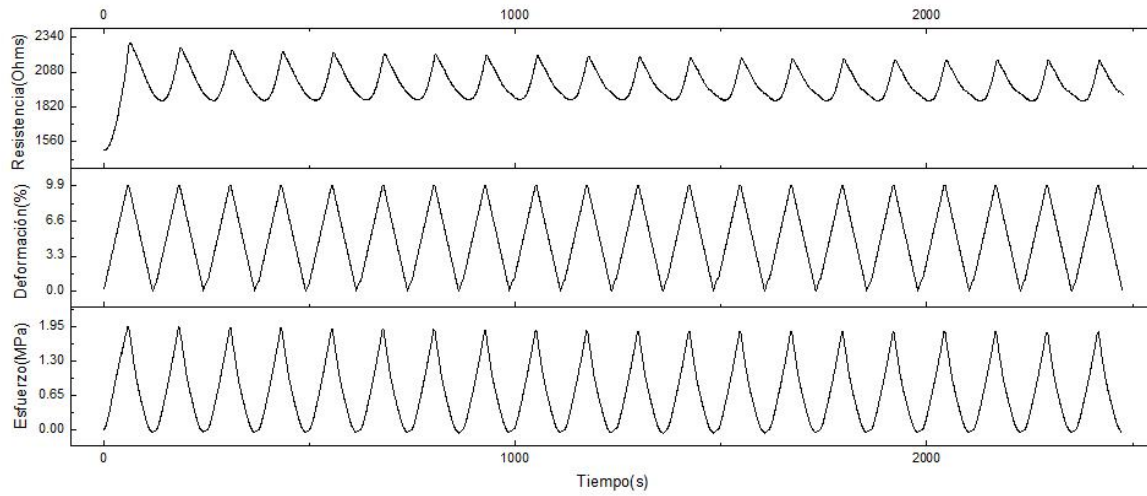
### 5.2.3 Comportamiento piezo-resistivo

El comportamiento piezo-resistivo de los materiales compuestos de PDMS/CNT/PANI para concentraciones de PANI de 2.5, 5 y 7.5% se muestra en las Figuras 23, 24 y 25; en las cuales se hace una correlación entre los valores de esfuerzo, deformación y resistencia eléctrica a largo del tiempo en las pruebas cíclicas de compresión.

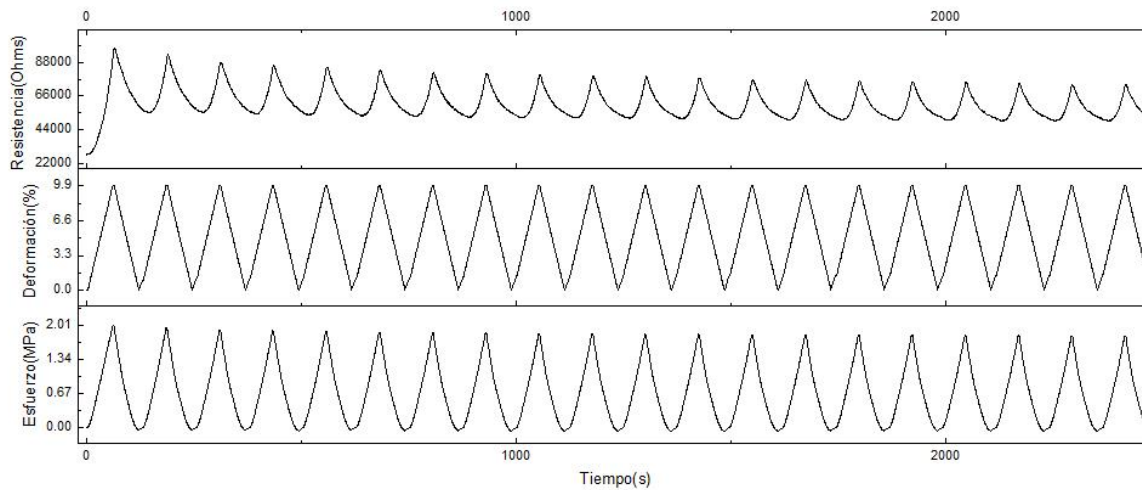


**Figura 23** Gráfica de comportamiento piezo-resistivo del material compuesto de PDMS/CNT(2%)/PANI(2.5%).





**Figura 24** Gráfica de comportamiento piezo-resistivo del material compuesto de PDMS/CNT(2%)/PANI(5%).



**Figura 25** Gráfica de comportamiento piezo-resistivo del material compuesto de PDMS/CNT(2%)/PANI(7.5%).

En las gráficas de comportamiento piezo-resistivo de materiales compuestos de PDMS/CNT/PANI se puede señalar que existe un comportamiento piezo-resistivo positivo, con adecuada reproducibilidad, ya que a pesar de mostrar una caída en los puntos mínimo y máximo de resistencia eléctrica en cada ciclo al transcurrir el tiempo, se esperaría que alcance la estabilidad después de un mayor número de ciclos. Los materiales compuestos con diferente concentración de PANI muestran comportamientos piezo-resistivos muy similares, variando en el intervalo de resistencia eléctrica de los resultados. En todos los casos se aprecia un retraso en la recuperación de la respuesta eléctrica del material en la etapa de descompresión de un ciclo, mostrando el mínimo de resistencia eléctrica en un momento en el tiempo que se encuentra en la etapa de compresión del ciclo siguiente. Esto ocurre sin que se observen irregularidades en las curvas esfuerzo-deformación. Hasta el momento, no se ha podido dar una explicación a este comportamiento.

Los resultados de sensibilidad piezo-resistiva de los materiales compuestos de PDMS/CNT/PANI se resumen en la Tabla 10. Se incluye también la sensibilidad de los materiales compuestos de PDMS/CNT con fines comparativos.

**Tabla 10** Sensibilidad piezo-resistiva de materiales compuestos de PDMS/CNT y PDMS/CNT/PANI en función de la concentración de CNT y PANI.

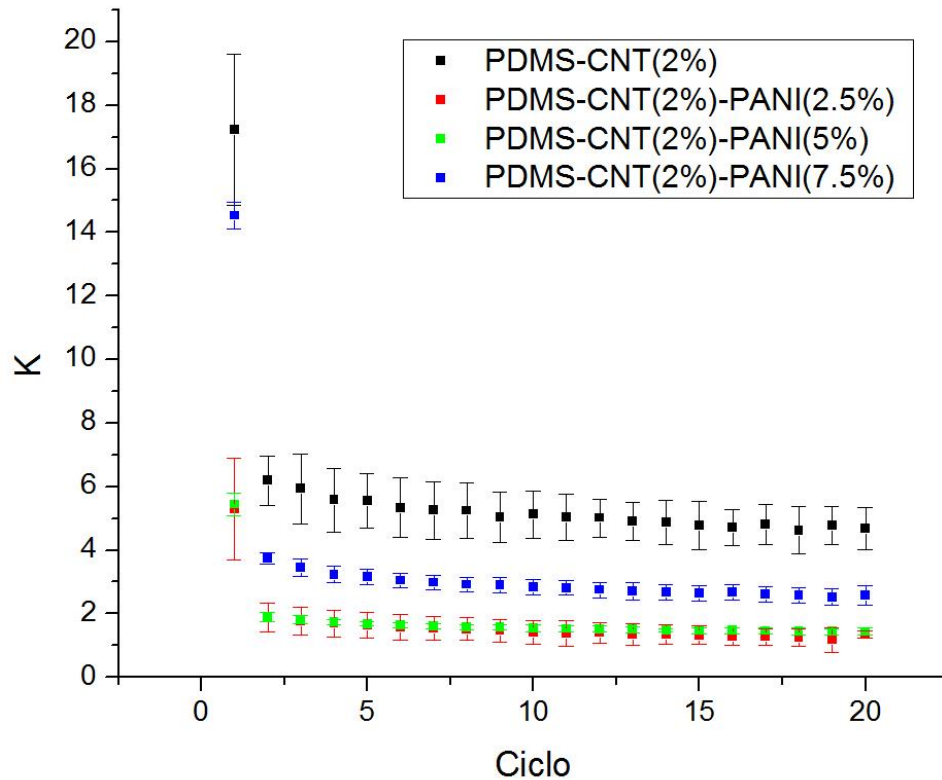
	K	Desv. Estándar
PDMS/CNT(2%)	5.13	0.77
PDMS/CNT(3%)	4.82	0.28
PDMS/CNT(4%)	3.34	0.68
PDMS/CNT(5%)	3.34	0.47
PDMS/CNT(2%)/PANI(2.5%)	1.45	0.35
PDMS/CNT(2%)/PANI(5%)	1.57	0.09
PDMS/CNT(2%)/PANI(7.5%)	2.89	0.24

En estos resultados se puede apreciar que la adición de PANI al material compuesto de PDMS/CNT(2%) disminuyó considerablemente su valor de sensibilidad. Lo anterior evidencia que durante el proceso de compresión de los materiales de PDMS/CNT/PANI, la PANI contribuye más a la reconexión de las rutas conductoras en la red de conducción eléctrica del material compuesto que a su desconexión.

En contraste, entre los tres materiales compuestos de PDMS/CNT/PANI, se aprecia un incremento en la sensibilidad al aumentar el contenido de PANI. Existen trabajos reportados en los que dan una respuesta a este comportamiento, ilustrando cómo las partículas conductoras en un sistema similar se posicionan entre los CNT conectándolos de nuevo durante el proceso de compresión<sup>40</sup>. Así mismo, se reporta que la disminución en el contenido de estas partículas efectivamente podría reducir este comportamiento y aportar más a la desconexión de la red conductora durante un proceso de compresión.

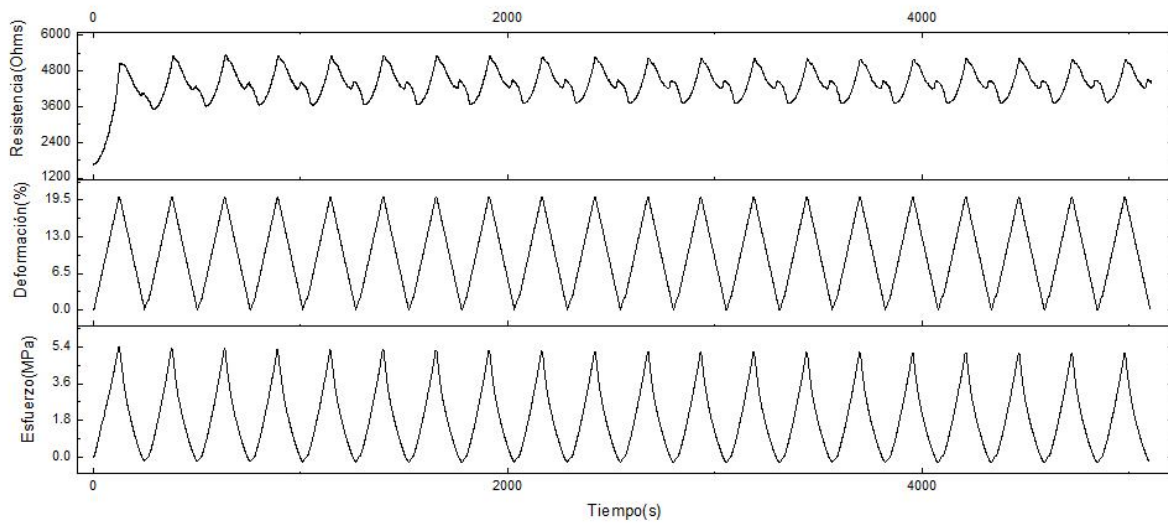
Los resultados de sensibilidad piezo-resistiva de los materiales compuestos de PDMS/CNT/PANI y del material compuesto de PDMS/CNT(2%) a lo largo de los ciclos se muestran en la Figura 26.

Gráficamente se puede apreciar que los materiales compuestos de PDMS/CNT/PANI muestran una caída menor en sus valores de sensibilidad a lo largo de los ciclos, además de una menor desviación estándar en los resultados. Esto se traduce en un comportamiento sensible más estable y confiable. También es importante mencionar que a pesar de que los valores de sensibilidad de las muestras de PDMS/CNT/PANI son menores a los valores de las muestras de PDMS/CNT, los valores mayores de conductividad eléctrica pueden facilitar su implementación práctica en dispositivos electrónicos.

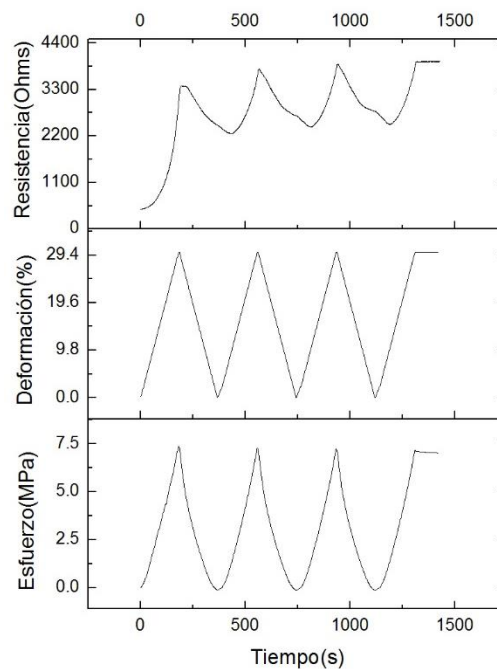


**Figura 26** Gráfica de sensibilidad piezo-resistiva de materiales compuestos de PDMS/CNT(2%) y PDMS/CNT/PANI.

Con el fin de observar los efectos de una mayor compresión sobre materiales compuestos de PDMS/CNT(2%)/PANI(7.5%) se realizaron pruebas a 20% y 30% de deformación. Los resultados piezo-resistivos de materiales compuestos de PDMS/CNT(2%)/PANI(7.5%) a 20% de deformación se ven en la Figura 27. Los resultados piezo-resistivos de materiales compuestos de PDMS/CNT(2%)/PANI(7.5%) a 30% de deformación se ven en la Figura 28 (3 ciclos).



**Figura 27** Gráfica de comportamiento piezo-resistivo del material compuesto de PDMS/CNT(2%)/PANI(7.5%) a un 20% de deformación.



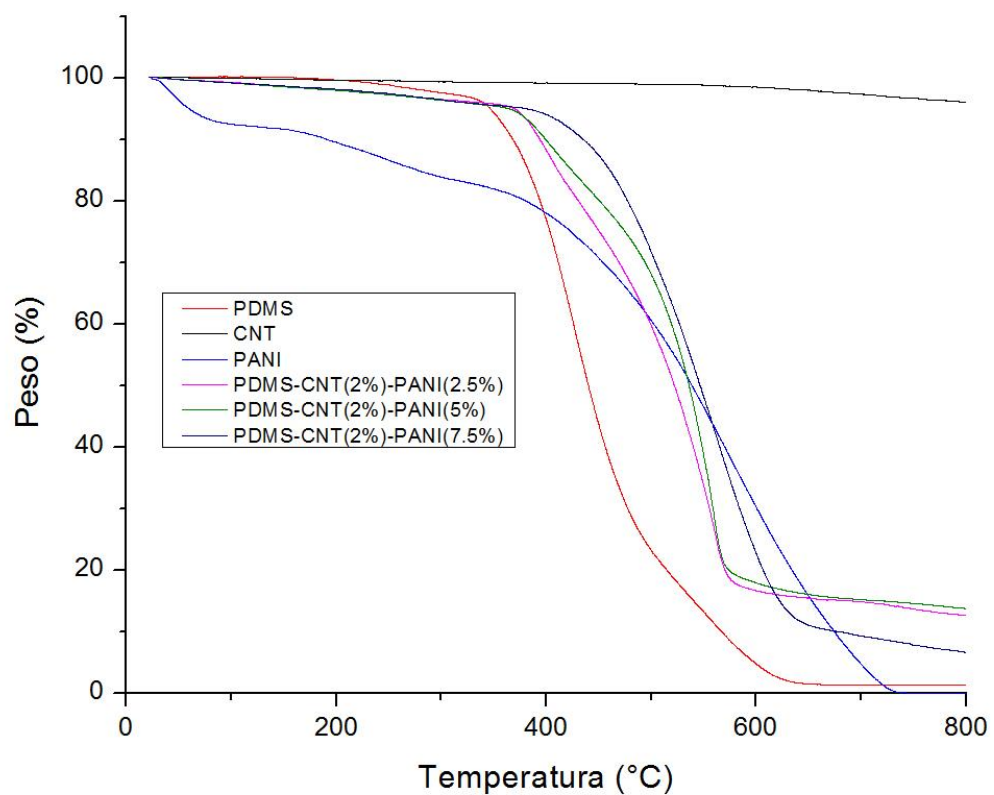
**Figura 28** Gráfica de comportamiento piezo-resistivo del material compuesto de PDMS/CNT(2%)/PANI(7.5%) a 30% de deformación.

Los resultados apreciables en las gráficas de comportamiento piezo-resistivo de materiales compuestos de PDMS/CNT(2%)/PANI(7.5%) a 20% y 30% son similares en forma a las que fueron realizadas a 10%, con la excepción de que muestran una recuperación más lenta de la resistencia eléctrica en la descompresión, llegando incluso a mostrar un pico de retroceso en los resultados de 20% de deformación. También se puede observar que no hay una tendencia de los picos a disminuir, sino más bien a aumentar, lo que podría indicar que estas muestras se demoren más en estabilizarse.

Los resultados de sensibilidad para las muestras sometidas a un 20% de deformación mostraron una sensibilidad promedio de 2.38, mientras que las sometidas a un 30% de deformación mostraron un valor promedio de 4.24. Esto indica que incrementar la deformación podría tener un efecto positivo en la sensibilidad.

#### **5.2.4 Análisis termogravimétrico (TGA)**

La Figura 29 muestra una gráfica comparativa del análisis termogravimétrico de PDMS, CNT, PANI, PDMS/CNT(2%) y materiales compuestos de PDMS/CNT(2%)/PANI con diferentes composiciones de PANI. De igual manera la Tabla 11 resume los valores de  $T_{90}$ ,  $T_{peak}$  y residuo a 800°C de todos estos materiales.



**Figura 29** Gráfica de TGA de PDMS, CNT, PANI, PDMS/CNT(2%) y materiales compuestos de PDMS/CNT(2%)/PANI a diferentes composiciones de PANI.

**Tabla 11** Temperaturas características de degradación térmica ( $T_{90}$  y  $T_{peak}$ ) y residuo a los 800°C de PDMS, CNT, PANI, PDMS/CNT(2%) y materiales compuestos de PDMS/CNT(2%)/PANI a diferentes composiciones de PANI.

Muestra	$T_{90}$ (°C)	$T_{peak}$ (°C)	Residuo a 800°C (%)
PDMS	368.33	426.76	1.337
CNT	821.73	-	96.076
PANI	191.65	573.97	0.00146
PDMS/CNT(2%)	416.08	461.46	3.532
PDMS/CNT(2%)/PANI(2.5%)	393.95	559.18	12.659
PDMS/CNT(2%)/PANI(5%)	399.55	558	13.717
PDMS/CNT(2%)/PANI(7.5%)	435.5	563.09	6.6

Los resultados de TGA de PDMS, CNT y PANI concuerdan con lo ya reportado en la literatura<sup>11,23,77,78</sup>. De la misma manera, el comportamiento de los materiales compuestos de PDMS/CNT/PANI es similar a lo reportado antes para materiales compuestos de PDMS/CNT<sup>77,79</sup>, PDMS/PANI<sup>11</sup> y PDMS/CNT con un tercer agregado como negro de carbono (CB)<sup>80</sup> o grafeno<sup>77</sup>. Es claro que la adición de CNT y PANI a la matriz de PDMS incrementa su estabilidad térmica, ocurriendo la degradación a temperaturas más altas. Algo que se debe resaltar en el comportamiento de estos materiales compuestos es el hecho de que al momento de añadir PANI al material compuesto de PDMS/CNT(2%) se reduce ligeramente la estabilidad térmica que se había obtenido, y conforme se aumenta el porcentaje de PANI, esta estabilidad vuelve a crecer. Se han reportado previamente comportamientos similares, en los que añadir un tercer agregado (que por sí solo también mejora la estabilidad térmica de la matriz) produce una disminución de la estabilidad térmica; esto debido a que uno de ellos (en este caso los CNT) es el que aporta mayoritariamente al mejoramiento de la estabilidad térmica y la incorporación de

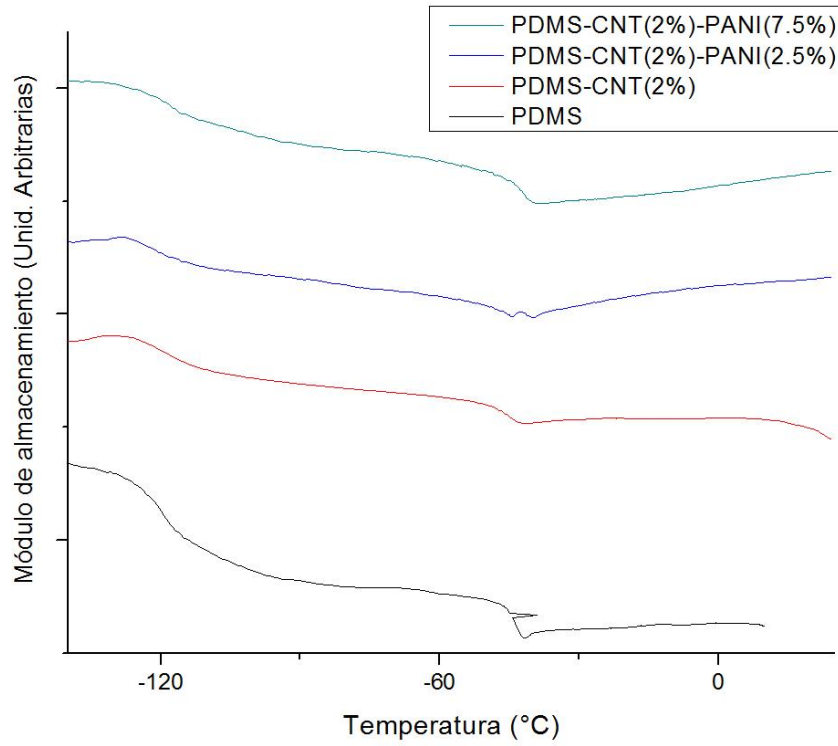


otro material (la PANI en este caso), según su cantidad y distribución, puede afectar negativamente la estabilidad térmica global del material<sup>77,80</sup>.

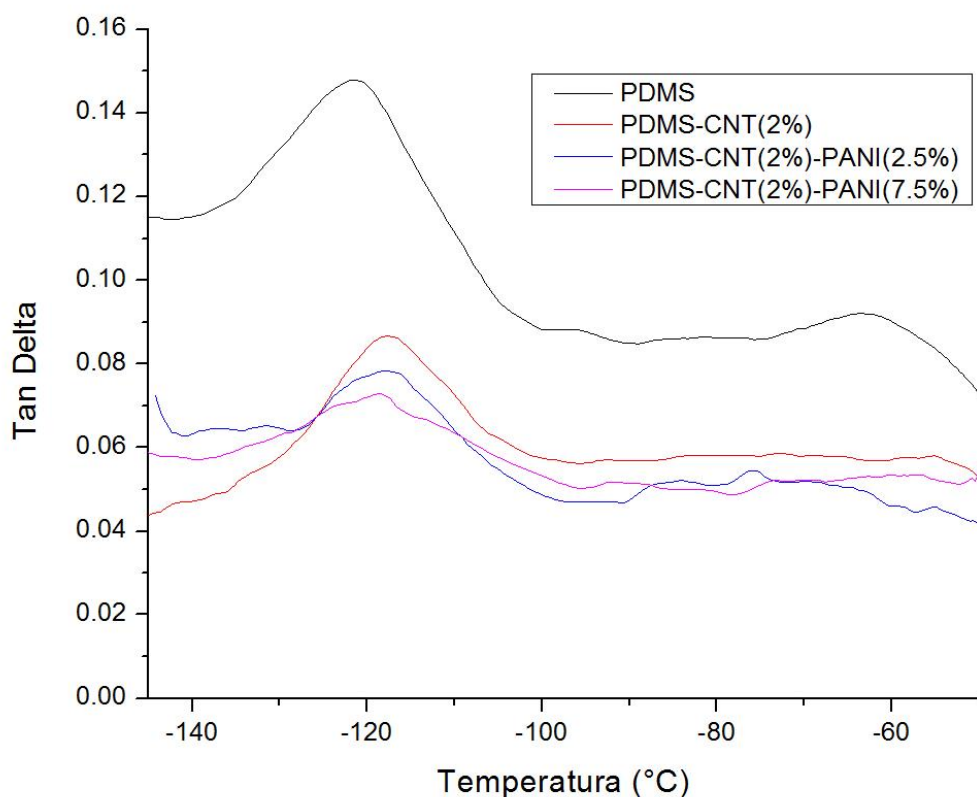
### **5.2.5 Análisis dinámico-mecánico (DMA)**

Las propiedades dinámico-mecánicas del PDMS y de los materiales compuestos de PDMS/CNT(2%), PDMS/CNT(2%)/PANI(2.5%) y PDMS/CNT(2%)/PANI(7.5%) fueron analizados en un rango de -145°C a 25°C. Los resultados del módulo de almacenamiento dependiente a la temperatura se representan en la Figura 30. Los datos de Tangente Delta con respecto a la temperatura se ilustran en la Figura 31.

Tanto la caída del módulo de almacenamiento como un pico de Tan Delta son utilizados como indicador de transiciones térmicas en un material. Es importante mencionar que las pruebas se realizaron usando el aditamento de “bolsillo” por lo que no es posible discutir sobre los valores absolutos encontrados para el módulo de almacenamiento. La matriz de PDMS presenta el pico de Tan Delta a los -121.92 °C, mientras que los materiales compuestos de PDMS/CNT(2%), PDMS/CNT(2%)/PANI(2.5%) y PDMS/CNT(2%)/PANI(7.5%) muestran valores de -117.66 °C, -118.15 °C y -118.66 °C, respectivamente.



**Figura 30** Gráfica de curvas de módulo de almacenamiento respecto a la temperatura de PDMS, PDMS/CNT(2%), PDMS/CNT(2%)/PANI(2.5%) y PDMS/CNT(2%)/PANI(7.5%).



**Figura 31** Gráfica de curvas Tan Delta respecto a la temperatura de PDMS, PDMS/CNT(2%), PDMS/CNT(2%)/PANI(2.5%) y PDMS/CNT(2%)/PANI(7.5%).

Queda claro que los agregados conductores desplazan la Tg de la matriz de PDMS unos pocos grados, esto se debe a que al agregar cualquier clase de relleno en la matriz de PDMS, se pueden establecer cierto grado de interacción entre las fases, lo cual restringe la movilidad de los segmentos del elastómero, elevando así la temperatura de transición del material<sup>81</sup>. Los valores obtenidos son similares a los reportados previamente para los materiales compuestos de PDMS<sup>79</sup>.

## 6. CONCLUSIONES

Se prepararon y caracterizaron materiales compuestos de PDMS/CNT y PDMS/CNT/PANI con conductividades eléctricas y propiedades piezo-resistivas a compresión adecuadas para usos electromecánicos. Estos materiales compuestos de matriz elastomérica fueron elaborados con un procesamiento sencillo y utilizando bajos contenidos de CNT (máximo 5% en peso) y de PANI (máximo 7.5%). Los resultados de conductividad eléctrica fueron similares a los reportados en trabajos anteriores, llegando a ser más altos que en algunos reportes. Los materiales compuestos de PDMS/CNT presentaron valores de sensibilidad piezo-resistiva entre 2 y 5, mientras que los materiales compuestos de PDMS/CNT/PANI mostraron valores entre 1 y 2. Lo anterior evidenció que la PANI en el material compuesto de PDMS/CNT mejora el contacto físico o por efecto túnel de los CNT dentro de la matriz aislante durante la aplicación del estímulo mecánico. Los materiales compuestos de PDMS/CNT/PANI muestran mayor linealidad y reproducibilidad en su comportamiento piezo-resistivo que los de PDMS/CNT, lo que representa una mejora importante para su implementación como elemento transductor. Además, los materiales compuestos presentan un incremento de la conductividad eléctrica al añadir la PANI con un contenido de CNT relativamente bajo (2% en peso) lo que se considera una ventaja para su uso en cualquier aplicación donde se requieran materiales semiconductores de naturaleza elastomérica. La adición de los agregados conductores incrementó el módulo de Young de la matriz polimérica y además mejoró la estabilidad térmica de la misma, permitiendo que se incrementara la temperatura de inicio de degradación hasta en 67°C. Tomando en cuenta lo anterior, se considera que los materiales compuestos de PDMS/CNT/PANI presentan características aceptables para ser utilizados en un elemento

transductor para dispositivos sensores, mostrando ventajas sobre los dispositivos actuales en cuanto a capacidad de deformación, sencillez de procesamiento y practicidad.

## **7. RECOMENDACIONES**

Se recomienda mejorar el método de procesamiento de los materiales compuestos para conseguir una mejor distribución de los agregados conductores, así como probar tiempos más largos de sonicado en su conjunto.

Se recomienda también probar el método de 4 puntos para medición de la conductividad en eléctrica en todas las etapas y pruebas de los materiales compuestos. También el diseño y puesta en práctica de un dispositivo con forma de puente Wheatstone.

Se recomienda además, poner a prueba a los materiales compuestos en pruebas de 100 ciclos de compresión/descompresión para evaluar el momento en que alcanzan una estabilidad en su comportamiento piezo-resistivo; así como más pruebas a diferentes deformaciones y velocidades de compresión/descompresión.

## **8. REFERENCIAS**

- (1) Hu, N.; Karube, Y.; Fukunaga, H. In *IUTAM Symposium on Multi-Functional Material Structures and Systems*; Dattaguru, B., Gopalakrishnan, S., Aatre, V. K., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 2010; pp 77–86.
- (2) Regtien, P. P. L. In *Sensors for Mechatronics*; Elsevier, 2012; pp 57–100.
- (3) Del Castillo-Castro, T.; Castillo-Ortega, M. M.; Herrera-Franco, P. J. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2009**, *40* (10), 1573–1579.
- (4) Varma, S. J.; Jayalekshmi, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, NA – NA.
- (5) Majer, E. L.; Doe, T. W. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. Geomech. Abstr.* **1986**, *23* (3), 185–199.
- (6) Wilson, J. S. *Sensor Technology Handbook*; Elsevier Inc., 2005.
- (7) Xie, H.-Q.; Ma, Y.-M.; Guo, J.-S. *Polymer (Guildf)*. **1999**, *40* (1), 261–265.
- (8) Luo, S.; Obitayo, W.; Liu, T. *Carbon N. Y.* **2014**, *76*, 321–329.
- (9) Coleman, J. N.; Khan, U.; Blau, W. J.; Gun'ko, Y. K. *Carbon N. Y.* **2006**, *44* (9), 1624–1652.
- (10) Rupprecht, L. *Conductive Polymers and Plastics: In Industrial Applications*; 1999.
- (11) Del Castillo-Castro, T.; Castillo-Ortega, M. M.; Encinas, J. C.; Herrera Franco, P. J.; Carrillo-Escalante, H. J. *J. Mater. Sci.* **2012**, *47* (4), 1794–1802.
- (12) Loos, M. *Carbon Nanotube Reinforced Composites*; 2014; Vol. 3.
- (13) Wang, L.; Cheng, L. *Carbon N. Y.* **2014**, *71*, 319–331.
- (14) Gong, S.; Zhu, Z. H. *Polym. (United Kingdom)* **2014**, *55* (16), 4136–4149.
- (15) Falletta, E.; Costa, P.; Della Pina, C.; Lanceros-Mendez, S. *Sensors Actuators A Phys.* **2014**, *220*, 13–21.



- (16) Hu, B.; Chen, W.; Zhou, J. *Sensors Actuators, B Chem.* **2013**, *176*, 522–533.
- (17) Luo, S.; Liu, T. *Carbon N. Y.* **2013**, *59*, 315–324.
- (18) Wen, S.; Chung, D. D. . *Cem. Concr. Res.* **1999**, *29* (3), 445–449.
- (19) Jung, J.; Kim, M.; Choi, J. K.; Park, D. W.; Shim, S. E. *Polymer (Guildf)*. **2013**, *54* (26), 7071–7079.
- (20) Xiao, X.; Yuan, L.; Zhong, J.; Ding, T.; Liu, Y.; Cai, Z.; Rong, Y.; Han, H.; Zhou, J.; Wang, Z. L. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (45), 5440–5444.
- (21) Hyatt, T.; Fullwood, D.; Bradshaw, R.; Bowden, A.; Johnson, O. In *Experimental and Applied Mechanics*; 2011; Vol. 6, pp 359–364.
- (22) Eftekhari, A. *Nanostructured Conductive Polymers*; Eftekhari, A., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
- (23) Madhan Kumar, a.; Gasem, Z. M. *Surf. Coatings Technol.* **2015**, *276*, 416–423.
- (24) Bandaru, P. R. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, *7* (4), 1239–1267.
- (25) Hone, J.; Whitney, M.; Zettl, A. *Synth. Met.* **1999**, *103* (1-3), 2498–2499.
- (26) Yi, W.; Lu, L.; Dian-lin, Z.; Pan, Z.; Xie, S. *Phys. Rev. B* **1999**, *59* (14), R9015–R9018.
- (27) Kim, P.; Shi, L.; Majumdar, a.; McEuen, P. L. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87* (21), 215502.
- (28) Qu, F.; Yang, M.; Jiang, J.; Shen, G.; Yu, R. *Anal. Biochem.* **2005**, *344* (1), 108–114.
- (29) Dhand, C.; Arya, S. K.; Datta, M.; Malhotra, B. D. *Anal. Biochem.* **2008**, *383* (2), 194–199.
- (30) Cravanzola, S.; Haznedar, G.; Scarano, D.; Zecchina, A.; Cesano, F. *Carbon N. Y.* **2013**, *62*, 270–277.
- (31) Spinks, G. M.; Mottaghitalab, V.; Bahrami-Samani, M.; Whitten, P. G.; Wallace, G. G. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (5), 637–640.

- (32) Abdulla, S.; Mathew, T. L.; Pullithadathil, B. *Sensors Actuators B Chem.* **2015**.
- (33) Nath, B. C.; Gogoi, B.; Boruah, M.; Sharma, S.; Khannam, M.; Ahmed, G. A.; Dolui, S. K. *Electrochim. Acta* **2014**, *146*, 106–111.
- (34) Gupta, V.; Miura, N. *Electrochim. Acta* **2006**, *52* (4), 1721–1726.
- (35) Jones, R. M. *Mechanics of composite materials*; 1998.
- (36) Sandjay; K. Mazumdar. *COMPOSITES MANUFACTURING :Materials, Product, and Process Engineering*; 2001.
- (37) Gibson, R. F. *Principles of Composite Material Mechanics*; CRC Press, 2011.
- (38) Spitalsky, Z.; Tasis, D.; Papagelis, K.; Galiotis, C. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35* (3), 357–401.
- (39) Bautista-Quijanoa, J. R.; Avilésa, F.; Aguilara, J. O.; Tapia, a. *Sensors Actuators, A Phys.* **2010**, *159* (2), 135–140.
- (40) Zha, J.; Li, W.; Zhang, J.; Shi, C.; Dang, Z. *Mater. Lett.* **2014**, *118*, 161–164.
- (41) Vertuccio, L.; Vittoria, V.; Guadagno, L.; De Santis, F. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2015**, *71*, 9–16.
- (42) Zhang, W.; Dehghani-Sanij, A. A.; Blackburn, R. S. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42* (10), 3408–3418.
- (43) Wang, L.; Xu, C.; Li, Y. *Sensors Actuators, A Phys.* **2013**, *189*, 45–54.
- (44) Wang, L.; Han, Y. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2013**, *47* (1), 63–71.
- (45) Peeterbroeck, S.; Alexandre, M.; Nagy, J. B.; Pirlot, C.; Fonseca, A.; Moreau, N.; Philippin, G.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z.; Sporken, R.; Beyer, G.; Dubois, P. *Compos. Sci. Technol.* **2004**, *64* (15), 2317–2323.
- (46) Hapuarachchi, T. D.; Bilotti, E.; Reynolds, C. T.; Peijs, T. *Fire Mater.* **2011**, No. 35,

157–169.

- (47) Bilotti, E.; Zhang, H.; Deng, H.; Zhang, R.; Fu, Q.; Peijs, T. *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *74*, 85–90.
- (48) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39* (17), 1098–1101.
- (49) Skotheim, T.; Reynolds, J.; Edition, T. *Conjugated Polymers - Theory, Synthesis, Properties and Characterization*, Third Edit.; CRC Press, 2006.
- (50) Wan, M. *Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure*; Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- (51) Michaelson, L. *Advances in conducting polymers research*; Nova Science Pub Inc, 2014.
- (52) Baigent, D. R.; Greenham, N. C.; Grüner, J.; Marks, R. N.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Synth. Met.* **1994**, *67* (1-3), 3–10.
- (53) Marks, R. N.; Halls, J. J. M.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Holmes, a B. *J. Phys. Condens. Matter* **1994**, *6* (7), 1379.
- (54) Wang, Y.; Jing, X. *Polym. Adv. Technol.* **2005**, *16* (4), 344–351.
- (55) Faez, R.; Martin, I. M.; De Paoli, M.-A.; Rezende, M. C. *Synth. Met.* **2001**, *119* (1-3), 435–436.
- (56) Mengoli, G.; Musiani, M. M.; Pletcher, D.; Valcher, S. *J. Appl. Electrochem.* **1987**, *17* (3), 515–524.
- (57) Ryu, K. S.; Jeong, S. K.; Joo, J.; Kim, K. M. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 731–739.
- (58) *Polymer Sensors and Actuators*; Osada, Y., De Rossi, D. E., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2000.

- (59) Letheby, H. *J. Chem. Soc.* **1862**, 15 (161), 161.
- (60) Wallace, G.; Spinks, G.; Kane-Maguire, L.; Teasdale, P. *Conductive Electroactive Polymers*; CRC Press, 2008.
- (61) Chandrasekhar, P. *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*; 1999.
- (62) Skotheim, T. a.; Reynolds, J. R. *Conjugated Polymers: Processing and Applications*; 2007.
- (63) Sudha, J. D.; Sivakala, S.; Prasanth, R.; Reena, V. L.; Radhakrishnan Nair, P. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, 69 (3-4), 358–364.
- (64) Faez, R.; Martin, I. M.; De Paoli, M.-A.; Rezende, M. C. *Synth. Met.* **2001**, 119 (1-3), 435–436.
- (65) Patil, D. S.; Shaikh, J. S.; Dalavi, D. S.; Kalagi, S. S.; Patil, P. S. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, 128 (3), 449–455.
- (66) Mihai, I.; Addiego, F.; Ruch, D.; Ball, V. *Sensors Actuators B Chem.* **2014**, 192, 769–775.
- (67) Luo, Y.-C.; Do, J.-S. *Biosens. Bioelectron.* **2004**, 20 (1), 15–23.
- (68) Lu, W.-K.; Elsenbaumer, R. L.; Wessling, B. *Synth. Met.* **1995**, 71 (1-3), 2163–2166.
- (69) Della Pina, C.; Zappa, E.; Busca, G.; Sironi, a.; Falletta, E. *Sensors Actuators, B Chem.* **2014**, 201, 395–401.
- (70) Bao, Z. X.; Liu, C. X.; Kahol, P. K.; Pinto, N. J. *Synth. Met.* **1999**, 106 (2), 107–110.
- (71) Radhakrishnan, S.; Kar, S. B. *Sensors Actuators, A Phys.* **2005**, 120 (2), 474–481.
- (72) Xie, H.; Ma, Y. **1999**, 2156–2164.
- (73) Hrehorova, E.; Bliznyuk, V. N.; Pud, A. a.; Shevchenko, V. V.; Fatyeyeva, K. Y. *Polymer (Guildf)*. **2007**, 48 (15), 4429–4437.

- (74) Im, J. S.; Kim, J. G.; Lee, S.-H.; Lee, Y.-S. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2010**, *364* (1-3), 151–157.
- (75) Saini, P.; Choudhary, V.; Singh, B. P.; Mathur, R. B.; Dhawan, S. K. *Synth. Met.* **2011**, *161* (15-16), 1522–1526.
- (76) Yang, C.; Li, D. *Mater. Lett.* **2015**, *155*, 78–81.
- (77) Yan, J.; Jeong, Y. G. *Compos. Sci. Technol.* **2015**, *106*, 134–140.
- (78) Lopes, A. L.; Augusto, F. *J. Chromatogr. A* **2004**, *1056* (1-2), 13–19.
- (79) Yan, J.; Kim, B.; Gyu, Y. *J. Mater. Sci.* **2015**, *50* (16), 5599–5608.
- (80) Hong, J.; Park, D. W.; Shim, S. E. *Macromol. Res.* **2012**, *20* (5), 465–472.
- (81) López-Manchado, M. a.; Biagiotti, J.; Valentini, L.; Kenny, J. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92* (5), 3394–3400.

## 9. ANEXOS

### **Participación en eventos académicos:**

- Presentación de poster: “Comportamiento piezo-resistivo de materiales compuestos de nanotubos de carbono en matriz elastomérica” como parte de las actividades de la XIX Reunión Universitaria de Investigación de Materiales RUIIM 2014, los días 19, 20 y 21 de noviembre de 2014. Departamento de Matemáticas, Universidad de Sonora.
- Presentación de cartel: “Comportamiento piezo-resistivo de materiales compuestos de nanotubos de carbono y polianilina en matriz elastomérica” como parte de las actividades del XI Coloquio Bienal en Ciencias de Materiales, los días 11, 12 y 13 de marzo del 2015. Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora.

