



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

DESARROLLO DE SENSORES PIEZOELÉCTRICOS BASADOS EN UNA MATRIZ  
ELASTOMÉRICA CON NANOPARTÍCULAS DE CARBONO

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

MAURICIO FELIPE ROJAS CAMPOS

PROFESOR GUÍA:

HUMBERTO PALZA CORDERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

RAÚL QUIJADA ABARCA

JUAN CRISTÓBAL ZAGAL MONTEALEGRE

SANTIAGO DE CHILE

2015



## **RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL**

TITULO DE: Ingeniero Civil Químico

POR: Mauricio Felipe Rojas Campos

FECHA: 09/04/2015

PROFESOR GUÍA: Humberto Palza Cordero

### **DESARROLLO DE SENSORES PIEZOELÉCTRICOS BASADOS EN UNA MATRIZ ELASTOMÉRICA CON NANOPARTÍCULAS DE CARBONO**

El desarrollo y estudio de los materiales compuestos con nanopartículas de carbono ha crecido en las últimas décadas debido al aumento en las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de la matriz polimérica a bajas concentraciones de carga. Entre las nanopartículas se destacan los nanorellenos a base de carbono, específicamente los nanotubos de carbono y el grafeno dada la gran versatilidad de aplicaciones en las que estos materiales pueden ser utilizados, por ejemplo, en la elaboración de sensores piezoeléctricos. Estos dispositivos están formados por una matriz polimérica aislante y nanopartículas conductoras y son capaces de cambiar sus propiedades eléctricas debido a la deformación que el sensor experimenta, lo que ha motivado un extenso estudio en el área de la nanotecnología y ciencias de los materiales.

El objetivo de este estudio es analizar el efecto de la matriz, la carga y el tipo de partícula sobre el cambio de las propiedades eléctricas de compuestos de copolímero de etileno con nanopartículas de carbono al ser deformados por tracción, implementando un sistema de medición en-línea mediante un microprocesador. De forma complementaria se busca caracterizar a los sensores analizando sus propiedades mecánicas, eléctricas y otros parámetros de interés, como por ejemplo la temperatura de fusión.

Los sensores fueron preparados por medio de mezclado en fundido y las matrices elastoméricas utilizadas fueron dos copolímeros de etileno con buteno (engage 1 y engage 2), utilizando nanotubos de carbono (CNT) comerciales y Óxido de Grafeno Térmicamente Reducido (TrGO) sintetizado de acuerdo al método de Hummers.

Como principal resultado se logró observar el efecto de la matriz, la carga y el tipo de partícula sobre el cambio de la conductividad eléctrica de los sensores desarrollados. Los nanocompuestos más sensibles son los que tienen menor cantidad de relleno, en efecto, los sensores elaborados con engage 1 con 6.61% vol. y 7.65% vol. de CNT alcanzan una resistencia eléctrica relativa de 200 y 170% respectivamente, mientras que en el engage 2 el cambio es de 70 y 40%. Para las mismas concentraciones de cargas los sensores más sensibles son los elaborados con la matriz engage 1. Por otra parte los sensores cargados con TrGO alcanzan resistencias relativas de 2500 y 250% para concentraciones de 9.0 y 10% vol. respectivamente, concluyendo que estos nanocompuestos son más sensibles en relación a los cargados con CNT.

Se logró sintetizar TrGO, comprobando mediante análisis DRX la adecuada exfoliación de las láminas de grafeno. Se verificó que la incorporación de las partículas a la matriz polimérica aumenta la rigidez del material entre un 15 y 326%, y disminuye el alargamiento a la rotura. Respecto a las propiedades eléctricas se comprobó el comportamiento del compuesto de acuerdo a la teoría de percolación, destacándose los puntos de percolación obtenidos: 2.4%, 4.6% y 6.6% vol. para el engage 1 con CNT, engage 2 con CNT y engage 1 con TrGO respectivamente.

Los cambios en las propiedades eléctricas de los sensores desarrollados permiten utilizar el efecto piezoeléctrico en diversas aplicaciones para poder medir alguna propiedad física como presión, velocidad y fuerza, y en base a este estudio es posible controlar la sensibilidad del sensor modificando la matriz, la concentración de carga y/o el tipo de nanopartícula.

## DEDICATORIA

*Este trabajo está dedicado a mi **familia**, a quienes han estado siempre a mi lado entregándome su amor y apoyo en todo momento y cuando más lo he necesitado. Este trabajo es algo importante en mi vida y es por ello que quiero dedicar a personas que también lo son. A mi **madre, Marcela**, quien es la responsable de que sea la persona que soy y aquella que me enseñó hábitos de estudio desde pequeño. También le dedico esto a mi **padre, Tomás**, quien en todo momento es un pilar muy potente en mi vida entregándome su apoyo incondicional. A mi **abuela, Yoya**, una de las mujeres más importantes en mi vida al igual que mi **hermana Viviana** quien estuvo acompañándome esta última etapa día a día. **Tata**, sé que estarías muy orgulloso de esto, también va dedicado a ti.*

## AGRADECIMIENTOS

Esta memoria de título culmina un largo proceso de estudio donde muchas personas estuvieron involucradas para que fuese posible.

Gracias a las dos personas con las que viví estos seis años de estudio, a mi tío Cristian y mi hermana. No es lo mismo vivir solo que bien acompañado.

A mi familia por estar siempre de forma constante y apoyándome siempre, padres, abuelos y tíos. Son ustedes los que me dan fuerza para seguir adelante y cumplir las metas que me propongo, son los que estimulan a que realice con dedicación mis actividades día a día.

Gracias profesor Humberto Palza, por haber aceptado trabajar conmigo y guiarme de forma minuciosa para que este trabajo se llevara a cabo de buena manera.

Gracias a los integrantes del Laboratorio de Polímeros y a las personas con que más compartí pues fueron partícipes de generar un buen ambiente de trabajo (Juan Benavides, Cristhian, Omar, Rodrigo, Juan Ramón, Jorge).

## TABLA DE CONTENIDO

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>1.1. Materiales compuestos</b> .....	1
<b>1.2. Nanoestructuras de carbono: grafeno y nanotubo de carbono</b> .....	3
<b>1.3. Sensor piezoeléctrico</b> .....	5
<b>1.4. Percolación eléctrica</b> .....	6
<b>1.5. Piezoresistividad eléctrica: dinámica del sensor</b> .....	9
<b>1.5.1. Modelo piezoeléctrico</b> .....	10
<b>1.6. Arduino</b> .....	11
<b>1.7. Copolímero etileno – buteno</b> .....	12
<b>1.8. Motivación y Estado del Arte</b> .....	14
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	16
<b>2.1. Objetivo general</b> .....	16
<b>2.2. Objetivos específicos</b> .....	16
<b>3. METODOLOGÍA</b> .....	17
<b>3.1. Materiales</b> .....	17
<b>3.2. Síntesis TrGO</b> .....	17
<b>3.3. Preparación sensores</b> .....	18
<b>3.4. Caracterización Óxido de Grafeno Térmicamente Reducido</b> .....	20
<b>3.4.1. Caracterización Difracción Rayos X</b> .....	20
<b>3.5. Caracterización de las matrices y sensores</b> .....	20
<b>3.5.1. Propiedades mecánicas</b> .....	20
<b>3.5.2. Análisis de Barrido Diferencial Calorimétrico (DSC)</b> .....	20
<b>3.5.3. Microscopía Electronica de Barrido (SEM)</b> .....	21
<b>3.6. Medición de conductividad eléctrica</b> .....	21
<b>3.7. Medición en-línea ensayo de piezoresistividad</b> .....	21
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIONES</b> .....	25
<b>4.1. Caracterización TrGO</b> .....	25
<b>4.2. Caracterización de las matrices y sensores</b> .....	26
<b>4.2.1. Propiedades mecánicas, análisis DSC y microscopía electrónica de barrido (SEM)</b> ...	26
<b>4.2.2. Propiedades eléctricas</b> .....	30
<b>4.3. Dinámica sensor piezoeléctrico</b> .....	36
<b>5. CONCLUSIONES</b> .....	45

<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	46
<b>ANEXOS</b> .....	50

## TABLA DE FIGURAS, TABLAS Y GRÁFICOS

Figura 1. Elementos de un material compuesto. ....	1
Figura 2. Isolíneas logarítmicas del área interfacial (área/volumen) de partículas con respecto a la razón de aspecto $\alpha$ y las dimensiones de la partícula (R es el radio y H es la altura) <sup>[2]</sup> . ....	2
Figura 3. Grafeno como estructura basal para la formación de las otras estructuras derivadas del carbono. De izquierda a derecha: fullereno, nanotubo de carbono y grafito <sup>[2]</sup> . ....	4
Figura 4. Ejemplos de aplicaciones médicas en para sensores piezoeléctricos <sup>[8-11]</sup> . ....	5
Figura 5. Representación esquemática del concepto de percolación eléctrica. El enrejado superior no está percolado mientras que el enrejado inferior si lo está. ....	7
Figura 6. Efecto de la nanopartícula de carbono sobre las propiedades eléctricas del polímero <sup>[5]</sup> . ....	8
Figura 7. Esquema sensor piezoeléctrico y flujo de electrones por efecto túnel. ....	9
Figura 8. Microprocesador Arduino. ....	12
Figura 9. Clasificación para los polímeros CGCT <sup>[37]</sup> . ....	13
Figura 10. Interés científico en nanomateriales derivados del carbono, incluyendo nanotubos de carbono, grafeno y fullereno. Copyright 2011 Nature Publishing Group <sup>[2]</sup> . ....	14
Figura 11. Obtención de sensores (de izquierda a derecha): placa obtenida en etapa de prensado y molde de probeta/sensor piezoeléctrico. ....	19
Figura 12. Esquema de circuito de medición Arduino. ....	22
Figura 13. Conexión sensor piezoeléctrico con pinzas. En la imagen de la derecha se observa la conexión entre el sensor y el dinamómetro. ....	23
Figura 14. Montaje experimental medición en-línea. ....	24
Figura 15. Curvas esfuerzo versus deformación para las matrices engage 1 (E1) y engage 2(E2). ....	27
Figura 16. Imágenes SEM representativas de algunos sensores: a, b) Engage 1 + 6.61% vol.CNT; c, d) Engage 1 + 9.0% vol.TrGO; e, f) Engage 2 + 6.61% vol.CNT. ....	29
Figura 17. Imágenes SEM representativas del sensor Engage 1 + 7.65% vol. CNT. ....	30
Figura 18. Exponente crítico reportado para compuestos con CNT <sup>[5]</sup> . ....	32
Tabla 1. Propiedades experimentales mecánicas, térmicas y eléctricas de distintos materiales. ....	4
Tabla 2. Producción mundial de nanocompuestos poliméricos. ....	14
Tabla 3. Propiedades mecánicas. ....	26
Tabla 4. Resultados análisis de Barrido Diferencial Calorimétrico. ....	27
Tabla 5. Parámetros característicos de percolación eléctrica calculados de acuerdo a la ecuación (1). ....	31
Tabla 6. Constantes del cambio de la distancia túnel. ....	43
Gráfico 1. Patrones de Difracción de Rayos X para el grafito (G), el grafito oxidado (GO) y el Óxido de Grafeno Térmicamente Reducido (TrGO). ....	25
Gráfico 2. Curvas experimentales de percolación eléctrica. ....	31
Gráfico 3. Ajuste modelo clásico de percolación para compuesto basado engage 1 y CNT. ....	33
Gráfico 4. Ajuste modelo clásico de percolación para compuesto basado engage 2 y CNT. ....	33
Gráfico 5. Ajuste modelo clásico de percolación para compuesto basado engage 1 y TrGO. ....	34



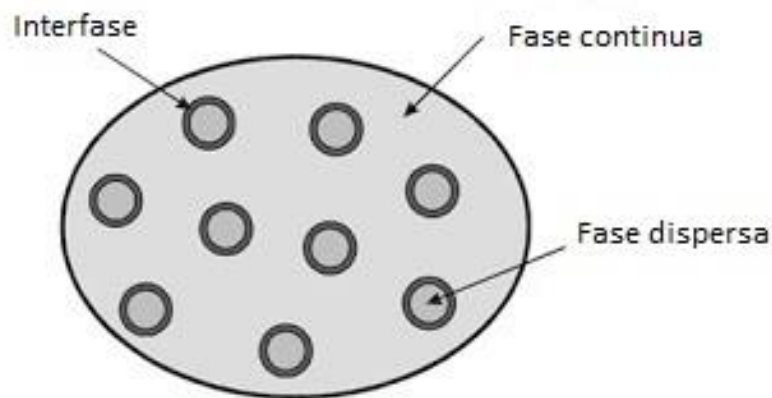
Gráfico 6. Linealización modelo túnel para sensor basado en engage 1 y CNT, donde $\phi$ es la concentración volumétrica del relleno (% vol.).	35
Gráfico 7. Linealización modelo túnel para sensor basado en engage 2 y CNT, donde $\phi$ es la concentración volumétrica del relleno (% vol.).	35
Gráfico 8. Linealización modelo túnel para sensor basado en engage 1 y TrGO, donde $\phi$ es la concentración volumétrica del relleno (% vol.).	36
Gráfico 9. Dinámica piezoresistividad sensor engage 1 + 6.61% vol. CNT.	37
Gráfico 10. Dinámica piezoresistividad sensor engage 1 + 7.65% vol. CNT.	37
Gráfico 11. Dinámica piezoresistividad sensor engage 2 + 6.61% vol. CNT.	38
Gráfico 12. Dinámica piezoresistividad sensor engage 2 + 7.65% vol. CNT.	38
Gráfico 13. Dinámica piezoresistividad sensor engage 1 + 9.00% vol. TrGO.	39
Gráfico 14. Dinámica piezoresistividad sensor engage 1 + 10.0% vol. TrGO.	39
Gráfico 15. Factor Gauge para los sensores desarrollados.	41
Gráfico 16. Ajuste modelo piezoeléctrico sensores cargados con CNT.	42
Gráfico 17. Ajuste modelo piezoeléctrico sensores cargados con TrGO.	43
Gráfico 18. Cambio en la distancia túnel.	44
Gráfico 19. Calibración potenciómetro.	51
Gráfico 20. Curva esfuerzo versus deformación para las matrices poliméricas: engage 1 (E1) y engage 2 (E2).	52
Gráfico 21. Curva esfuerzo versus deformación para el engage 1 (E1), y el engage 1 cargado con 6.61 y 7.65% vol. de nanotubos de carbono (E1+6.61 CNT, E1+7.65 CNT).	52
Gráfico 22. Curva esfuerzo versus deformación para el engage 1 (E1), y el engage 1 cargado con 9.0 y 10.0% vol. de nanotubos de carbono (E1+9.00 TrGO, E1+10.0 TrGO).	53
Gráfico 23. Curva esfuerzo versus deformación para el engage 2 (E2), y el engage 2 cargado con 6.61 y 7.65% vol. de nanotubos de carbono (E1+6.61 CNT, E1+7.65 CNT).	53
Gráfico 24. Ajuste para determinar punto de percolación al engage 1 + CNT.	54
Gráfico 25. Ajuste para determinar punto de percolación al engage 2 + CNT.	55
Gráfico 26. Ajuste para determinar punto de percolación al engage 1 + TrGO.	55
Gráfico 27. Factor Gauge.	56
Gráfico 28. Zoom ajuste modelo: zona lineal.	56



# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Materiales compuestos

Un material compuesto, también conocido como compósito, se define como aquel material formado por dos o más materiales distintos, donde se distinguen dos fases: una fase continua conocida como matriz y otra fase dispersa denominada carga o relleno. Un material compuesto está constituido por tres elementos fundamentales como se puede apreciar en la Figura 1: la matriz, la carga y una región interfacial <sup>[1]</sup>. La región interfacial puede ser considerada el elemento más importante del sistema descrito debido a que esta zona es la encargada de establecer la “comunicación” entre la matriz y la carga. En este sentido, las partículas de tamaño nanométrico tienen una ventaja sobre las partículas de tamaño micrométrico ya que ofrecen un área interfacial muy superior a la de una micropartícula, por lo tanto, un mejor contacto con la matriz (ver Figura 2).



*Figura 1. Elementos de un material compuesto.*

En el área de la nanotecnología se ha investigado el desarrollo de materiales compuestos donde la carga tiene una dimensión nanométrica. Estos materiales son denominados nanocompuestos. Las razones de porque se han integrado partículas de tamaño nano a materiales compuestos se mencionan a continuación <sup>[2]</sup>:

1. Mejoran las propiedades del polímero con baja carga (típicamente  $< 10\%$  p/p <sup>[3]</sup>).
2. Ocupan bajísima fracción de volumen.
3. Se pueden encontrar muchas partículas por unidad de volumen.
4. Ofrecen una alta área superficial por unidad de volumen.

El parámetro que es proporcional y que define el área superficial del relleno es la razón de aspecto. En la Figura 2 se muestran las razones de aspecto para distintas partículas dependiendo de sus dimensiones, donde se destaca la forma cilíndrica semejante a un nanotubo de carbono y la forma laminar que se parece a la estructura del grafeno. Así mismo, el tamaño, la forma, la dispersión y la interacción interfacial de las partículas utilizadas como relleno en los nanocompuestos, son responsable de la mejora de las propiedades de la matriz [4].

Una de las principales atracciones en el área de los materiales compuestos consiste en mejorar alguna propiedad de la matriz mediante la adición de carga. Muchos estudios confirman la notable mejoría de propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, ópticas, entre otras, sobre matrices poliméricas utilizando nanotubos de carbono, grafito y/o grafeno [5]. Esto va de la mano con la amplia gama de aplicaciones donde el compuesto puede estar presente para cumplir con alguna función específica.

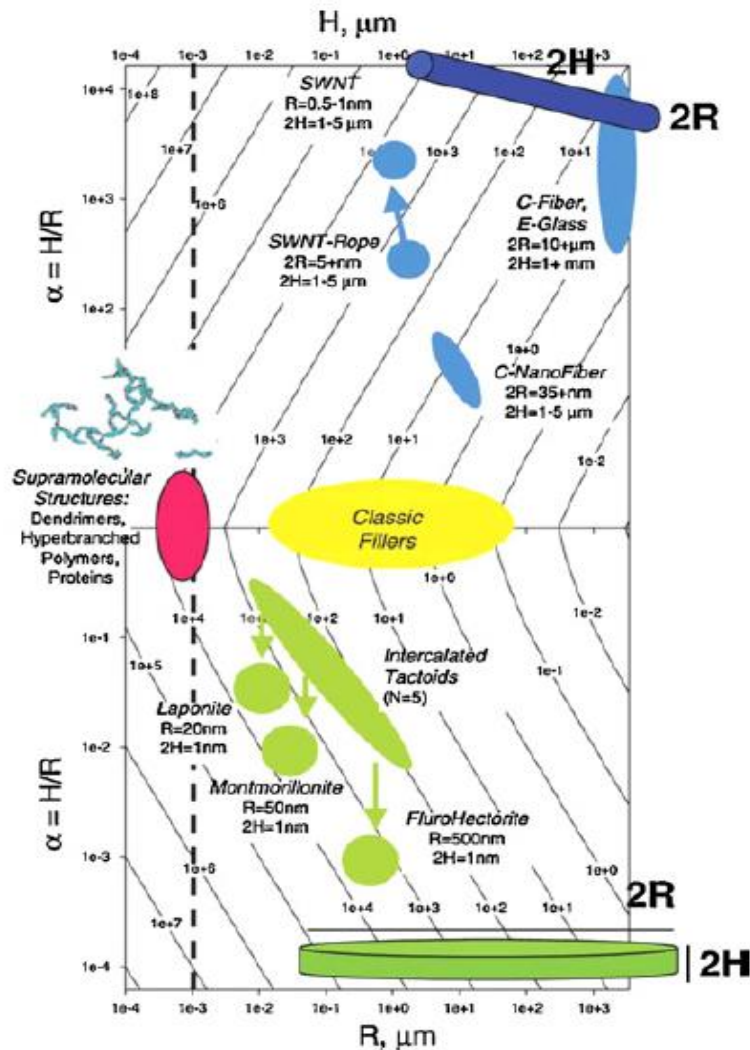


Figura 2. Isolíneas logarítmicas del área interfacial (área/volumen) de partículas con respecto a la razón de aspecto  $\alpha$  y las dimensiones de la partícula ( $R$  es el radio y  $H$  es la altura) [2].

## 1.2. Nanoestructuras de carbono: grafeno y nanotubo de carbono

El grafeno es una lámina formada solamente por átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  que permite la libertad a un electrón para que pueda desplazarse a lo largo de la estructura. Es uno de los materiales más potentes en cuanto a sus propiedades, donde se ha reportado que posee un módulo de Young equivalente a 1 [TPa], conductividad térmica de  $5.1 \times 10^3$  [W/m] y conductividad eléctrica entre  $7.2 \times 10^3$  y  $6 \times 10^5$  [S/m] <sup>[5, 6]</sup>. El grafeno es el material más delgado conocido actualmente con un espesor de 0.34 [nm], y una alta superficie disponible (aproximadamente  $10^4$  [m<sup>-1</sup>]), lo que es muy importante como se mencionará más adelante.

Una de las desventajas que se tiene respecto al grafeno es su complicada obtención. En base a ello hay varias alternativas o métodos para obtener un compuesto semejante al grafeno como lo es el Óxido de Grafeno Térmicamente Reducido (TrGO). El TrGO consiste en paquetes de varias láminas de grafeno que se obtiene a partir de la oxidación del grafito y posteriormente de una reducción térmica en atmósfera inerte, para poder expandir y separar las láminas y así aproximarse al grafeno propiamente tal. Uno de los procesos más conocidos y utilizado es el proceso Hummers.

En la Figura 3 se observan las distintas estructuras derivadas del carbono: el fullereno parecido a una esfera, el nanotubo de carbono semejante a un cilindro, y el grafito correspondiente a un conjunto de láminas de grafeno apiladas, distanciadas a 3.37 [Å]. Entre las mencionadas anteriormente, se encuentra la otra estructura que posee muy buenas propiedades tal como el grafeno: el nanotubo de carbono.

El nanotubo de carbono al igual que el grafeno posee una unión de enlace  $sp^2$  lo que le permite tener un electrón libre en su estructura traduciéndose en una alta conductividad eléctrica, aproximadamente del orden de  $10^4$  [S/m] <sup>[5, 7]</sup>. Por su forma semejante a un cilindro con diámetro nanométrico, ofrece una alta área superficial que se interpreta en una razón de aspecto mayor a 1000, lo que le permite tener una alta región interfacial con una matriz polimérica. Pueden ser de pared única o multipared dependiendo del método de síntesis.

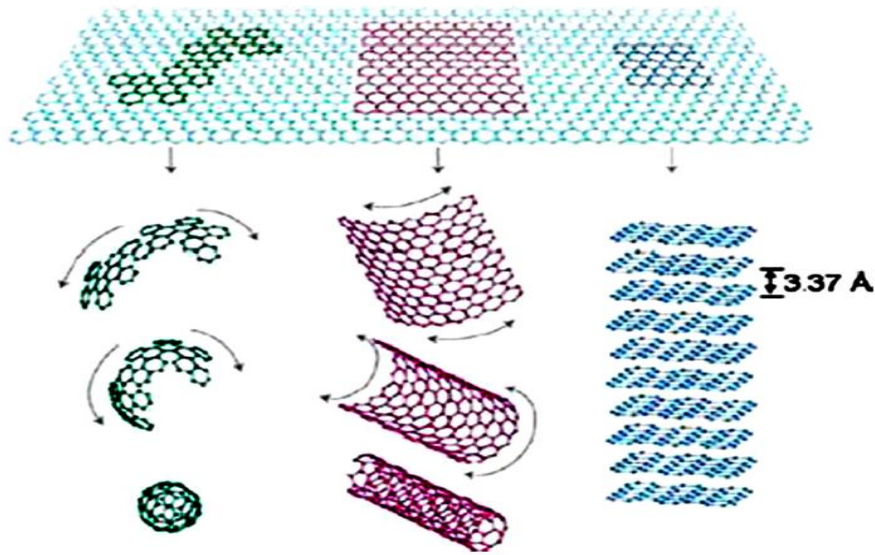


Figura 3. Grafeno como estructura basal para la formación de las otras estructuras derivadas del carbono. De izquierda a derecha: fullereno, nanotubo de carbono y grafito <sup>[2]</sup>.

En términos comparativos podemos observar en la Tabla 1 las distintas propiedades de los nanotubos de carbono, del grafeno y otros materiales <sup>[5]</sup>.

Tabla 1. Propiedades experimentales mecánicas, térmicas y eléctricas de distintos materiales.

Material	Módulo de Young	Conductividad Térmica [W/mk]	Conductividad Eléctrica [S/m]
<b>Grafeno</b>	120-140 GPa	$4.84 \times 10^3$ - $5.3 \times 10^3$	7200
<b>CNT</b>	60-150 GPa	3500	3000-4000
<b>Acero nanométrico</b>	1769 MPa	5-6	$1.35 \times 10^6$
<b>Plástico (HDPE)</b>	18-20 MPa	0.46-0.52	Aislante
<b>Caucho</b>	20-30	0.13-0.142	Aislante
<b>Fibra</b>	3620 MPa	0.04	Aislante

Las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono y el grafeno están por sobre el acero y el polietileno de alta densidad (HDPE), en efecto, la resistencia a la tracción de las partículas de carbono está del orden de  $10^9$  [Pa], las del acero nanométrico del orden de  $10^6$  [Pa] y las de los plásticos poseen un orden de magnitud de  $10^3$  [Pa]. Del mismo modo, estos materiales derivados del carbono poseen una alta conductividad térmica y eléctrica. Mientras la conductividad térmica de los nanotubos de carbono asciende a los 3 500 [W/m K] y la del grafeno a 5 300 [W/m K], la del cobre por ejemplo es cercana a los 400 [W/m K], es decir, que los CNT y el grafeno poseen una conductividad térmica diez veces más que algunos de los metales más utilizados a nivel mundial.

### 1.3. Sensor piezoeléctrico

Un sensor piezoeléctrico es un material que utiliza el efecto piezoeléctrico para medir una cantidad física como velocidad, fuerza o aceleración. Este efecto piezoeléctrico se define como un cambio en las propiedades eléctricas del material cuando este sufre alguna deformación producto de tensiones sobre el sensor o tracciones realizadas sobre éste. El cambio de las propiedades eléctricas se expresa como un cambio en la resistencia eléctrica del material.

Hay muchas aplicaciones donde se aplica este concepto de piezoresistividad, como lo son los acelerómetros, sensores de presión, sensores de velocidad de rotación, sensores de flujo y sensores químicos/biológicos <sup>[4]</sup> y sensores táctiles o de detección de movimiento <sup>[8-11]</sup> para aplicaciones médicas principalmente. Como se puede observar en la Figura 4, entre las aplicaciones médicas está el uso del sensor para rehabilitación de personas con problema en articulaciones, detección del movimiento de las manos, y seguimiento de la respiración (inhalación y exhalación) ubicando el sensor en el cuello de la persona. El ejemplo de la detección del movimiento de los dedos de las manos tiene su aplicación en robótica utilizado como mano virtual para controlar una mano robot remotamente en procedimientos quirúrgicos <sup>[12]</sup>.

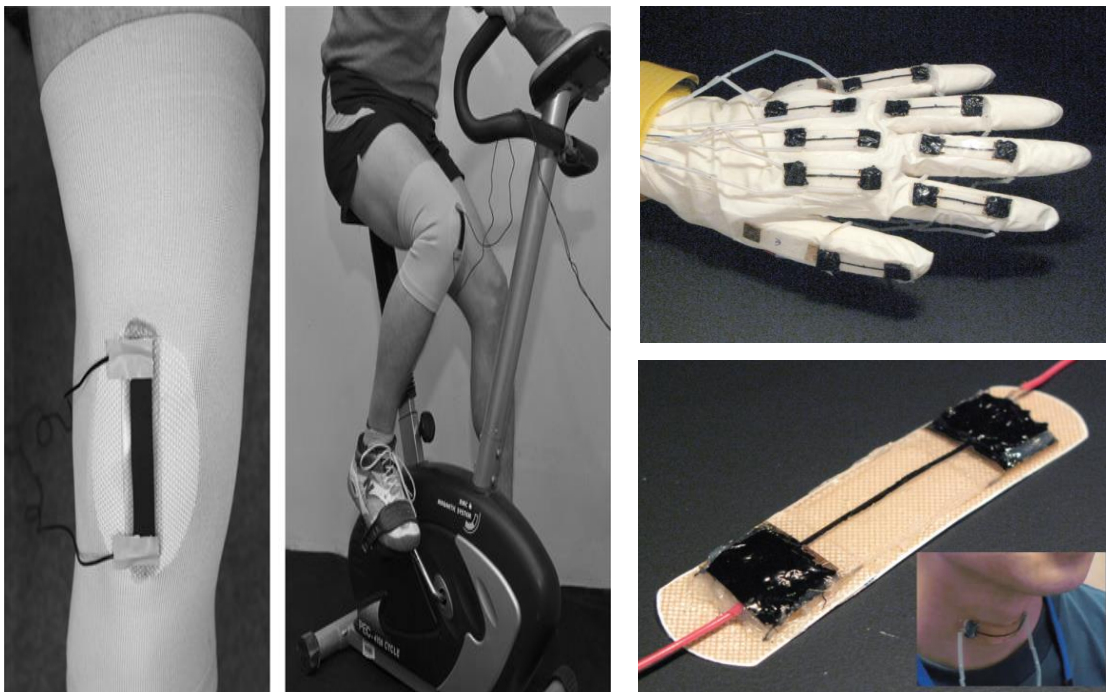


Figura 4. Ejemplos de aplicaciones médicas en para sensores piezoeléctricos <sup>[8-11]</sup>.

En nanocompuestos se han desarrollado y estudiado varios sensores basados en matrices elastoméricas con nanopartículas conductoras eléctricamente.

Gran parte de los estudios reportados analizan el comportamiento piezoeléctrico del sensor, esto quiere decir que estudian cómo cambian las propiedades eléctricas del material frente a deformaciones, que pueden ser cíclicas o no cíclicas. Hay varios estudios realizados entre los años 2012 y 2014 que han desarrollado sensores piezoeléctricos para ver el efecto de la deformación del sensor sobre las propiedades eléctricas <sup>[13 – 18]</sup>, destacándose el uso de elastómeros como el poli (etileno – octeno), poli (estireno – butadieno), el poliuretano y la PDMS <sup>[8 – 11, 19]</sup> (silicona) como matriz, partículas de carga como los nanotubos de carbono, grafito y fibras de carbono, y el uso de picómetros o electrómetros para medir los cambios de resistencia eléctrica.

En cada estudio se observan cambios en la resistencia eléctrica del material cuando se deforma. Por ejemplo, cuando el poliuretano con una carga de 2% p/p se deforma un 5% su resistencia cambia un 130%, y puede soportar aproximadamente 70 ciclos <sup>[20]</sup>. Así mismo se puede desarrollar un sensor menos sensible con poli(estireno – butadieno – estireno) con un 4% p/p nanotubos obteniéndose un cambio en la resistencia de un 80% para deformaciones de 120% <sup>[14]</sup>.

#### 1.4. Percolación eléctrica

La percolación fue estudiada formalmente por primera vez por Broadbent y Hammersley en 1957, quienes introdujeron los modelos de enrejado para el flujo de un fluido en un medio poroso <sup>[21]</sup>.

El concepto de percolación es aplicable a muchos y diferentes tipos de sistemas heterogéneos. Está relacionado a una transición que experimenta el material cuando se modifican la estructura y distribución espacial a los elementos que constituyen el sistema. Considérese la Figura 5 <sup>[22]</sup> como un sistema que puede aplicarse a materiales compuestos, donde el enrejado representa la matriz polimérica y los sitios o nodos son las cargas del material compuesto. Supongamos que estos sitios pueden estar conectados mediante un enlace al que se le asocia una resistencia eléctrica ya que son sitios que poseen una conductividad eléctrica considerable. Este enlace está presente siempre y cuando existan dos sitios contiguos ocupados por una carga. Aplicando las propiedades eléctricas a este sistema de enrejado 2-D (se puede extender a otras dimensiones), los sitios ocupados y contiguos podrán generar una vía de conducción de electrones desde un extremo a otro siempre y cuando exista un camino posible asociado a sucesivas resistencias. Se dirá que un sistema se encuentra percolado cuando existe un camino posible de un extremo a otro del enrejado para poder generar el transporte de alguna propiedad en cuestión. Este genera un cambio no lineal en las propiedades del material heterogéneo. En el caso de un material compuesto de una matriz aislante cargado con nanopartículas conductoras, las nanopartículas son las encargadas de conducir electrones para que finalmente el material aumente en varios órdenes de magnitud su conductividad eléctrica.

Típicamente un sistema que se encuentra cerca del límite de percolación sigue la ley de potencia dada por la siguiente ecuación <sup>[23]</sup>:

$$\sigma = \sigma_f(\theta - \theta_c)^t \quad (1)$$



donde  $\sigma$  es la conductividad eléctrica del material compuesto,  $\sigma_f$  es la conductividad del material conductor,  $\theta$  es la concentración volumétrica del material conductor,  $\theta_c$  es el umbral de percolación, y  $t$  es el exponente crítico de la conductividad.

En nanocompuestos el punto crítico de percolación (también conocido como umbral de percolación), depende de la estructura del material, de la dispersión de las nanopartículas y de parámetros geométricos como la orientación, tamaño y forma de la nanopartícula [4, 19, 22]. Estudios recientes sobre compuestos poliméricos con rellenos a base de carbono como CNT y TrGO [24], han demostrado que el recocido (*annealing*) del material polimérico, puede disminuir el punto de percolación debido a la aglomeración de nanopartículas en la matriz lo que causa mayor contacto entre ellas. Por otra parte, el exponente crítico depende exclusivamente de la dimensión del nanocompuesto, es decir, dependiendo del valor que este sea va dar cuenta de la dimensión del material (1-D, 2-D o 3-D) [19]. En estudios de propiedades eléctricas y sistemas percolados se ha determinado que valores para  $t$  entre 1.1 y 1.3 significa que el sistema tiene un comportamiento 2-D, mientras que si  $t$  está entre 1.6 y 2.0 entonces el sistema es 3-D.

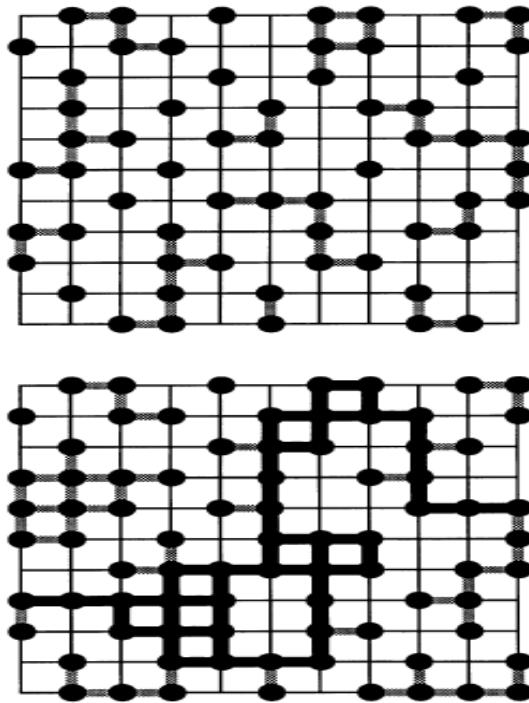


Figura 5. Representación esquemática del concepto de percolación eléctrica. El enrejado superior no está percolado mientras que el enrejado inferior si lo está.

Un interesante ejemplo es mejorar las propiedades de un polímero añadiendo una carga de grafeno con el fin de crear un material conductor a partir de un material aislante ofreciendo muchas aplicaciones en la actualidad [25].

En la Figura 6 se puede apreciar el notable cambio en la conductividad eléctrica del material cuando se carga a la matriz polimérica una cantidad menor al 10% en peso o volumen del compuesto. Este cambio puede ser hasta dieciocho órdenes de magnitud en la propiedad analizada

como es el caso del PS cargado con un 2% p/p de grafeno. Este radical cambio se comprende a través del concepto de percolación.

Matrix	Filler	Filler loading (wt.% <sup>a</sup> , vol.% <sup>b</sup> )	Process	$\sigma$ (S m <sup>-1</sup> ) of matrix	$\sigma$ (S m <sup>-1</sup> ) of composite
Epoxy	EG	3.00 <sup>a</sup>	Sonication	1E-13	1E-4
	EG	2.50 <sup>b</sup>	Solution	1E-15	1E-2
	Graphene	0.52 <sup>b</sup>	Solution	1E-10	1E-2
PMMA	NanoG	0.68 <sup>b</sup>	<i>In situ</i>	1E-13	1E-3
	EG	1.00 <sup>a</sup>	Solution	1E-15	1E-3
	EG	10 <sup>a</sup>	<i>In situ</i>	-	77.65
PS	NanoG	1.00 <sup>a</sup>	<i>In situ</i>	1E-14	1E-4
	Graphene	0.10 <sup>b</sup>	Solution	1E-16	1E-5
	GNS <sup>C4P</sup>	0.40 <sup>b</sup>	Solution	1E-14	1E-5
	GNS <sup>C4P</sup>	0.10 <sup>b</sup>	Solution	1E-14	4
	GNS <sup>8B</sup>	0.20 <sup>b</sup>	Solution	1E-14	1E-5
	GNS <sup>5D</sup>	0.30 <sup>b</sup>	Solution	1E-14	1E-5
	Graphene	-	Solution	1E-16	24
	Graphene	2.0 <sup>a</sup>	<i>In situ</i>	1E-10	1E-2

Figura 6. Efecto de la nanopartícula de carbono sobre las propiedades eléctricas del polímero <sup>[5]</sup>.

Un aspecto importante que complementa el concepto de percolación eléctrica en nanocompuestos es el efecto túnel que está presente entre las nanopartículas. El flujo de electrones en nanocompuestos puede existir en dos circunstancias: entre dos nanopartículas juntas o entre dos nanopartículas separadas, en este último caso el flujo de electrones es por efecto túnel, donde se le asocia una resistencia eléctrica producto de la separación de las partículas que forman parte del sistema y la presencia de una barrera (la matriz polimérica). En la Figura 7 se puede notar la resistencia asociada al flujo de electrones por efecto túnel ( $R_{\text{tunnel}}$ ), donde se aplica una deformación  $\epsilon$ , cada partícula se denota con el subíndice  $i$  y la distancia de separación entre cada una de éstas se le asocia un potencial de barrera de acuerdo a  $\epsilon v$ , para la cual existen varios modelos matemáticos reportados asociados al desarrollo de sensores piezoeléctricos <sup>[26, 27, 28]</sup>, teniendo como variable la distancia entre dos partículas.

Existe un modelo que determina la conductividad del material compuesto basándose en que la percolación eléctrica el flujo de electrones se debe principalmente al efecto túnel. La ecuación asociada a este fenómeno se presenta a continuación <sup>[26, 27]</sup>:

$$\sigma = \sigma_f \exp(-C \cdot \theta^{-1/3}) \quad (2)$$

Donde  $C$  es una constante que se determina experimentalmente y que tiene asociada parámetros físicos como el radio de la nanopartícula en el caso de que ésta se considere esférica.

La ecuación (2) se puede utilizar gráficamente para corroborar que puntos experimentales se encuentran dentro de la zona donde el efecto túnel predomina sin tener la necesidad de determinar la constante  $C$  <sup>[26]</sup>.

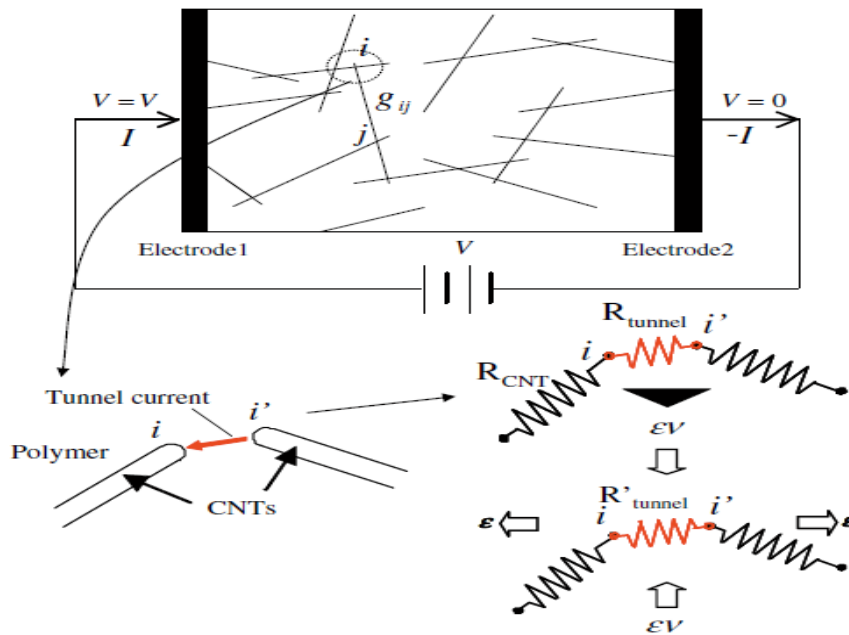


Figura 7. Esquema sensor piezoeléctrico y flujo de electrones por efecto túnel.

## 1.5. Piezoresistividad eléctrica: dinámica del sensor

Se analizó anteriormente el comportamiento de un material compuesto formado por una matriz aislante y una carga conductora, donde el fenómeno asociado a los cambios de propiedades eléctricas se debía a la percolación. ¿Qué pasa si este material es deformado en el tiempo? ¿Hay cambios que repercuten en las propiedades eléctricas del material?

La principal característica de un sensor piezoeléctrico basado en materiales compuestos es que cambia sus propiedades eléctricas debido a la construcción o destrucción de los caminos percolados [29, 30, 31, 32]. Estos caminos percolados formados por la fase conductora del sensor pueden ser afectados por la aplicación de una fuerza externa (deformación): tracción o compresión. Estudios de la dinámica de un sensor piezoeléctrico se han realizado con distintas configuraciones: observando la dinámica en ciclos para determinar reversibilidad [13 – 15, 17, 33 – 35], variando la matriz o variando el tipo de carga conductora [34], analizando el efecto del procesamiento del sensor [14], entre otros.

La principal causa por la cual un sensor basado en un nanocompuesto cambia sus conductividad eléctrica es por la variación de distancias que ocurre entre las nanopartículas, provocando que entre ellas se pierda el contacto y al mismo tiempo aumente la resistencia por efecto túnel. Otra posible razón es que la carga conductora pierda sus propiedades intrínsecas y por lo tanto provoca que el material compuesto pierda sus propiedades conductoras. De forma alternativa otras causas que afectan a la piezoresistividad pueden ser la geometría de la nanopartícula (tamaño y forma), la orientación de éstas dentro de la matriz polimérica [34], y algunas propiedades físicas que afecten a la interacción entre la matriz y la carga, como la viscosidad.

### 1.5.1. Modelo piezoeléctrico

Para entender el mecanismo de un sensor piezoeléctrico se presenta a continuación un modelo <sup>[14]</sup> que describe la dinámica de este sensor derivado de la teoría del efecto túnel de Simmons <sup>[36]</sup>, donde la resistencia eléctrica total R de un material compuesto conductor puede ser representada como sigue:

$$R = \left(\frac{L}{N}\right) \left(\frac{8\pi h s}{3\gamma a^2 e^2}\right) \exp(\gamma s) \quad (3)$$

Donde se define  $\gamma$  como sigue:

$$\gamma = 4\pi \frac{\sqrt{2m\varphi}}{h} \quad (4)$$

Donde L es el número de partículas que forman un camino singular conductor, N es el número de caminos conductores, h es la constante de Plank, s es la menor distancia entre las partículas conductoras,  $a^2$  es el área transversal efectiva de la partícula, m y e son la masa y carga del electrón respectivamente, y  $\varphi$  es la altura del potencial de barrera entre las partículas adyacentes.

Mientras se deforma el material compuesto, la resistencia cambia debido a la separación de las partículas. La separación entre partículas cambia linealmente y proporcional a la deformación desde  $s_0$  a s. Esto se expresa como sigue:

$$s = s_0(1 + C\varepsilon) = s_0 \left[ 1 + C \left( \frac{\Delta l}{l_0} \right) \right] \quad (5)$$

Donde  $\varepsilon$  es la deformación del compuesto y C una constante asociada al cambio de distancia túnel.

A mayor porcentaje de deformación se produce mayor cambio de resistividad, entonces se considera que el número de caminos conductores cambia de la siguiente forma con la deformación:

$$N = \frac{N_0}{\exp(M\varepsilon + W\varepsilon^2 + U\varepsilon^3 + V\varepsilon^4)} \quad (6)$$

Reemplazando las expresiones (5) y (6) en la ecuación (3), ésta queda de la siguiente forma normalizando por  $R_0$  que es la resistencia inicial del sensor:

$$\frac{R}{R_0} = (1 + C\varepsilon) \exp[(2M + AC)\varepsilon + 2W\varepsilon^2 + 2U\varepsilon^3 + 2V\varepsilon^4] \quad (7)$$

El término de la izquierda se conoce como resistencia relativa, y las constantes que aparecen en la ecuación son A, C, M, U, V y W. Como se mencionó anteriormente, C da cuenta de cómo cambia la distancia túnel (DT) entre las partículas conductoras dentro de la matriz de la forma  $DT = C \cdot \varepsilon$ , mientras que las otras constantes entregan información de la formación o destrucción de caminos percolados.

En cuanto a los parámetros experimentales que caracterizan a un sensor piezoeléctrico se encuentra la resistencia relativa y el factor gauge, este último es el parámetro que mide la sensibilidad del sensor. Ambos se definen a continuación:

$$\text{Resistencia Relativa} = \frac{R}{R_0} \quad (8)$$

$$\text{Factor Gauge} = \frac{\text{Resistencia Relativa}}{\text{Deformación}} = \frac{R}{R_0 \varepsilon} \quad (9)$$

Es importante señalar que de los parámetros mencionados en las ecuaciones (8) y (9), R depende del matriz asociado al potencial de barrera (ecuación (4)), y al tipo de partícula relacionado al área transversal efectiva ( $a^2$ ).

Como se puede notar en la ecuación (9), el factor de gauge es adimensional y comprende las propiedades eléctricas del material y el fenómeno de deformación. Para los metales este factor varía entre 2 y 5 <sup>[14]</sup>, mientras que para los estudios reportados a sensores piezoeléctricos oscila entre 7 y 12.

## 1.6. Arduino

Arduino es un microprocesador programable mediante el lenguaje Arduino (basado en Wiring). Es una plataforma de creación de prototipos electrónicos de código libre y gratuito <sup>[33]</sup>. Posee un lenguaje que permite una inmensa cantidad de aplicaciones. En el actual trabajo de memoria, este dispositivo se utilizará para la medición de resistencia eléctrica en-línea del sensor piezoeléctrico, funcionando como un sistema de adquisición de datos. El microprocesador posee entradas análogas y digitales para la lectura de datos previamente programable en un código computacional, y además puede generar un voltaje de 3.3 o 5.0 voltios.

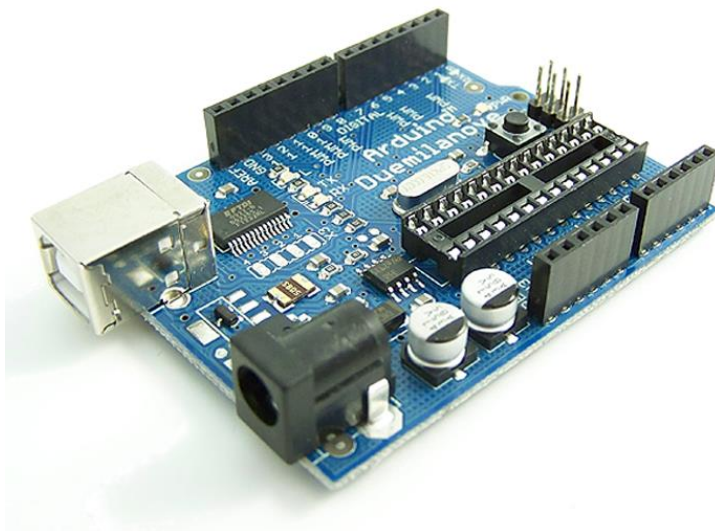


Figura 8. Microprocesador Arduino.

En la Figura 8 se puede apreciar el microprocesador utilizado en el presente estudio con todas las conexiones posibles: entrada USB para la conexión al computador, entrada y salidas digitales y analógicas, conexiones donde se puede generar el voltaje deseado, entre otras.

El software de Arduino es libre, vale decir, se puede descargar de forma gratuita directamente de su dirección web <sup>[33]</sup> así como también códigos para distintas aplicaciones, lo que la hace una plataforma atractiva y muy accesible. Una de las aplicaciones es utilizar el Arduino como un aparato de adquisición de datos, para ello se debe crear un código computacional para que éste pueda leer datos digitales o analógicos dependiendo de la aplicación.

### 1.7. Copolímero etileno – buteno

Un polímero consiste en una macromolécula caracterizada por la presencia de una molécula patrón que se repite a lo largo de la cadena polimérica denominado monómero. Cuando el polímero posee dos o más monómeros se llama copolímero. Un ejemplo de copolímero es el etileno – buteno, el cual es utilizado en este estudio como la matriz de los materiales compuestos a desarrollar. Esta matriz es un elastómero termoplástico que combina dos propiedades esenciales que poseen los polímeros: tienen las propiedades mecánicas de los elastómeros por sus altas deformaciones y amplio rango de comportamiento elástico, y son fáciles de procesar tal como los termoplásticos con la aplicación de calor y/o presión.

El copolímero etileno – buteno pertenece a la familia de las poliolefinas, conocido comercialmente como *engage*. El polietileno es un polímero termoplástico que al adicionarle un monómero más a su estructura química cambia sus propiedades físicas, mecánicas y térmicas, así como también pasa de ser un termoplástico a un elastómero termoplástico <sup>[37]</sup>. De acuerdo al porcentaje de buteno que tenga en su estructura química el polietileno cambia su densidad, morfología, propiedades mecánicas como el módulo de Young, y la cristalinidad. En base a lo

anterior se ha clasificado al polímero de acuerdo a la Figura 9 correspondiente en este caso al copolímero etileno – octeno sintetizado en base al método CGCT (Constrained Geometry Catalyst Technology).

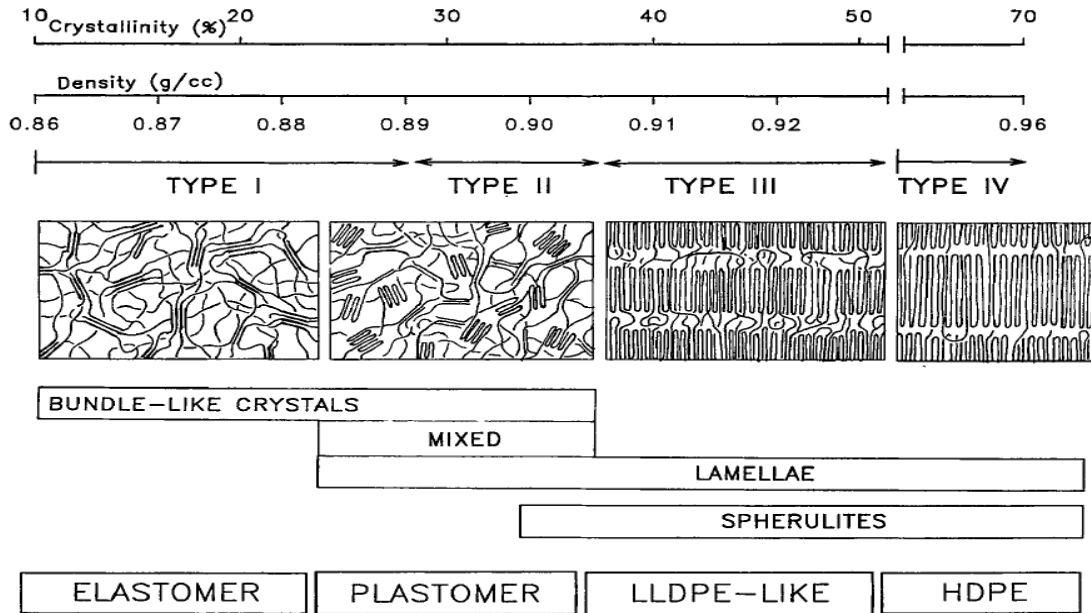


Figura 9. Clasificación para los polímeros CGCT<sup>[37]</sup>.

La adición de monómero buteno a la estructura polimérica genera una disminución en la densidad y en la cristalinidad del polietileno. El buteno genera un desorden en las cadenas del polímero aumentando el volumen libre lo que se traduce en que las cadenas aumenten su grado de desorden y que la misma cantidad de masa ocupe más espacio. Al mismo tiempo, el buteno no forma parte de la zona cristalina del polímero, por lo tanto, a mayor porcentaje de este monómero el polímero disminuye su cristalinidad y lo hace más elastómero.

Un polietileno con gran cantidad de buteno genera un polímero muy amorfo y con una densidad que lo clasifica como polietileno de muy baja densidad (menor a 0.89 [g/cm<sup>3</sup>]), con una densidad menor al LDPE.

Dentro de la variedad de polímeros de etileno – buteno que se pueden sinterizar dependiendo de la concentración de buteno (u octeno en otros casos), se ha reportado los puntos de percolación eléctrica cuando se han utilizado como relleno fibras de carbono y nanotubos de carbono, los cuales son 2.21% vol. y 5.32% vol. respectivamente<sup>[20]</sup>.

## 1.8. Motivación y Estado del Arte

El estudio y desarrollo de materiales compuestos poliméricos usando como relleno partículas de carbono ha crecido significativamente las últimas décadas <sup>[2]</sup>. Asimismo, la producción de nanocompuestos crece cada día más a nivel mundial <sup>[1]</sup>. Esto se debe a las tremendas cualidades que puede ofrecer un polímero en conjunto con otro material con muy buenas propiedades mecánicas, químicas, físicas y térmicas, lo que se traduce en una gran versatilidad e inmenso potencial en diversas aplicaciones como uso es celdas fotovoltaicas, protectores de radiación electromagnética, sensores, entre otros.

La Tabla 2 muestra el crecimiento de la producción mundial de materiales compuestos comparando los años 2003 y 2008 <sup>[1]</sup>.

Tabla 2. Producción mundial de nanocompuestos poliméricos.

Polímero	2003		2008	
	Volumen[x10 <sup>6</sup> kg]	Valor[x10 <sup>6</sup> \$]	Volumen[x10 <sup>6</sup> kg]	Valor[x10 <sup>6</sup> \$]
<b>Termoplásticos</b>	5.7	70.7	27.7	178.9
<b>Termoestables</b>	5.4	20.1	8.2	32.2
<b>Total</b>	11.1	90.8	35.9	211.1

La Figura 10 representa las publicaciones científicas realizadas entre los años 1985 y 2010 hechos a partículas derivadas del carbono, lo que demuestra un fuerte y marcado interés de la ciencia sobre este tipo de materiales. Este aumento en la investigación científica sobre las partículas de carbono se debe a las grandes propiedades que éstas poseen, destacándose los nanotubos de carbono y el grafeno. Estas dos nanoestructuras derivadas del carbono tienen destacables cualidades mecánicas, térmicas y eléctricas, lo que las hacen atractivas candidatas para desarrollar potenciales materiales con variadas aplicaciones.

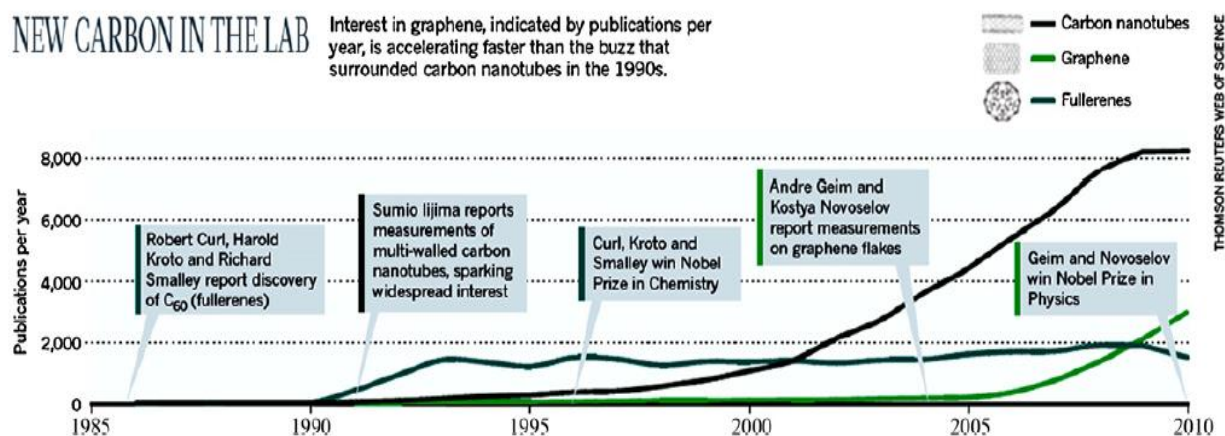


Figura 10. Interés científico en nanomateriales derivados del carbono, incluyendo nanotubos de carbono, grafeno y fullereno. Copyright 2011 Nature Publishing Group <sup>[2]</sup>.

Lo atractivo de estudiar cómo cambian las propiedades de un material compuesto de un copolímero de etileno con nanopartículas es que se pueden desarrollar nuevos y potentes materiales



mezclando las características de la matriz y de la carga adicionada a ésta, con la finalidad de obtener un material que sea aplicable en algún área en particular.

El estudio a desarrollar en este trabajo de memoria de título no se ha desarrollado anteriormente con la matriz polimérica copolímero etileno – buteno <sup>[20, 37]</sup> usando como relleno TrGO. No se ha desarrollado un estudio comparativo entre un sensor piezoeléctrico basado en nanotubos de carbono y otro basado en TrGO. Tampoco se ha utilizado el sistema de medición que se implementará en este estudio con el microprocesador Arduino.

El actual trabajo comprende el desarrollo de sensores basados en nanocompuestos utilizando una matriz elastomérica termoplástica, donde se ha escogido el copolímero etileno – buteno, cargado con dos tipos de relleno: nanotubos de carbono (CNT) y Óxido de Grafeno Térmicamente Reducido (TrGO).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo general**

Elaborar materiales compuestos de copolímeros de etileno con nanopartículas de carbono y estudiar el efecto del tipo de nanopartícula, su concentración y la matriz polimérica sobre el desempeño piezoeléctrico del material.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Determinar las curvas de tracción para las matrices y sensores desarrollados y obtener sus principales propiedades mecánicas.
- Determinar qué efecto tiene el tipo de relleno (CNT y TrGO) en las diferentes mezclas evaluando la conductividad eléctrica.
- Implementar un equipo que mida resistencia eléctrica en el material cuando es sometido a deformaciones.
- Analizar el efecto de la deformación del material y la concentración de partícula sobre las propiedades eléctricas, y relacionar esta propiedad con el tipo de nanopartícula de carbono.

## 3. METODOLOGÍA

### 3.1. Materiales

Se utilizaron los siguientes materiales para fabricar los materiales compuestos:

ENGAGE™ HM7289 (engage 1): copolímero etileno – buteno elaborado por ENTEC. Posee una densidad de 0.893 [g/cm<sup>3</sup>] [38].

ENGAGE™ HM7387 (engage 2): copolímero etileno – buteno elaborado por ENTEC. Posee una densidad de 0.872 [g/cm<sup>3</sup>] [39].

Baytubes® C150P (CNT): nanotubos de carbono de multipared elaborados por Bayer MaterialScience [40].

### 3.2. Síntesis TrGO

La obtención del TrGO se realiza mediante el método de Hummers [24], que consta inicialmente de una oxidación química al grafito, posteriormente se realizan unos tratamientos físicos y finaliza con la reducción térmica del grafito oxidado. Los detalles de esta síntesis se describen a continuación.

*Materiales y equipos:*

1. 10 [g] de grafito.
2. 30 [g] de permanganato de potasio.
3. 5 [g] de nitrato de sodio.
4. Ácido sulfúrico (98% v/v).
5. Hielo.
6. Agua destilada.
7. Ácido clorhídrico.
8. Peróxido de hidrógeno (10% v/v).
9. Filtro y bomba de vacío.
10. Cámara de vacío.
11. Molino.
12. Horno.
13. Vasos precipitados.
14. Matraz aforado.

*Procedimiento:*

- a. *Oxidación de grafito:* preparar solución de 250 [ml] de ácido sulfúrico, 10 [g] de grafito y 5 [g] de nitrato de sodio; agitar durante 30 [min]. Colocar un baño de hielo alrededor del recipiente donde se hace la reacción. Posterior a los 30 [min] de agitación comenzar a adicionar 1.25 [g] de permanganato de potasio cada 12 [min] aproximadamente. Preparar solución de 500 [ml] de agua destilada y verter el contenido de la primera solución sobre ésta. Adicionar posteriormente 450 [ml] de peróxido de hidrógeno 5% v/v. Agitar durante 15 [min] y dejar reposar la solución 18 [hrs].
- b. *Filtración, secado y molienda:* filtrar la solución para separar el grafito oxidado de la fase líquida utilizando un filtro de laboratorio, una bomba de vacío y una malla de 5 [ $\mu\text{m}$ ]. Preparar solución con el lodo y agua destilada; dejar sedimentar durante 48 [hrs]. Realizar nuevamente una filtración a la solución anterior. El lodo obtenido de la filtración dejarlo durante 15 [hrs] aproximadamente en un horno a 60 °C. Posteriormente el grafito oxidado seco dejarlo en una cámara de vacío a 110 °C durante 10 [hrs] y luego nuevamente al horno a 60 °C durante 12 [hrs]. El material obtenido se debe homogeneizar realizando una molienda y de este modo se recupera el grafito oxidado con un tamaño de partícula más fino.
- c. *Reducción térmica:* para obtener el TrGO se trata el grafito oxidado en un horno a 600 °C en atmósfera de nitrógeno. 0.5 [g] de grafito oxidado se pasa al horno durante 30 [s] hasta observar la expansión del material.

### **3.3. Preparación sensores**

La obtención de los sensores basado en materiales compuestos de matriz polimérica y partículas de carbono se realiza mediante el mezclado en fundido.

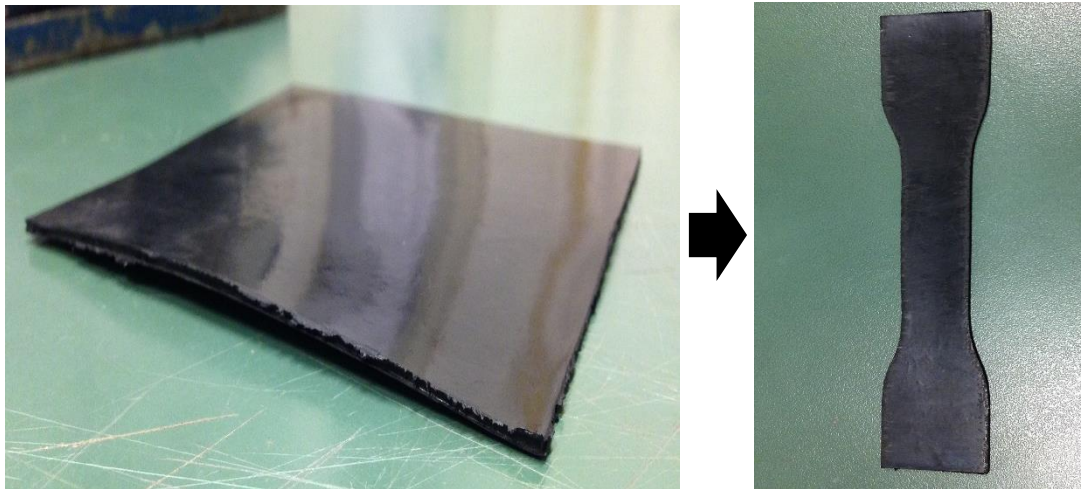
*Materiales y equipos:*

1. Equipo de mezclado interno (Brabender).
2. Computador con programa WinMix.
3. Polímero (engage 1, engage 2).
4. Partículas de carbono (CNT Bayer C 150 P, TrGO).
5. Nitrógeno gaseoso.
6. Equipo prensa.
7. Placas y moldes.

*Procedimiento:*

- a. *Mezclado:* realizar el material compuesto mezclando el polímero y las partículas de carbono dentro de una cámara de mezclado interno a 170 °C a 110 [rpm] durante 10 [min]. La cantidad total de mezclado debe ser igual o menos a 35 [g]. Con el programa WinMix se configura el tiempo y velocidad de las muelas del mezclador para la etapa de carga, mezcla y descarga del material.
- b. *Preparación de sensores:* la mezcla resultante se procede a tratar en un equipo prensa a la misma temperatura que se mezcló (170 °C), y utilizando placas y moldes con forma

cuadrada de espesor deseado. Se coloca entre 18 y 20 [g] de la mezcla dentro del molde y éste a su vez se coloca entre las placas de la prensa; dejar fundir el material durante 3 [min] y luego aplicar la presión de 40 [bar] durante 3 o 4 [min]. Con la placa obtenida de forma cuadrada (ver Figura 11), se obtienen los sensores o probeta con la forma que uno desea de acuerdo a la norma ASTM D638, esto especialmente para los ensayos de tracción. Las probetas o sensores se obtienen cortando con un molde de dimensiones específicas para la placa. El largo, ancho y espesor de las probetas son 12 [cm], 1.3 [cm] y 1.5 [mm] respectivamente.



*Figura 11. Obtención de sensores (de izquierda a derecha): placa obtenida en etapa de prensado y molde de probeta/sensor piezoeléctrico.*

Los sensores desarrollados en este trabajo son los que se mencionan a continuación:

- Engage 1 + 6.61% vol. CNT.
- Engage 1 + 7.65% vol. CNT.
- Engage 2 + 6.61% vol. CNT.
- Engage 2 + 7.65% vol. CNT.
- Engage 1 + 9.00% vol. TrGO.
- Engage 1 + 10.0% vol. TrGO.

Con estos sensores se podrá analizar el efecto de matriz, carga y tipo de nanopartícula en el comportamiento piezoeléctrico de estos materiales.

### **3.4. Caracterización Óxido de Grafeno Térmicamente Reducido**

#### **3.4.1. Caracterización Difracción Rayos X**

La difracción de rayos X se realiza en un difractómetro Siemens D-5000 con un sistema de difracción con detector de centelleo y geometría Bragg-Brentano que funciona con una fuente de radiación de  $\text{CuK}\alpha_1$  filtrada con un monocromador de grafito ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) a 40 kV y 30 mA en el rango  $2\theta$  de  $2-80^\circ$  a una tasa de barrido de  $0,02^\circ/\text{s}$ .

### **3.5. Caracterización de las matrices y sensores**

#### **3.5.1. Propiedades mecánicas**

Las propiedades mecánicas a tracción son medidas en un dinamómetro HP D500 según la norma ASTM D638.

*Materiales y equipos:*

1. Dinamómetro.
2. Computador con programa D500.
3. Probetas de acuerdo a la norma ASTM D638.

*Procedimiento:*

Con el dinamómetro se procede a realizar los ensayos de tracción a las matrices y sensores con el fin de obtener sus principales propiedades mecánicas. En este equipo se coloca la probeta de acuerdo a la norma ASTM D638; se configura en el programa D500 las dimensiones de las probetas, las condiciones ambientales del ensayo (temperatura y humedad relativa), y la velocidad de tracción, que en este caso es de  $50 \text{ [mm/min]}$ . Como resultado, el programa entrega un archivo de datos .txt donde se encuentran los datos de esfuerzo y deformación del ensayo.

#### **3.5.2. Análisis de Barrido Diferencial Calorimétrico (DSC)**

Este análisis se realiza en el laboratorio de Ciencias de los Materiales de la Escuela de Ingeniería de la Universidad de Chile.

Los resultados de este análisis entregan datos de propiedades térmicas como la entalpía y temperatura de fusión y cristalización.

### **3.5.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

Las observaciones de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), se realizan en un microscopio FEI-Quanta 250, operado en modo de alto vacío a 20 kV (Facultad de Química y Farmacias – Universidad de Chile).

### **3.6. Medición de conductividad eléctrica**

Se utiliza el método de dos puntos estándar para realizar las mediciones de resistividad eléctrica, usando diferentes megómetros (Megger BM11 con voltaje máximo de 1200 V, y AEMC 1060 con un voltaje máximo de 5000 V) (Unidad de Ensayos Eléctricos, Sección Especialidades, División de Inspección de Obras-IDIEM) de acuerdo a la conductividad de las muestras. Para cada valor de conductividad del sensor, se preparan por lo menos cuatro muestras. Para estas pruebas, se utilizan probetas de  $40 \times 16$  [mm<sup>2</sup>] y 2 [mm] de espesor.

### **3.7. Medición en-línea ensayo de piezoresistividad**

La implementación y montaje experimental del sistema de medición y obtención de datos para la dinámica del sensor se describe a continuación.

*Materiales y equipos:*

1. Microprocesador Arduino Uno.
2. Cable USB.
3. Computador y programas Arduino y Processing.
4. Cables conductores de cobre.
5. Resistencia eléctrica.
6. Dinamómetro.
7. Pinzas.
8. Placa protoboard.
9. Cinta aislante.
10. Multímetro.
11. Regla.
12. Probeta: sensor piezoeléctrico.

*Montaje experimental:*

Para la adquisición de datos en-línea del sensor piezoeléctrico se configura un circuito en serie entre el Arduino, el sensor y una resistencia eléctrica conocida tal como se muestra en la Figura 12. En este circuito el Arduino aplica un voltaje de 5 voltios.

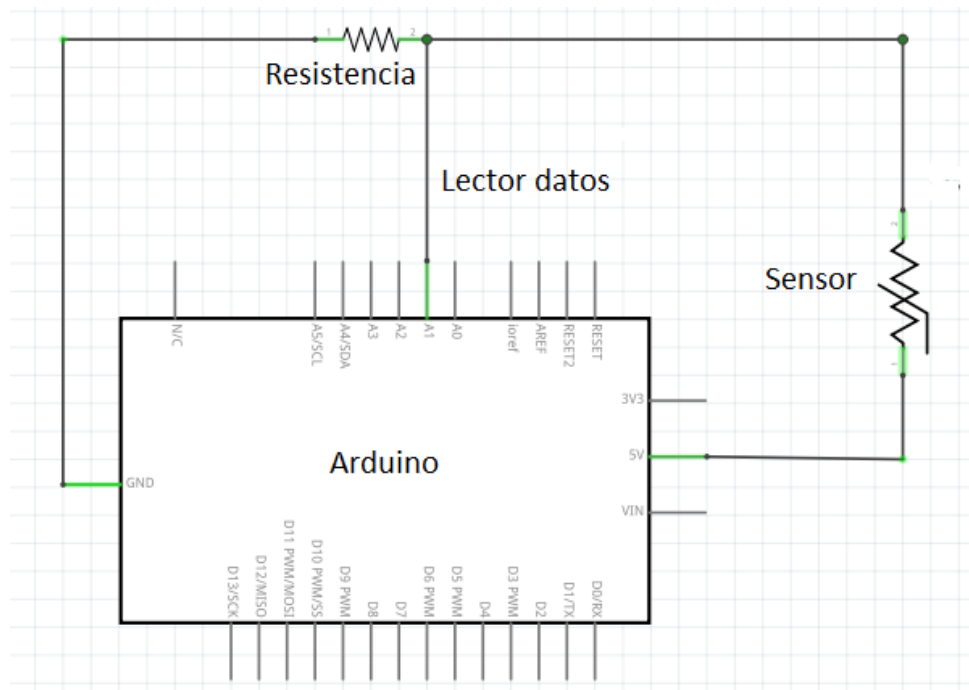
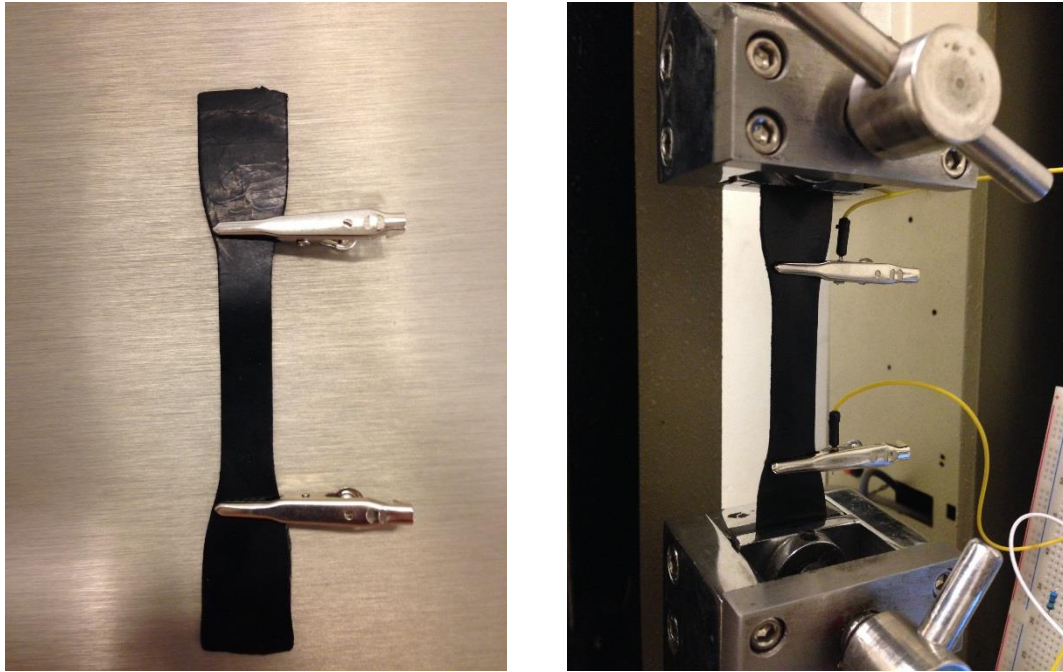


Figura 12. Esquema de circuito de medición Arduino.

Se destaca en el esquema una conexión correspondiente a la lectura de datos analógicos, que está ubicada entre el sensor y la resistencia. Esta conexión es la que realiza la adquisición de datos entre el Arduino y el software correspondiente, entregando valores entre 0 y 1023 bytes los cuales son proporcionales al voltaje (o resistencia). Por lo tanto, para poder analizar datos de cómo cambian las propiedades eléctricas del sensor, se realiza una calibración para el sensor entre los bytes y su resistencia equivalente.

El sensor piezoeléctrico debe estar ubicado en el dinamómetro de forma aislada, vale decir, en los extremos de éste debe estar adherida una cinta aislante debido a que las conexiones del equipo son metálicas y esto afecta a las mediciones. Al mismo tiempo, el sensor está conectado al circuito mediante dos pinzas metálicas y cables tal como se observa en la Figura 13. En las pinzas están instalados los cables que conectan con el circuito.





*Figura 13. Conexión sensor piezoeléctrico con pinzas. En la imagen de la derecha se observa la conexión entre el sensor y el dinamómetro.*

Para efectos prácticos se utilizó una placa protoboard que facilita las conexiones con los cables entre los distintos elementos del circuito. El montaje completo se puede observar en la Figura 14 donde está toda la implementación necesaria para la adquisición de datos en-línea de la dinámica del sensor piezoeléctrico.

*Procedimiento:*

1. Realizar la instalación completa del circuito descrito anteriormente: conexión de cables entre los distintos elementos. Poner atención en la adherencia de la cinta aislante en las pinzas del dinamómetro.
2. Proceder a la calibración entre los bytes del Arduino y la resistencia eléctrica del sensor. Utilizar un multímetro para medir la resistencia entre las pinzas que conectan al sensor y tomar lectura de los bytes que entrega el programa en el software de Arduino (consulte el código del programa en Anexos A). Para la calibración se debe medir la resistencia cuando el sensor no está deformado y otra medición cuando tiene una deformación conocida; por lo tanto, aquí se tienen dos puntos para poder realizar la equivalencia lineal entre los bytes y la resistencia (consulte Anexos B para ver un ejemplo de calibración). Posterior a la calibración se debe esperar aproximadamente 10 [min] para estabilizar el sistema.
3. Ajustar la velocidad del dinamómetro en 40 [mm/min]. Abrir el código desarrollado para el programa Processing (ver código en Anexos A). Para comenzar la medición de deformación se debe considerar que el sensor debe estar en su largo inicial natural.
4. Comenzar la medición presionando *play* en el programa y luego de 10 [s] comenzar la tracción del sensor presionando el botón correspondiente en el dinamómetro.
5. Guardar datos deteniendo el programa. El archivo generado es un .txt.

6. Repetir la medición para el mismo sensor (u otro) considerando un tiempo de estabilización del sistema de 10 [min].



*Figura 14. Montaje experimental medición en-línea.*

La dinámica se realiza hasta alcanzar una deformación de un 20%. Posterior a ello se repite la medición con la misma probeta 4 o 5 veces. En base a la velocidad de ensayo, cada repetición dura aproximadamente 30 [s], donde 10 [s] son cuando el sensor esta sin deformar y otros 20 [s] de deformación.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 4.1. Caracterización TrGO

Se presenta en el gráfico 1 el patrón de difracción para los tres compuestos que están presentes en el proceso de síntesis del TrGO.

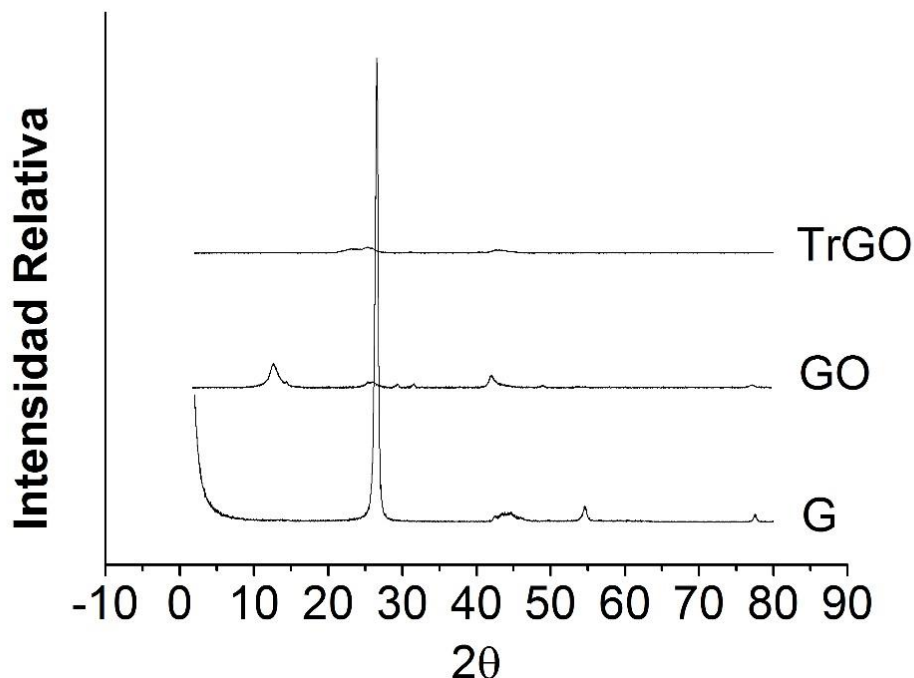


Gráfico 1. Patrones de Difracción de Rayos X para el grafito (G), el grafito oxidado (GO) y el Óxido de Grafeno Térmicamente Reducido (TrGO).

Para el caso del grafito, la materia prima utilizada para la síntesis del TrGO, se observa un pico agudo en  $2\theta = 26.58^\circ$  dando cuenta de que es una estructura cristalina, y donde la separación entre cada hoja de grafeno es de  $3.35 \text{ \AA}$ . Esta separación corresponde a la distancia interlaminar que forma la estructura del grafito. Por otra parte, el grafito oxidado presenta un pequeño peak en  $2\theta = 13.05^\circ$ , resultando que la distancia entre cada lámina de grafeno es de  $6.78 \text{ \AA}$ , es decir, la distancia entre cada lámina de grafeno aumentó al doble debido a la presencia de los grupos funcionales que están presentes en la estructura laminar, grupos como OH, COOH, entre otros <sup>[2, 4, 6]</sup>. Finalmente el patrón del TrGO no presenta ningún pico indicando la exfoliación de éste o que es amorfo.

## 4.2. Caracterización de las matrices y sensores

### 4.2.1. Propiedades mecánicas, análisis DSC y microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las propiedades mecánicas obtenidas para las matrices engage 1 y engage 2 y para los distintos sensores se resumen en la Tabla 3:

Tabla 3. Propiedades mecánicas.

Muestra	Módulo de Young [M Pa]	Incremento Módulo de Young [%]	Alargamiento a la rotura [% deformación]
Engage 1	49.8 ± 2.3	-	378
Engage 2	9.0 ± 0.4	-	> 564
E1 + 6.61%vol. CNT	82.2 ± 1.6	65	107
E1 + 7.65%vol. CNT	93.5 ± 1.2	88	86
E2 + 6.61%vol. CNT	22.3 ± 0.3	150	> 370
E2 + 7.65%vol. CNT	27.4 ± 0.2	200	> 300
E1 + 9.00%vol. TrGO	151.8 ± 24.4	205	86
E1 + 10.0%vol. TrGO	212.4 ± 2.5	326	52

Para cada matriz analizada, al adicionarle cierta cantidad de carga, ya sea CNT o TrGO, aumenta la rigidez del material (módulo de Young) y disminuye el alargamiento a la rotura. Considerando que el TrGO es similar al grafeno, se puede decir que la tendencia respecto al módulo de Young tiene sentido debido a los valores que poseen de forma individual los nanotubos de carbono y el grafeno <sup>[5]</sup>, es decir, estas cargas refuerzan el material aumentando su resistencia a la tracción <sup>[6, 13]</sup>, gracias a la presencia de una región interfacial entre las partículas de carbono y la matriz polimérica. De este modo, los CNT reforzaron más al engage 1 aumentando su rigidez hasta un 88% mientras que para el engage 2 aumentó en un 200% su módulo de Young, es decir, hay mejor interacción con el engage 1.

Tanto los CNT como el TrGO generan que el polímero disminuya el alargamiento a la rotura. Estas partículas reducen la flexibilidad de las cadenas poliméricas actuando como precursoras de estrés lo que reduce la elongación del compuesto <sup>[13]</sup>. Los valores con “>” no alcanzaron al punto de quiebre en el ensayo.

Los valores de la Tabla 3 se obtuvieron de las curvas de esfuerzo versus deformación donde en la Figura 15 se muestra un ejemplo representativo para el caso de las matrices poliméricas engage 1 y engage 2, las curvas se pueden consultar en Anexos C.

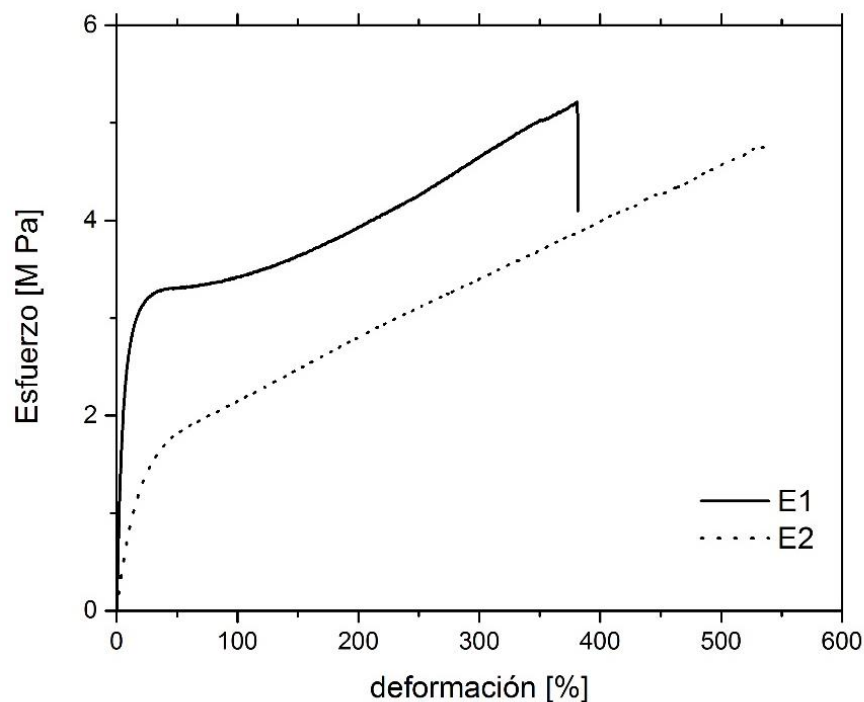


Figura 15. Curvas esfuerzo versus deformación para las matrices engage 1 (E1) y engage 2(E2).

El Módulo de Young es la pendiente de la zona lineal correspondiente al comportamiento elástico del material, mientras que el alargamiento de la rotura es la deformación cuando el material se rompe en el ensayo de tracción.

Los resultados del análisis DSC se presentan en la Tabla 4, donde la temperatura de fusión presentada es la del primer calentamiento en el ensayo, y la cristalinidad se determinó calculando el área bajo la curva que entrega el análisis cuyos valores corresponden a las entalpías de fusión.

Tabla 4. Resultados análisis de Barrido Diferencial Calorimétrico.

Muestra	T de fusión [°C]	T de cristalización [°C]	Cristalinidad [%]
<b>Engage 1</b>	108.3	97.1	23.8
<b>Engage 2</b>	46.6	35.1	22.9
<b>E1 + 6.61%vol. CNT</b>	115.4	114.5	19.6
<b>E1 + 7.65%vol. CNT</b>	115.1	113.2	14.5
<b>E2 + 6.61%vol. CNT</b>	46.7	32.2	16.7
<b>E2 + 7.65%vol. CNT</b>	45.9	30.6	12.6
<b>E1 + 6.61%vol. TrGO</b>	112.6	106.6	23.5
<b>E1 + 7.65%vol. TrGO</b>	111.7	106.5	22.9

De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 4, no hay un efecto considerable en la temperatura de fusión cuando el polímero tiene partículas de carbono. De acuerdo a la ficha técnica de ambos polímeros las temperaturas de fusión son 121 y 50 °C <sup>[38, 39]</sup> para el engage 1 y engage 2 respectivamente, por lo tanto los resultados de pueden considerar aceptables. Por otro lado, la temperatura de cristalización para el caso del engage 1 aumentó tanto con la adición de CNT y TrGO dado que ambas partículas pueden cumplir el rol de centro de nucleación facilitando la formación de cristales <sup>[41, 42]</sup>. Para el caso del engage 2 la temperatura de cristalización disminuye, lo cual se puede deber a que el TrGO aumenta la viscosidad del compuesto afectando el crecimiento de cristales <sup>[42]</sup>.

La temperatura de fusión reportada para el polietileno oscila entre 100 y 125 °C <sup>[43, 44]</sup>, y los resultados obtenidos se presentan dentro de este rango para el caso del engage 1, el cual se puede considerar un polietileno de baja densidad. Adicionalmente este resultado tiene sentido debido a que debe ser menor a la temperatura de fusión de un polietileno de alta densidad <sup>[41]</sup> ya que éste es más cristalino que las matrices en estudio.

En las Figuras 16 y 17 se muestran las imágenes resultantes del análisis SEM para algunos materiales compuestos. En las Figuras 16 a), b) y 17 a), b) se presentan los sensores compuesto por engage 1 y CNT. En el que tiene menor concentración de nanotubos (Figura 16 a), b)) se pueden observar zonas donde no hay relleno y zonas donde si hay, mientras que en el sensor con mayor concentración de nanotubos se puede distinguir una buena dispersión del relleno en la matriz observándose una gran cantidad de nanotubos. Considerando los sensores con la misma concentración de CNT pero en distintas matrices (Figura 16), se puede notar la diferencia de dispersión. En el engage 1 hay mejor interacción entre los nanotubos que en el engage 2 (Figura 16 e), f)). El engage 2 al ser más amorfo tiene mayor zonas donde los nanotubos pueden dispersarse como se discutirá más adelante, y por lo tanto, hay menor contacto entre ellos lo que se puede traducir en una diferencia en la conductividad eléctrica del compuesto. Por otra parte, se puede observar la morfología del material compuesto con engage 1 y TrGO (Figura 16 c), d)), donde se aprecia zonas más rugosas y fracturadas. Al mismo tiempo se puede ver las láminas de grafeno apiladas con una morfología de acordeón y una estructura arrugada típica del TrGO <sup>[24]</sup>.

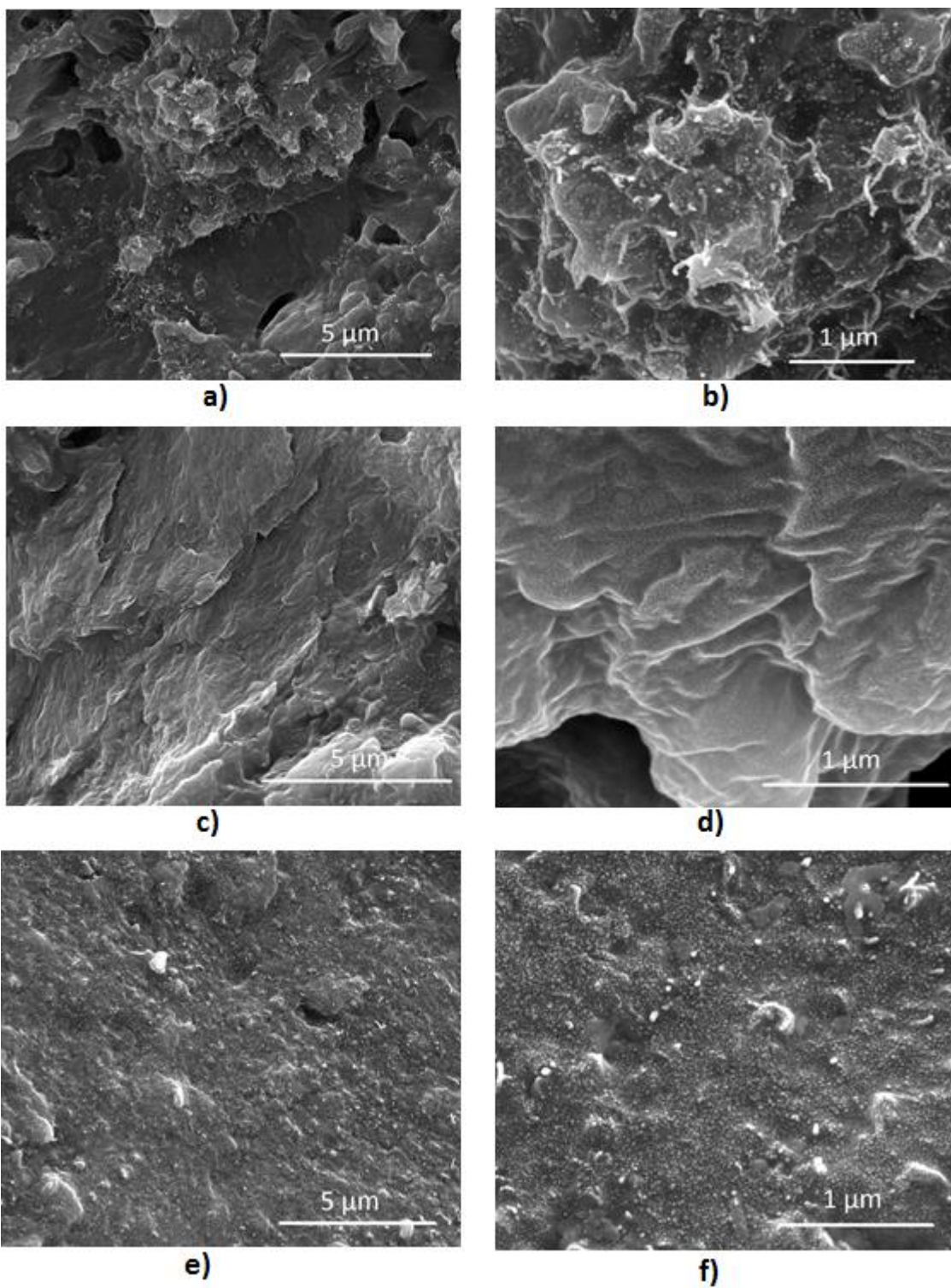
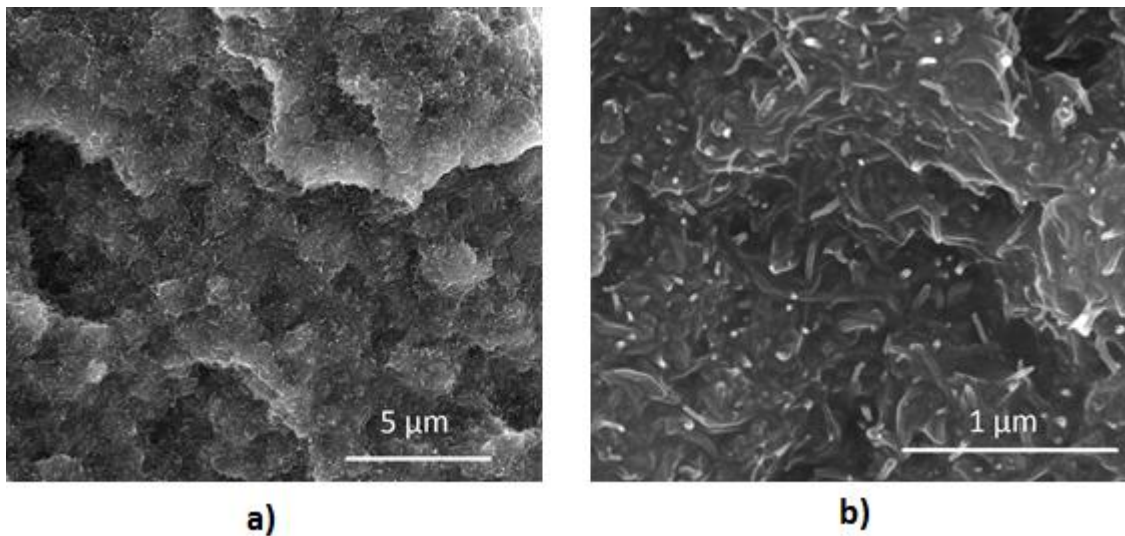


Figura 16. Imágenes SEM representativas de algunos sensores: a, b) Engage 1 + 6.61%vol.CNT; c, d) Engage 1 + 9.0%vol.TrGO; e, f) Engage 2 + 6.61%vol.CNT.



*Figura 17. Imágenes SEM representativas del sensor Engage 1 + 7.65%vol. CNT.*

#### **4.2.2. Propiedades eléctricas**

El gráfico 2 muestra los datos experimentales para las curvas de percolación eléctrica de las distintas matrices usando como relleno CNT o TrGO. Por otra parte la Tabla 5 resume los principales parámetros de la ecuación (1) clásica de percolación. Se analizará el comportamiento eléctrico desde dos perspectivas: discutiendo el efecto de la matriz y el efecto del tipo de partícula adicionada al compuesto.



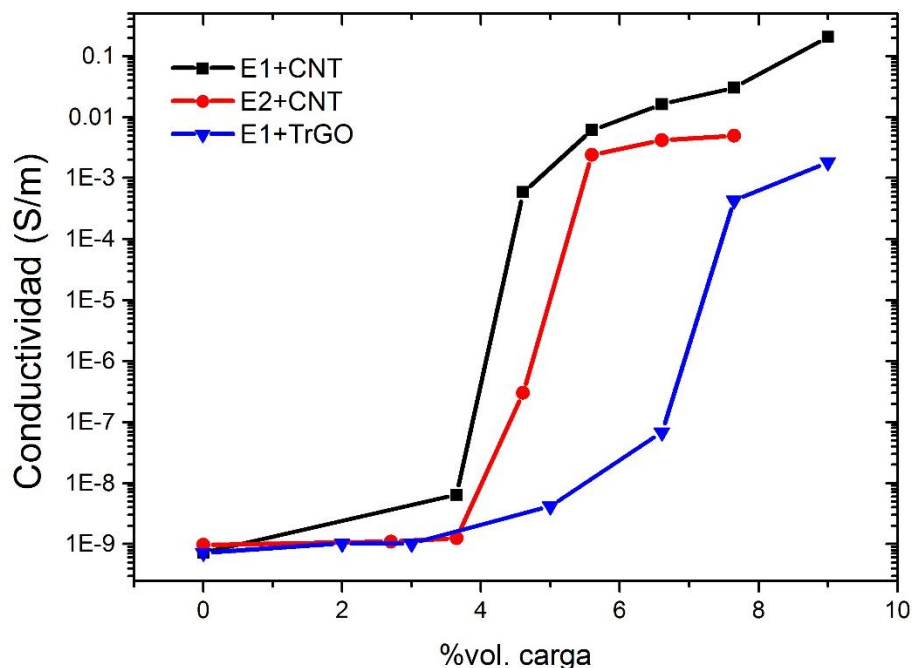


Gráfico 2. Curvas experimentales de percolación eléctrica.

Tabla 5. Parámetros característicos de percolación eléctrica calculados de acuerdo a la ecuación (1).

Compuesto	Punto de percolación [%vol.]	Exponente crítico [-]
Engage 1 + CNT	2.4	5.6
Engage 2 + CNT	4.6	5.4
Engage 1 + TrGO	6.6	4.1

Considerando los compuestos con nanotubos de carbono se puede notar el efecto de la matriz sobre la conductividad eléctrica del material. El compuesto con el engage 1 (línea negra) siempre está sobre el compuesto con engage 2 (línea roja). El engage 1 es más cristalino que el engage 2, es decir, tiene mayor cantidad de zona compacta y rígida causando que los nanotubos tengan mayor posibilidad de contacto y de este modo haya un mejor flujo de electrones disminuyendo el efecto túnel <sup>[45]</sup>, y al mismo tiempo que éstos no puedan dispersarse en la fase rígida y se concentren en mayor medida en la zona amorfa debido al volumen libre disponible <sup>[46]</sup>. Del mismo modo, los nanotubos en el material más amorfo no están tan cercanos entre ellos y por lo tanto generan una menor conductividad eléctrica en el compuesto. El compuesto cargado con partículas de TrGO (línea azul) tiene menor conductividad eléctrica que los dos anteriores debido a que esta carga tiene menor conductividad eléctrica que los nanotubos de carbono y posee menor razón de aspecto que los nanotubos. En términos cualitativos los tres compuestos siguen un comportamiento de ley potencial de acuerdo a la teoría de percolación eléctrica: a partir de cierta cantidad volumétrica de

carga la conductividad eléctrica crece rápidamente varios órdenes de magnitud dando cuenta de la formación de caminos percolados entre las partículas o clusters.

De los datos de la Tabla 5 se puede notar un efecto del tipo de partícula y matriz sobre el umbral de percolación. Los puntos de percolación de los tres materiales compuestos son menores al 10% vol. tal como se ha reportado en estudios de nanocompuestos <sup>[2,3]</sup>. Para los compuestos con nanotubos se determinaron menores puntos de percolación comparado que con TrGO donde las razones por la cual ocurre esto pueden ser la distribución de la carga en el material, la orientación y morfología de las partículas <sup>[19]</sup>. Los nanotubos poseen una forma cilíndrica con una alta razón de aspecto, mientras que el TrGO son paquetes de varias láminas de grafito que dificultan una buena dispersión en la matriz en comparación con los nanotubos y por ende se necesitan mayor cantidad de TrGO para generar conducción de electrones (6.6% vol.). Por otra parte, también hay diferencias en el punto de percolación de acuerdo al polímero que se utilice. Considerando que las partículas solamente pueden dispersarse en la zona amorfa de la matriz ya que hay mayor volumen libre, mientras la matriz sea más amorfa entonces necesita mayor cantidad de carga para poder generar los caminos percolados de conducción <sup>[45]</sup>, esto explica que el punto de percolación para el engage 2 con CNT (4.6% vol.) sea mayor que para el engage 1 (2.4% vol.), ya que el engage 2 es menos cristalino (ver Tabla 4).

De acuerdo a la teoría de percolación, el exponente crítico se puede determinar analíticamente bajo todos los supuestos y definiciones que ésta describe <sup>[19, 21, 22]</sup>. En ello se dice que este depende solamente de la dimensionalidad del material, vale decir, si su comportamiento es de 1-D, 2-D o 3-D. Sin embargo, en estudios de percolación eléctrica hay una variedad de valores <sup>[3]</sup> que se escapan de la teoría tal como lo muestra la Figura 18 para estudio de materiales compuestos con CNT. La mayor parte de los valores del exponente se encuentra entre 1.5 y 4. En los compuestos analizados este exponente es mayor a 5, excepto para el compuesto con TrGO que resultó ser 4.1. Teóricamente el valor debe estar entre 1.1 y 2 <sup>[19]</sup>, pero dada la dispersión de todos los datos reportados a la fecha los resultados que se obtuvieron en este estudio está dentro del rango válido según la Figura 18.

Consúltese en Anexos D la forma en que se determinaron los parámetros de percolación.

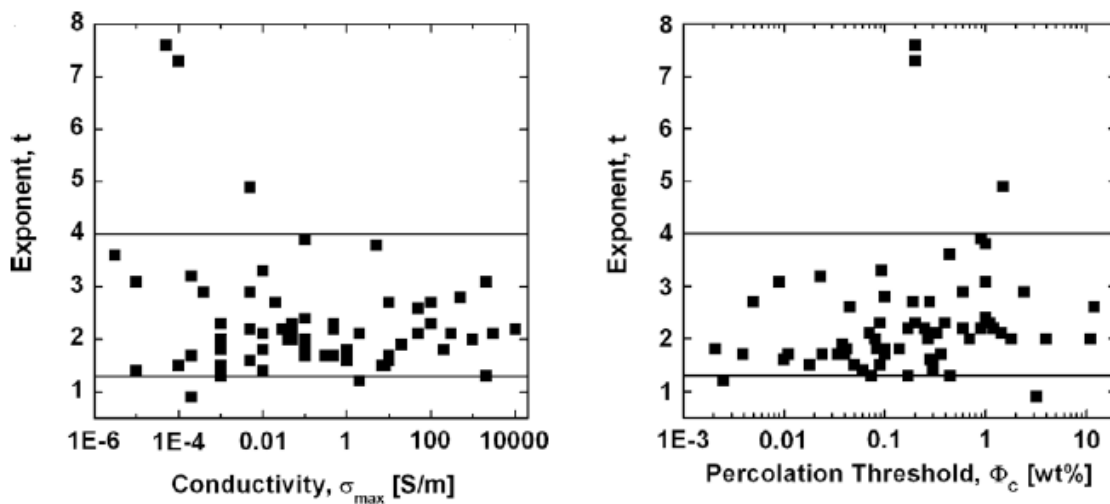


Figura 18. Exponente crítico reportado para compuestos con CNT <sup>[5]</sup>.

Adicionalmente se ha realizado el ajuste a los valores experimentales para el modelo clásico de percolación. Este análisis se presenta en los gráficos 3, 4 y 5.

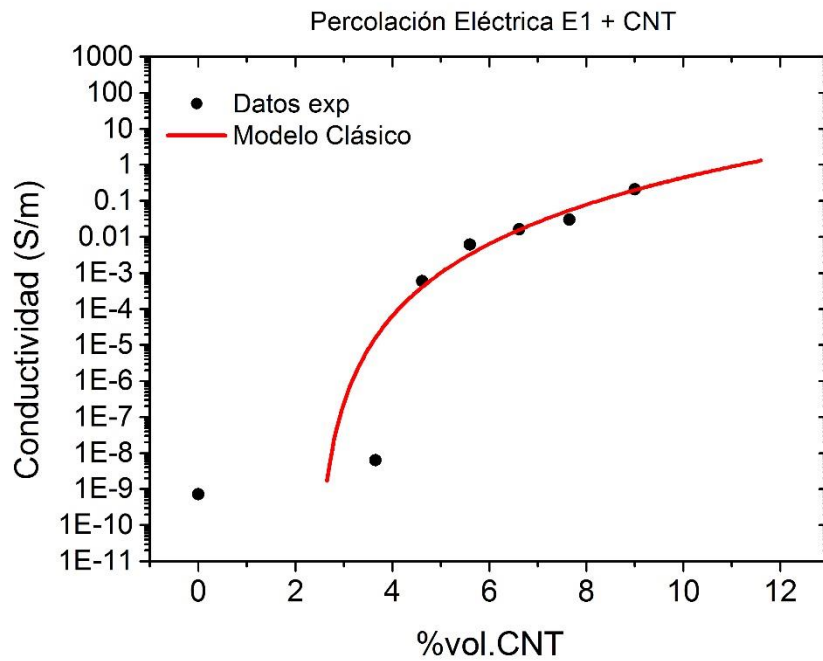


Gráfico 3. Ajuste modelo clásico de percolación para compuesto basado engage 1 y CNT.

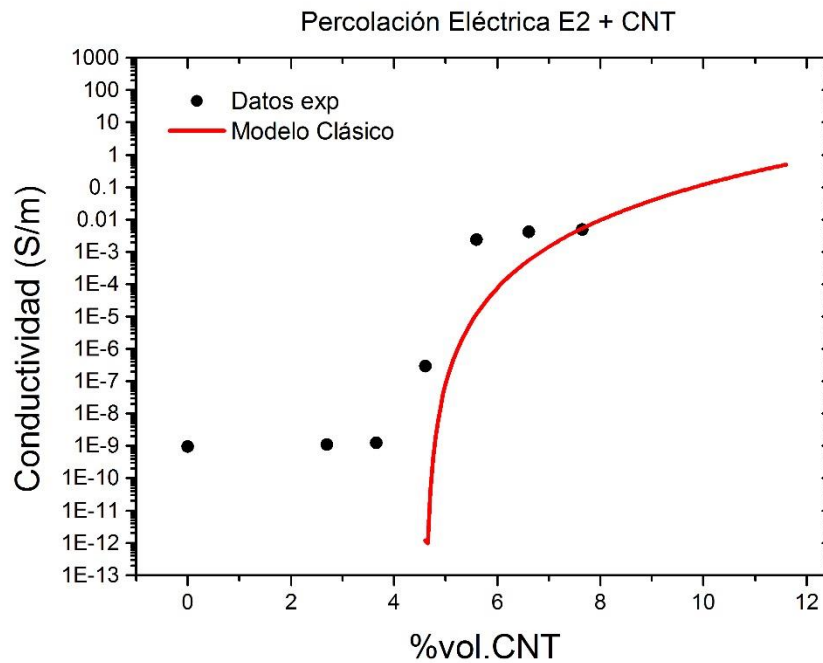


Gráfico 4. Ajuste modelo clásico de percolación para compuesto basado engage 2 y CNT.

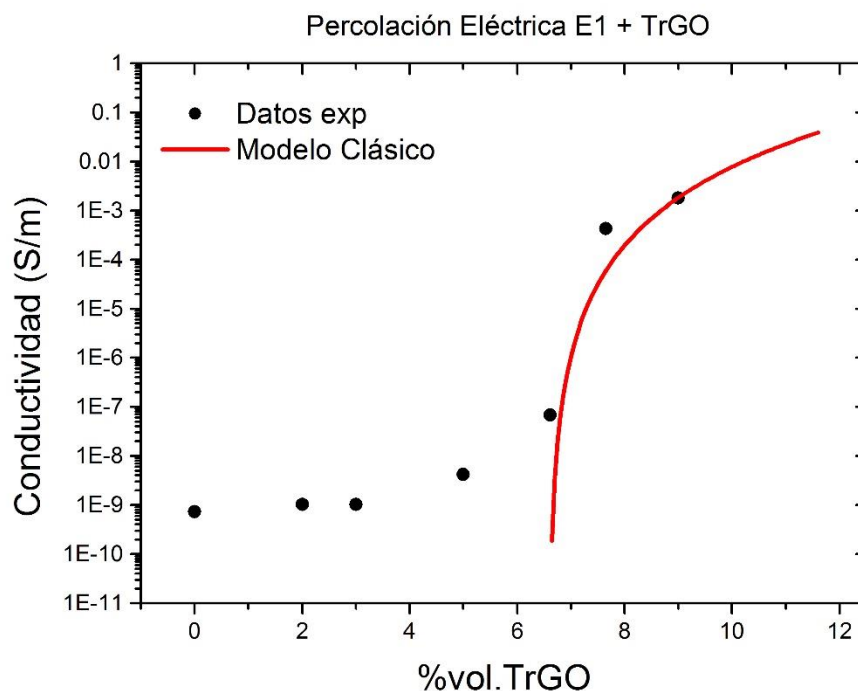


Gráfico 5. Ajuste modelo clásico de percolación para compuesto basado en E1 y TrGO.

Las líneas rojas de los gráficos corresponden al modelo teórico. Se puede notar la buena representación del modelo con los datos de conductividad para cada compuesto, donde es importante señalar que estas curvas muestran el comportamiento posterior al punto de percolación y no representan a todos los datos experimentales ya que solamente se está analizando el comportamiento cuando el sistema se encuentra percolado. También fue utilizado otro modelo para ver el efecto túnel en la conductividad eléctrica de cada compuesto y los resultados de la linealización de éste se presentan en los gráficos 6, 7 y 8. Se puede apreciar que el modelo no representa muy bien a los datos experimentales en términos comparativos con el modelo clásico, por lo que podría mencionarse que no representa tan bien el cambio de conductividad tal como lo hace el modelo clásico. Si hubiese un efecto túnel considerable los datos a bajas concentraciones estarían cerca de la línea continua.

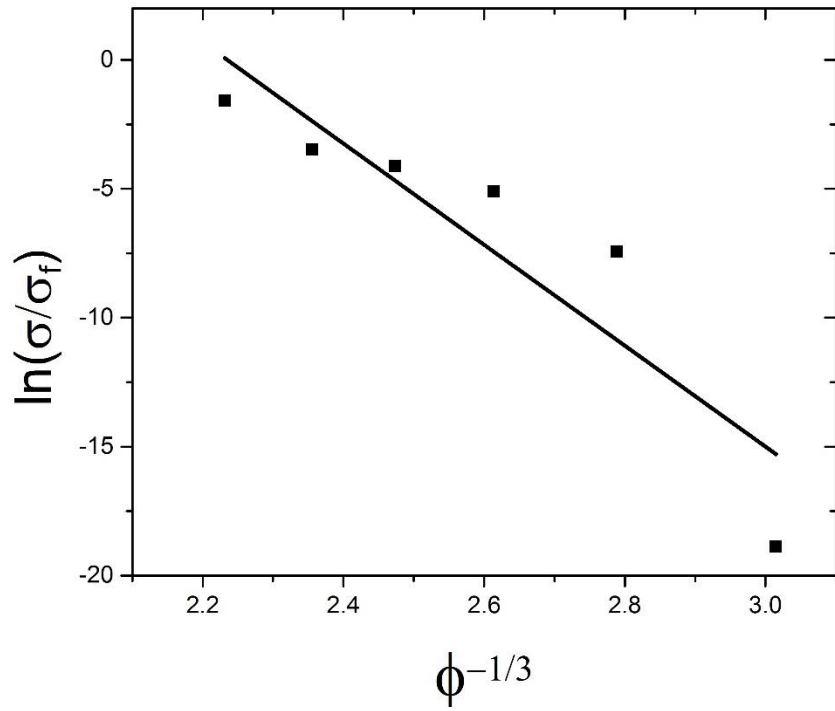


Gráfico 6. Linealización modelo túnel para sensor basado en engage 1 y CNT, donde  $\phi$  es la concentración volumétrica del relleno (%vol.).

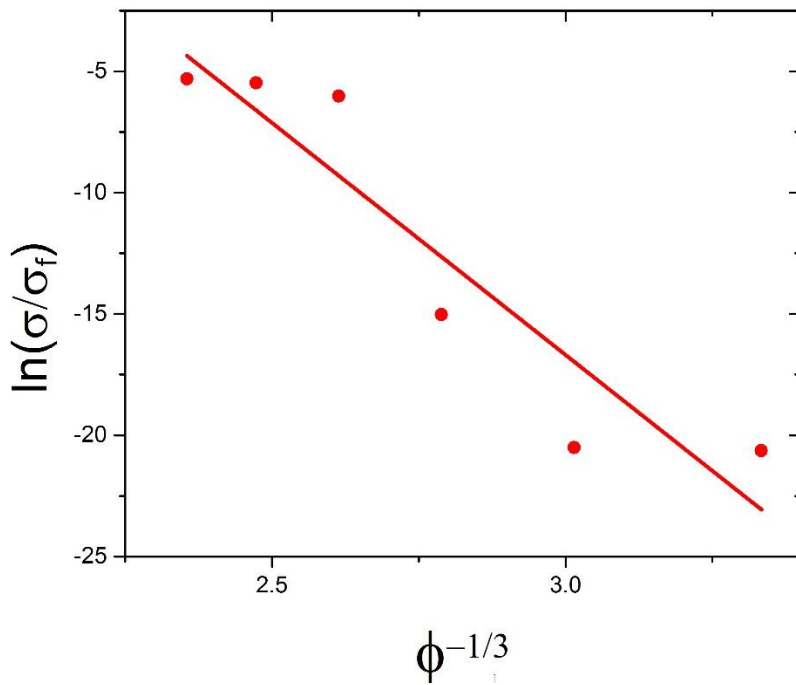


Gráfico 7. Linealización modelo túnel para sensor basado en engage 2 y CNT, donde  $\phi$  es la concentración volumétrica del relleno (%vol.).

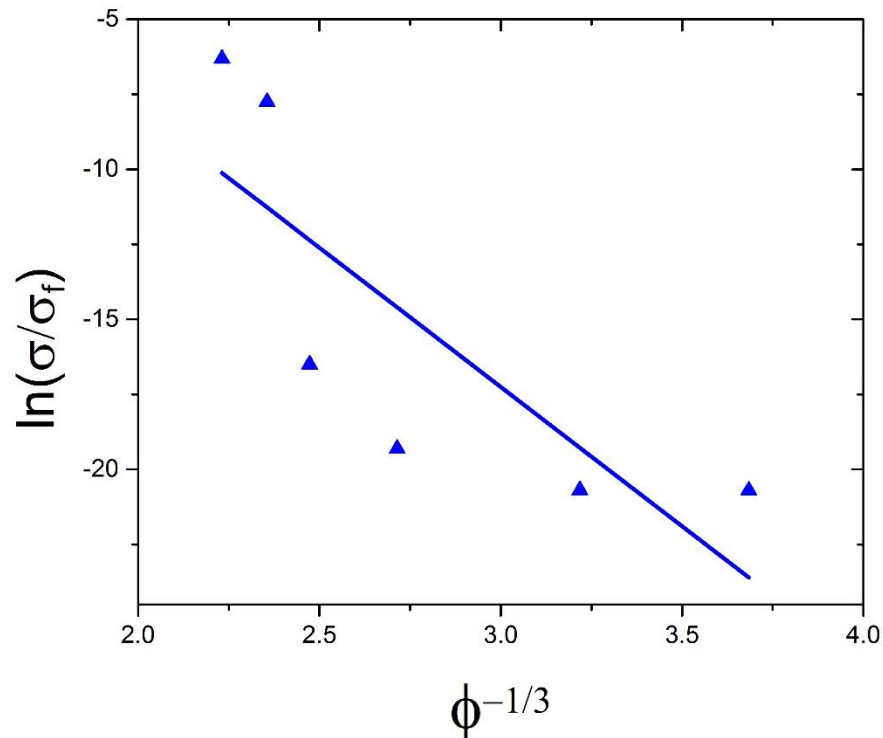


Gráfico 8. Linealización modelo túnel para sensor basado en engage 1 y TrGO, donde  $\phi$  es la concentración volumétrica del relleno (%vol.).

### 4.3. Dinámica sensor piezoeléctrico

Los siguientes gráficos presentan los resultados de la dinámica de los seis sensores desarrollados en base al engage 1 y 2 con CNT y TrGO. Estos resultados muestran el cambio de la resistencia eléctrica cuando se realiza una deformación por tracción realizada al sensor.

Efectivamente hay cambios en las propiedades eléctricas para todos los sensores estudiados: la resistencia eléctrica del material aumenta cuando es deformado por tracción, dicho de otro modo, la conductividad eléctrica disminuye debido a la separación de las partículas conductoras provocando la destrucción de los caminos percolados y aumentando la resistencia por efecto túnel [13, 14, 15, 17, 18, 19, 33, 34, 35, 47, 48, 49]. Este aumento de la resistencia eléctrica también puede atribuirse a la deformación que le ocurre a la partícula (CNT o TrGO), sin embargo, por la alta rigidez de estas cargas en comparación con la matriz polimérica este motivo se considera despreciable [48].

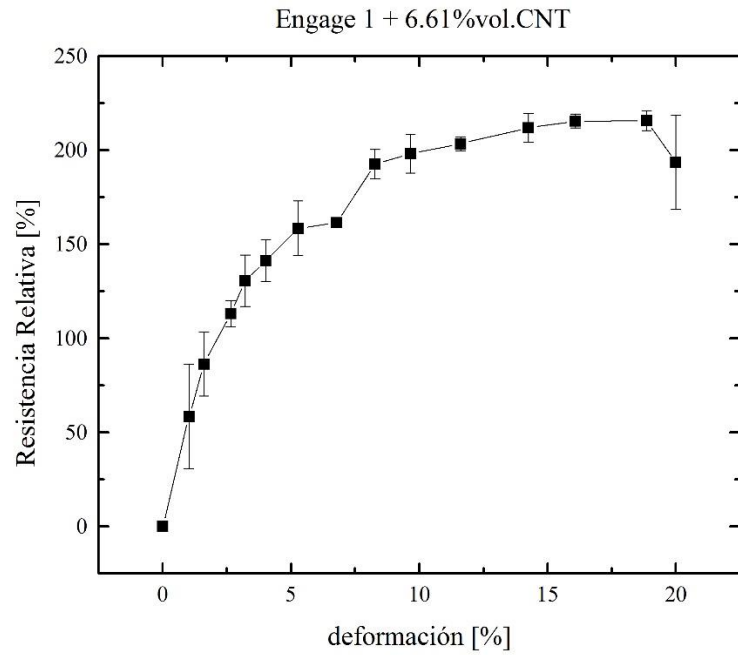


Gráfico 9. Dinámica piezoresistividad sensor engage 1 + 6.61%vol. CNT.

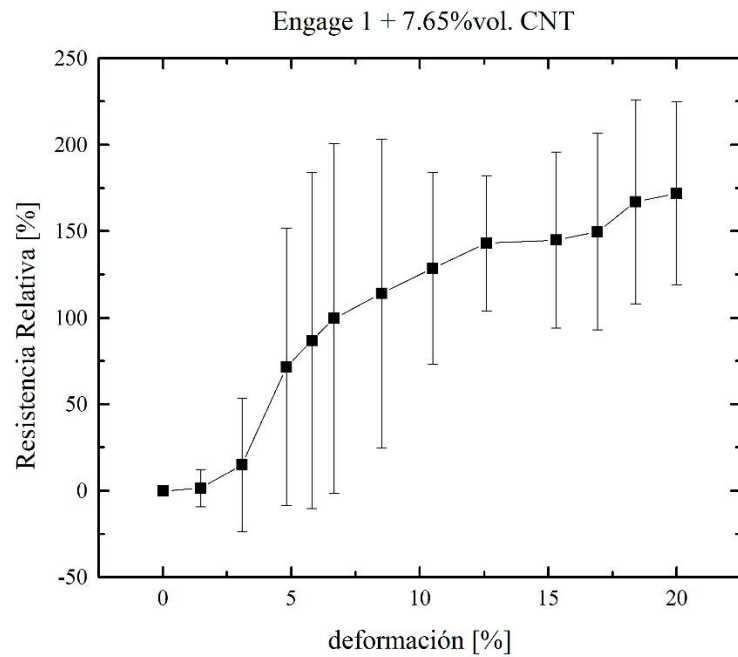


Gráfico 10. Dinámica piezoresistividad sensor engage 1 + 7.65%vol. CNT.

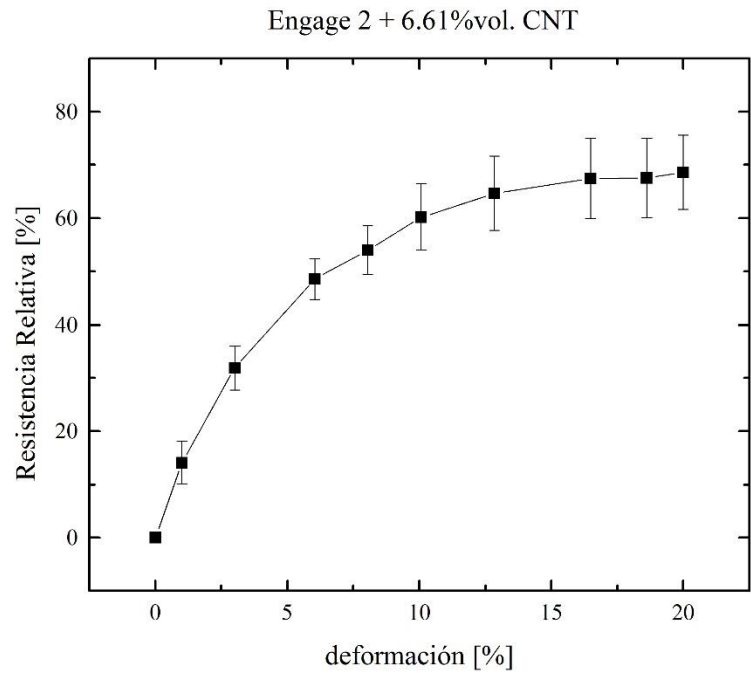


Gráfico 11. Dinámica piezoresistividad sensor engage 2 + 6.61%vol. CNT.

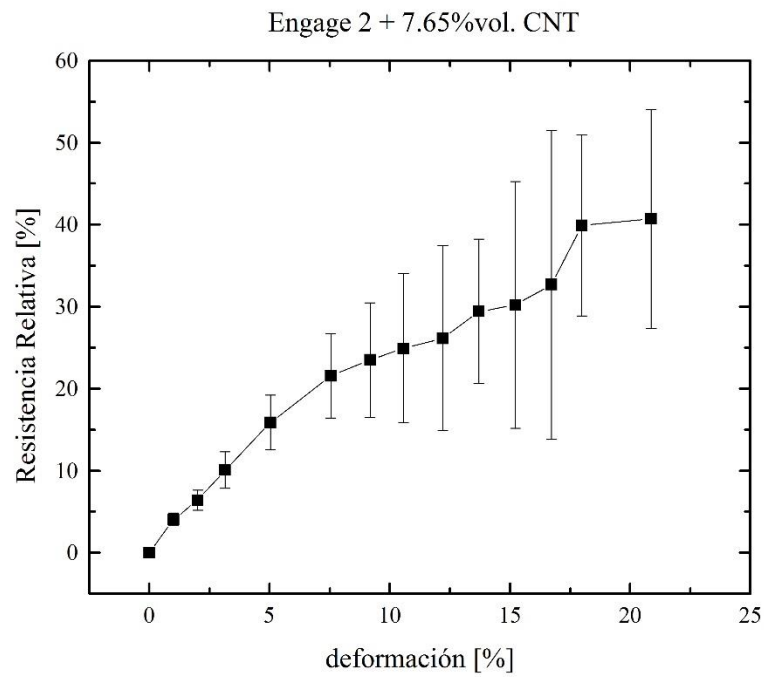


Gráfico 12. Dinámica piezoresistividad sensor engage 2 + 7.65%vol. CNT.



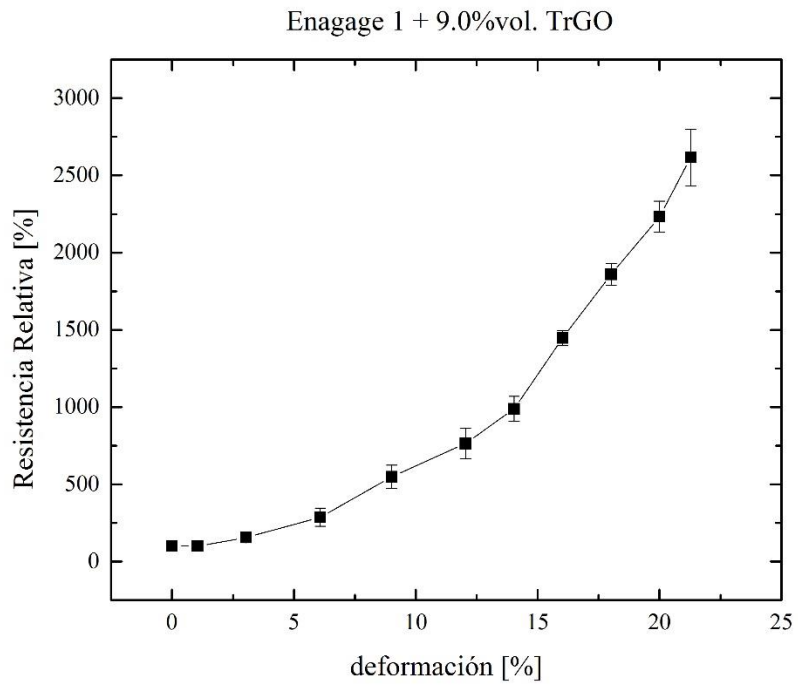


Gráfico 13. Dinámica piezoresistividad sensor engage 1 + 9.00%vol. TrGO.

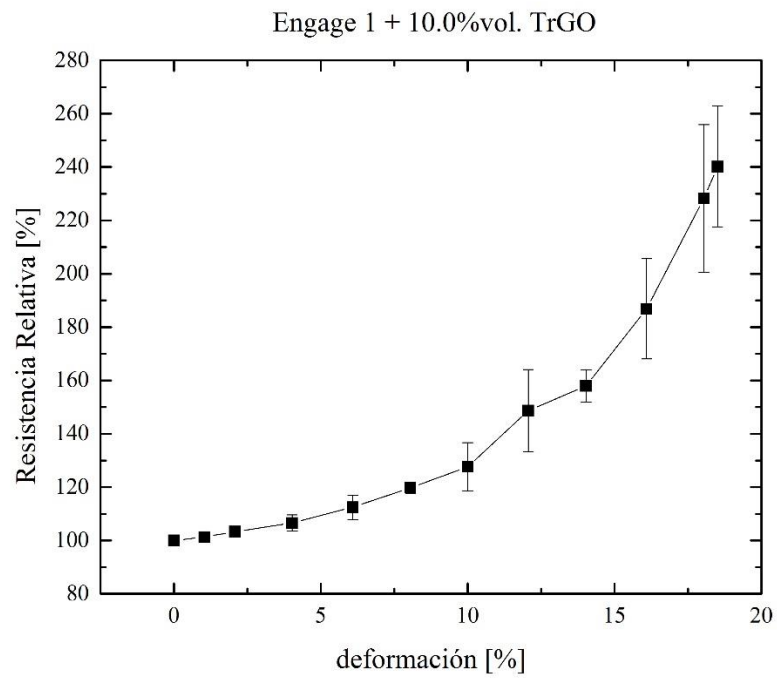


Gráfico 14. Dinámica piezoresistividad sensor engage 1 + 10.0%vol. TrGO.

En la dinámica presentada para los seis sensores se nota el efecto de la concentración de la carga, el efecto de la matriz y del tipo de partícula utilizada.

Un sensor es más sensible cuando posee una menor concentración de carga en el material y cercana al punto de percolación ya que las partículas tienen mayor espacio para moverse y de este modo perder contacto entre ellas para destruir la red percolada [15, 34, 35]. En este caso los sensores engage 1 con CNT al 6.61% y 6.75% vol. cambian hasta un 210 y 180% sus resistencia respectivamente, mientras que en el engage 2 cambian hasta un 70 y 40%. La misma tendencia presentan los sensores con TrGO, donde el cambio de resistencia es mayor cuando hay menor carga (hasta un 2500 y 250% para 9.0 y 10.0% vol. de TrGO respectivamente). En el rango de deformación analizado para sensores con CNT se han reportado una variedad de cambios en la resistencia de hasta un 110% [35], 130% [13], 150% [19] y 220% [34]. Estos resultados son estudios con otras matrices y distintas concentraciones de CNT lo que da cuenta del efecto de la concentración y el polímero sobre la sensibilidad del sensor piezoeléctrico. Sensores usando como relleno TrGO no se reportan por lo que no hay referencias para poder comparar la sensibilidad de estos sensores, no obstante se discute más adelante el efecto de la partícula, donde se puede señalar a priori la gran sensibilidad del sensor con 9.0% vol. de TrGO donde se alcanza una resistencia relativa de hasta un 2500%.

La matriz polimérica también afecta a la sensibilidad del sensor. Los sensores con 6.61% vol. de CNT en el engage 1 y 2 alcanzan una resistencia eléctrica relativa de 200 y 70% respectivamente, y cargado con 7.65% vol. en las mismas matrices llegan a un cambio de 150 y 40% respectivamente. Con esto se deduce que los sensores con CNT son más sensible con el engage 1 lo que se puede explicar mediante la interacción que hay entre la partícula y la matriz. El engage 1 al ser más cristalino que el engage 2 presenta mayor cantidad de zona que se puede considerar compacta y con menor volumen libre. Por lo tanto, el engage 2 al tener mayor zona amorfa donde los nanotubos se pueden dispersar la concentración efectiva de relleno es mayor y esto hace que el sensor sea menos sensible dado que está más lejos del punto de percolación.

Comparando los sensores con distintos tipos de partículas es evidente que los sensores cargados con CNT son menos sensibles que los sensores con TrGO. Los sensores con 9.0 y 10.0% vol. de TrGO superan a los cuatro sensores con CNT alcanzando una resistencia relativa de 2500 y 240% respectivamente al 20% de deformación. Sensores con TrGO no han sido reportado y con los resultados obtenidos se puede señalar que al menos el sensor con 9.0% vol. es bastante sensible. Un comportamiento similar se ha encontrado para sensores que usan como relleno grafito [4] y sensores basados en una lámina de grafeno soportados en otro material [16, 49], donde se alcanzan resistencias relativas de 1000% al 10% de deformación, resultado semejante al obtenido en el gráfico 13. En términos comparativos el TrGO sintetizado posee láminas de grafeno apiladas las cuales forman paquetes, ofreciendo una menor área de contacto por unidad de volumen que los CNT. Considerando lo anterior y sabiendo que la superficie de contacto entre las partículas afecta a la interacción entre ellas, esto explicaría que los sensores con TrGO son más sensibles que los cargados con CNT ya que es más fácil que las partículas de TrGO pierden contacto entre ellas y de este modo aumente exponencialmente la resistencia eléctrica del sensor.

En términos cualitativos hay una diferencia notoria en el comportamiento de la curva dinámica de deformación entre los sensores con CNT y TrGO. Para los sensores con CNT la resistencia aumenta rápidamente al inicio, de forma lineal para pequeñas deformaciones, y llega un momento es que la curva tiende a estabilizarse (gráficos 9 – 12). En cambio, para los sensores con TrGO el cambio de resistencia para pequeñas deformaciones aumenta suavemente y llega un punto en que comienza a crecer exponencialmente (gráficos 13 y 14). La razón por la cual ocurre esto se puede

deber a la morfología de la partícula, la disposición espacial con que éstas se mueven en la matriz del polímero, y principalmente la interacción matriz y carga <sup>[14]</sup>. Mientras mayor sea la interacción entre el polímero y la carga el cambio de conductividad eléctrica cuando el compuesto sea deformado es más notorio ya que las partículas se van a desplazar en conjunto con la matriz provocando que las partículas mientras menor área de contacto posean se separen con mayor facilidad.

Siguiendo con el análisis de la forma de la curva dinámica de los sensores y conociendo que la principal causa del aumento de resistencia es por la separación de las partículas, este comportamiento se puede explicar como sigue:

*Sensores con CNT:* la primera etapa de crecimiento de forma drástica es porque los nanotubos se desordenan y pierden contacto entre ellos. Posteriormente llega un punto en que los nanotubos se ordenan, posiblemente se alinean, generando un cluster o red percolada que no se destruye más y por lo tanto se estabiliza la resistencia o conductividad eléctrica del sensor.

*Sensores con TrGO:* la primera etapa de crecimiento es suave porque hay una mayor resistencia al movimiento por parte de los paquetes de lámina de grafeno en la matriz, por lo tanto estas partículas van perdiendo efectivamente contacto pero más lento que los nanotubos. Luego se llega a una deformación tal que se destruyen los caminos percolados drásticamente debido a la poca área de contacto que ofrece el TrGO.

Se presenta en el gráfico 15 el resumen del análisis discutido anteriormente notando los efectos de la matriz, la carga y el tipo de partícula sobre la sensibilidad del sensor.

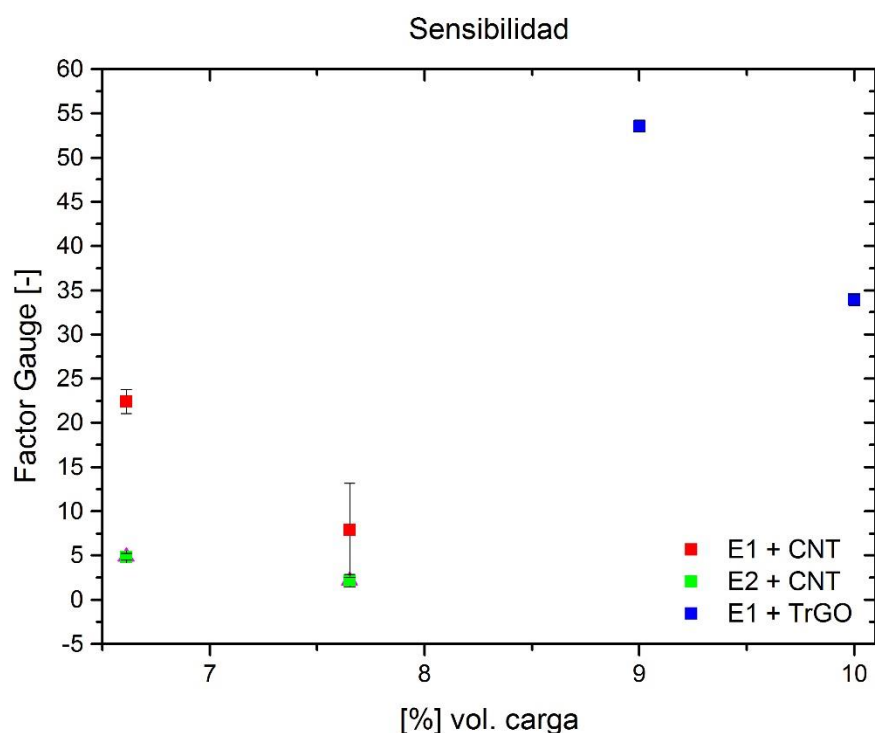


Gráfico 15. Factor Gauge para los sensores desarrollados.

Los factores de sensibilidad mostrados en el gráfico 15 corresponden a los promedios de las curvas que se midieron a los distintos sensores (ver Anexos E). El valor de este factor oscila entre 7 y 12 para los sensores piezoeléctricos reportados <sup>[14]</sup>, en este rango están los sensores engage 1 con 7.65% vol. CNT y los dos sensores con engage 2 y CNT. Los otros sensores son bastantes sensibles pues se obtuvieron factores de 22.4, 53.5 y 33.9 para el engage 1 y 6.61% vol. CNT, 9.0% y 10% vol. TrGO respectivamente.

En base a lo discutido en los resultados respecto a la dinámica de los sensores, es evidente que existe un efecto sobre la sensibilidad y comportamiento del sensor por parte de la matriz polimérica, la concentración de carga y el tipo de partícula, en efecto, se puede señalar que mientras menor sea la concentración de carga en el sensor mayor es la sensibilidad, que entre las matrices utilizadas el engage 1 genera un sensor con mayor sensibilidad, y finalmente que un sensor que usa como relleno TrGO es más sensible que cuando se usan CNT como material de relleno.

Complementando los resultados de la dinámica de los sensores piezoeléctricos se muestran en los gráficos 16 y 17 el ajuste realizado a los datos experimentales con el modelo explicado en la sección 1.5.1. En ellos se puede notar la buena representación del modelo para un material compuesto que es deformado, además de ver efectivamente cómo cambia la resistencia en base al porcentaje de deformación realizada.

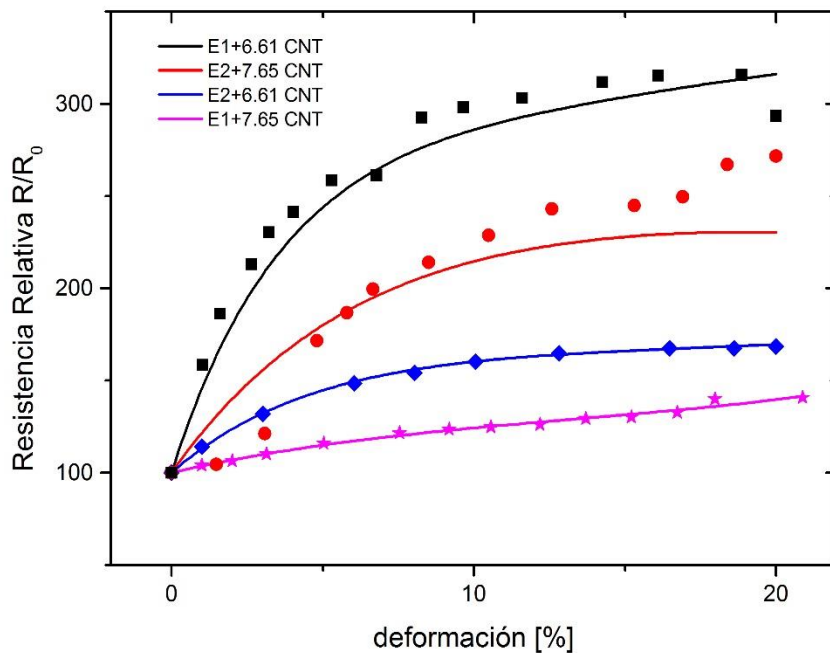


Gráfico 16. Ajuste modelo piezoeléctrico sensores cargados con CNT.

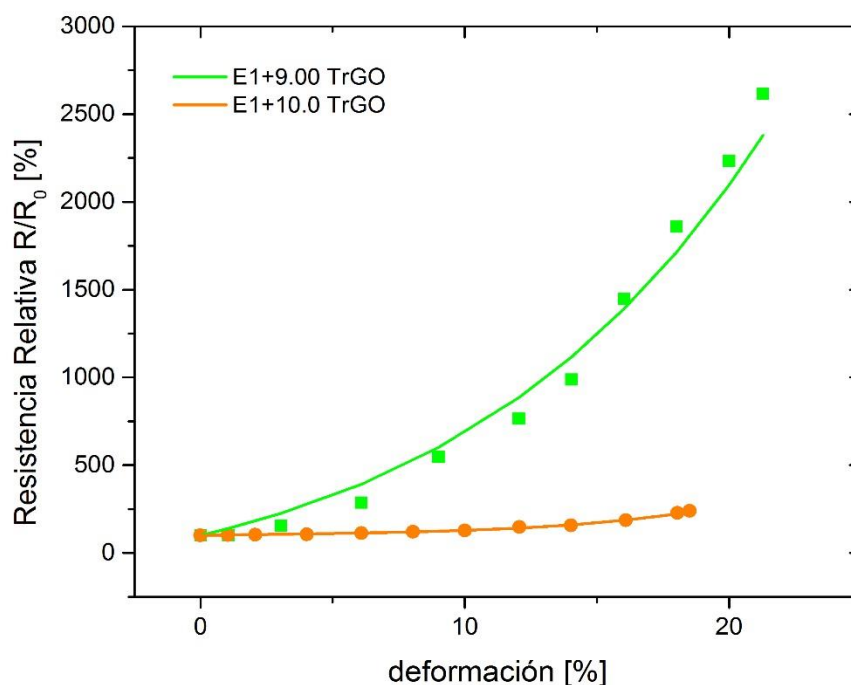


Gráfico 17. Ajuste modelo piezoeléctrico sensores cargados con TrGO.

Con este ajuste se obtiene un parámetro que está relacionado con el cambio de la distancia túnel entre las partículas conductoras del compuesto lo que se muestra en la Tabla 6 y gráfico 18.

Tabla 6. Constantes del cambio de la distancia túnel

Sensor	Constante C
<b>Engage 1 + 6.61%vol. CNT</b>	64.14
<b>Engage 1 + 7.65%vol. CNT</b>	30.12
<b>Engage 2 + 6.61%vol. CNT</b>	23.28
<b>Engage 2 + 7.65%vol. CNT</b>	14.31
<b>Engage 1 + 9.00%vol. TrGO</b>	29.93
<b>Engage 1 + 10.0%vol. TrGO</b>	12.39

Mientras mayor sea el valor de la constante C mayor es la sensibilidad del sensor al menos si se compara la zona lineal de la dinámica del sensor. Este parámetro de acuerdo a las ecuaciones mostradas en la sección 1.5.1 está directamente relacionado con la distancia entre las nanopartículas y con la tasa de cambio de esta separación producto de la deformación del material compuesto.

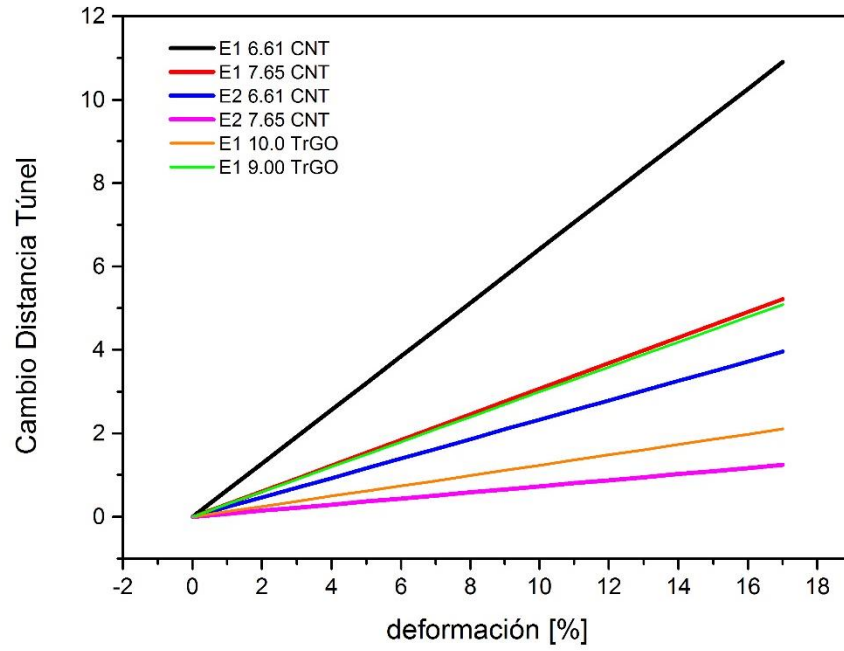


Gráfico 18. Cambio en la distancia túnel.

Estos resultados del gráfico 18 son consistentes en la zona lineal de la deformación respecto a la sensibilidad del sensor; esta zona corresponde aproximadamente menor al 2% de deformación (ver Anexos E).

## 5. CONCLUSIONES

Se han logrado desarrollar seis sensores piezoeléctricos mediante mezclado en fundido basado en matrices termoplásticas elastoméricas y usando como relleno CNT y TrGO.

Se logró caracterizar el TrGO sintetizado mediante DRX corroborando una adecuada exfoliación de las láminas de grafeno. Del mismo modo se caracterizaron las matrices y los sensores donde se observa el efecto de la carga en las propiedades mecánicas y algunos parámetros físicos:

- La adición de carga aumenta la rigidez del compuesto entre un 15 y 326%, y al mismo tiempo disminuye el alargamiento a la rotura.
- No hay un efecto considerable en la temperatura de fusión del compuesto, mientras que la adición de carga en el engage 1 aumentó la temperatura de cristalización por lo que las partículas cumplen el rol de centros de nucleación. Para ambas matrices la cristalinidad disminuyó con la adición de CNT y TrGO.

La incorporación tanto de CNT como de TrGO aumenta la conductividad eléctrica de la matriz polimérica hasta 10 órdenes de magnitud. Esto corrobora el comportamiento de la ley potencial de percolación eléctrica. Los compuestos con CNT tienen un menor punto de percolación que el fabricado con TrGO debido a la distribución, la orientación y morfología de la partícula.

Efectivamente hay cambios en la conductividad eléctrica de los sensores cuando son deformados debido principalmente a la separación de las partículas lo que destruye las redes percoladas. En esta dinámica se observó el efecto de la matriz, de la carga y del tipo de partícula sobre la sensibilidad de los sensores. La sensibilidad del sensor es mayor cuando hay menor concentración de carga debido a la posibilidad de menor contacto entre las partículas. Los sensores con TrGO son más sensibles dada la baja razón de aspecto en relación a los CNT lo que disminuye el área de contacto entre las partículas y la región interfacial. Finalmente la matriz más amorfa (engage 2), es menos sensible ya que tiene mayor zona donde los rellenos se pueden dispersar, esto hace que la concentración efectiva de relleno sea mayor y por lo tanto se aleje del punto de percolación.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kumar, A., Depan, D., Tomer, N., Singh, R. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization – Trends and future perspectives. *Progress in Polymer Science* 34 (2009). Review, 479 – 515p.
- [2] Roy, N., Sengupta, R., Bhowmick, A. Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites. *Progress in Polymer Science* 37 (2012). Review, 781 – 819p.
- [3] Bauhofer, W., Kovacs, J. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology* 69 (2009). 1486 – 1498p.
- [4] Sadasivuni, K., Ponnamma, D., Thomas, S., Grohens, Y. Evolution from graphite to graphene elastomer composites. *Progress in Polymer Science* (2014). 749 – 780p.
- [5] Kuilla, T., Bhadra, S., Yao, D., Kim, N., Bose, S., Hee Lee, J. Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science* 35 (2010). Review, 1350 – 1375p.
- [6] Hu, K., Kulkarni, D., Choi, I., Tsukruk, V. Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. *Progress in Polymer Science* (2014). 39p.
- [7] Ma, P., Siddiqui, N., Marom, G., Kim, J. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites* (2010). 1345 – 1367p.
- [8] Yamada, T., Hayamizu, Y., Yamamoto, Y., Yomogida, Y., Izadi-Najafabadi, A., Futaba, D., Hata, K. A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection. *Nature Nanotechnology* (2011). 296 – 301p.
- [9] Lu, N., Lu, C., Yang, S., Rogers, J. Highly sensitive skin-mountable strain gauges based entirely on elastomers. *Advanced Functional Materials* (2012). 4044 – 4050p.
- [10] Cohen, D., Mitra, D., Peterson, K., Maharbiz, M. A highly elastic, capacitive strain gauge based on percolating nanotube networks. *Nanoletters* (2012). 1821 – 1825p.
- [11] Li, X., Zhang, R., Yu, W., Wang, K., Wei, J., Wu, D., Cao, A., Li, Z., Cheng, Y., Zheng, Q., Ruoff, R., Zhu, H. Stretchable and highly sensitive graphene-on-polymer strain sensors. *Nature* (2012).
- [12] Hanly, E., J. & Talamini, M. A. Robotic abdominal surgery. *Am. J. Surg.* 188, 19S-26S (2004).
- [13] Zhang, R., Deng, H., Valenca, R., Jin, J., Fu, Q., Bilotti, Peijs, T. Strain sensing behavior of elastomeric composite films containing carbon nanotubes under cyclic loading. *Composites Science and Technology* 74 (2013). 1 – 5p.



- [14] Ji, M., Deng, H., Yan, D., Li, X., Duan, L. Fu, Q. Selective localization of multi-walled carbon nanotubes in thermoplastic elastomer blend: An effective method for tunable resistivity-strain sensing behavior. *Composites Science and Technology* 92 (2014). 16 – 26p.
- [15] Costa, P., Silvia, C., Viana, J.C., Lanceros, S. Extruded thermoplastic elastomer styrene-butadiene-styrene/carbon nanotubes composites for strain sensor applications. *Composites: Part B* 57 (2014). 242 – 249p.
- [16] Costa, P., Silva, J., Ansón-Casaos, A., Martinez, M.T., Abad, M.J., Viana, J.C., Lanceros-Mendez, S. Effect of carbon nanotube type and functionalization on the electrical, thermal, mechanical and electromechanical properties of carbon nanotube/styrene-butadiene-styrene composites for large strain sensor applications. *Composites: Part B* 61 (2014). 136 – 146p.
- [17] Kishor, S., Castro, M., Saiter, A., Delbreilh, L., Francois, J., Thomas, S., Grohens, Y. Development of poly(isobutylene-co-isoprene)/reduced graphene oxide nanocomposites for barrier, dielectric and sensing applications. *Materials Letters* 96 (2013). 109 – 112p.
- [18] Slobodian, P., Riha, P., Saha, P. A highly-deformable composite composed of an entangled network of electrically-conductive carbon-nanotubes embedded in elastic polyurethane. *Carbon* 50 (2012). 3446 – 3453p.
- [19] Kong, J. Jang, N., Kim, S., Kim, J. Simple and rapid micropatterning of conductive carbon composites and its application to elastic strain sensors. *Carbon* (2014). 199 – 207p.
- [20] Theravalappil, R., Svoboda, P., Vilckakova, J., Poongavalappil, S., Slobodian, P., Svobodova, D. A comparative study on the electrical, thermal and mechanical properties of ethylene-octene copolymer based composites with carbon fillers. *Material and Design* 60 (2014). 458 – 467p.
- [21] Kirkpatrick, S. Percolation and Conduction. *Reviews of Modern Physics* (1973). 574 – 588p.
- [22] Berkowitz, B., Ewing, R. Percolation Theory and Network modeling applications in soil physics. *Surveys in Geophysics* 19 (1998). 23 – 72p.
- [23] Concha, A., Quijada, R., Soto, R., Rica, S., Pilleux, M. Percolación eléctrica en matrices 2-D y 3-D de materiales compuestos aislantes con una fase conductora. *Simposio Materia* (2002). 747 – 752p.
- [24] Garzón, C., Palza, H. Electrical behavior of polypropylene composites melt mixed with carbon-based particles: Effect of the kind of particle and annealing process. *Composites Science and Technology* (2014). 117 – 123p.
- [25] Du, J., Cheng, H-M. The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer Composites. *Macromolecular Chemistry and Physics* (2013). 1060 – 1077p.

- [26] Linares, A., Canalda, J. C., Cagliaio, M. E., García-Gutiérrez, M. C., Nogales, A., Martín-Gullón, I., Vera, J., Esquerra, T. A. Broad – Band Electrical Conductivity of High Density Polyethylene Nanocomposites with Carbon Nanoadditives: Multiwall Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers. *Macromolecules* (2008). 7090 – 7097p.
- [27] Panwar, V., Sachved, V. K., Mehra, R. M. Insulator conductor transition in low-density polyethylene-graphite composites. *European Polymer Journal* (2007). 573 – 585p.
- [28] Hu, N., Karube, Y., Arai, M., Watanabe, T., Yan, C., Li, Y., Liu, Y., Fukunaga, H. Investigation on sensitivity of a polymer/carbon nanotube composite strain sensor. *Carbon* 48 (2010). 680 – 687p.
- [29] Nan, C.-W., Shen, Y., Jing, M. Physical Properties of Composites Near Percolation. *Annual Review of Materials Research* (2010). 131 – 152p.
- [30] Zhang, X., Pan, Y., Zheng, Q., Yi, X. Time Dependence of Piezoresistance for the Conductor-Filled Polymer Composites. *Journal of Polymer Science* (2000). 2739 – 2749p.
- [31] Chen, L., Chen, G., Lu, L. Piezoresistive Behavior Study on Finger-Sensing Silicone Rubber/Graphite Nanosheet Nanocomposites. *Advanced Functional Materials* (2007). 898 – 904p.
- [32] Lu, J., Weng, W., Chen, X., Wu, D., Wu, C., Chen, G. Piezoresistive Materials from Directed Shear-Induced Assembly of Graphite Nanosheets in Polyethylene. *Advanced Functional Materials* (2005). 1358 – 1363p.
- [33] Arduino. [en línea] <[www.arduino.cc](http://www.arduino.cc)> [Consulta(s): 26, 27 de mayo de 2014, 5-8, 28 de junio de 2014].
- [34] Georgousis, G., Pandis, C., Kalamiotis, A., Geogiopoulos, P., Kyritsis, A., Kontou, E., Pissis, P., Micusik, M., Czanikova, K., Kulicek, J., Omastova, M. Strain sensing in polymer/carbon nanotube composites by electrical resistance measurement. *Composites: Part B* (2014). 162 – 169p.
- [35] Pham, G., Park, Y., Liang, Z., Zhang, C., Wang, B. Processing and modeling of conductive thermoplastic/carbon nanotube films for strain sensing. *Composites: Part B* 39 (2008). 209 – 216p.
- [36] Simmons JG. *Journal of Applied Physics* (1963). 1793 – 803p.
- [37] Bensason, S., Minick, J., Moet, A., Chum, S., Hiltner, A., Baer, E. Classification of Homogeneous Ethylene-Octene Copolymers Based on Comonomer Content. *Polymer Physics* 34 (1996). 1301 – 1315p.
- [38] ENTEC. Engage HM7289, The Dow Chemical Company – Polyolefin Elastomer (2014).
- [39] ENTEC. Engage HM7387, The Dow Chemical Company – Polyolefin Elastomer (2014).
- [40] Bayer MaterialScience. Multi-wall Carbon Nanotubes. Preliminary Data Sheet for Product Development. Bayer (2006).

- [41] Kim, J., Seo, Y., Seo, Y., Hong, S. Non-isothermal Crystallization Behaviors of HDPE/MWCNT Nanocomposites. *American Institute of Physics* (2011). 761 – 766p.
- [42] Akhlaghi, S., Sharif, A., Kalae, M., Elahi, A., Pirzadeh, M., Mazinani, S., Afshari, M. Effect of stabilizer on the mechanical, morphological and thermal properties of compatibilized high density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer/organoclay nanocomposites. *Materials and Design* (2012). 273 – 283p.
- [43] Xu, X., Xu, J., Chen, L., Liu, R., Feng, L. Nonisothermal Crystallization Kinetics of Ethylene-Butene Copolymer/Low-Density Polyethylene Blends. *Journal of Applied Polymer Science* (2000). 123 – 129p.
- [44] McNally, T., Pötschke, P., Halley, P., Murphy, M., Martin, D., Bell, S., Brennan, G., Bein, D., Lemoine, P., Quinn, J. P. Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer* (2005). 8222 – 8232p.
- [45] Li, Y., Xu, M., Feng, J., Cao, X., Yu, Y., Dang, Z. Effect of the Matrix Crystallinity on the Percolation Threshold and Dielectric Behavior in Percolative Composites. *Journal of Applied Polymer Science* (2007). 3359 – 3365p.
- [46] Xiong, Z., Zhang, B., Wang, L., Yu, J., Guo, Z. Modeling the electrical percolation of mixed carbon fillers in polymer blends. *Carbon* (2014). 233 – 240p.
- [47] Flandin, L., Chang, A., Nazarenko, S., Hiltner, A., Baer, E. Effect of Strain on in the Properties of an Ethylene-Octene with Conductive Carbon Fillers. *Journal of Applied Polymer Science* (2000). 894 – 905p.
- [48] Kuronuma, Y., Takeda, T., Shindo, Y., Narita, F., Wei, Z. Electrical resistance-based strain sensing in carbon nanotube/polymer composites under tension: Analytical modeling and experiments. *Composites Science and Technology* (2012). 1678 – 1682p.
- [49] Chun, S., Kim, Y., Jin, H., Choi, E., Lee, S-B., Park, W. A graphene force sensor with pressure-amplifying structure. *Carbon* (2014). 601 – 608p.

# ANEXOS

## A. Códigos programa Arduino y Processing

### ▪ Código de lectura de datos Arduino

```
void setup () {  
  Serial.begin(9600);  
}  
void loop () {  
  int sensorValue = analogRead(A1);  
  Serial.println(sensorValue);  
  delay(100);  
}
```

### ▪ Código para guardar datos Processing

```
import processing.serial.*;  
Serial mySerial;  
PrintWriter output;  
void setup() {  
  println(Serial.list());  
  mySerial = new Serial( this, Serial.list()[0], 9600 );  
  output = createWriter( "data.txt" );  
}  
void draw() {  
  if (mySerial.available() > 0) {  
    String value = mySerial.readString();  
    if ( value != null ) {  
      output.print( value );  
      output.flush();  
    }  
  }  
}}
```

## B. Ejemplo de calibración potenciómetro de 10 k ohm

El gráfico 19 muestra los valores nominales de resistencia eléctrica del potenciómetro en función del valor que entrega Arduino en bytes. El gráfico muestra que existe una relación lineal entre la resistencia y los bytes, tal como se menciona en el software <sup>[33]</sup>, Arduino entrega un valor en bytes proporcional al voltaje que pasa por un circuito. Del mismo modo, cada vez que se midió la dinámica de un sensor se realizó una calibración considerando dos puntos de muestreo.

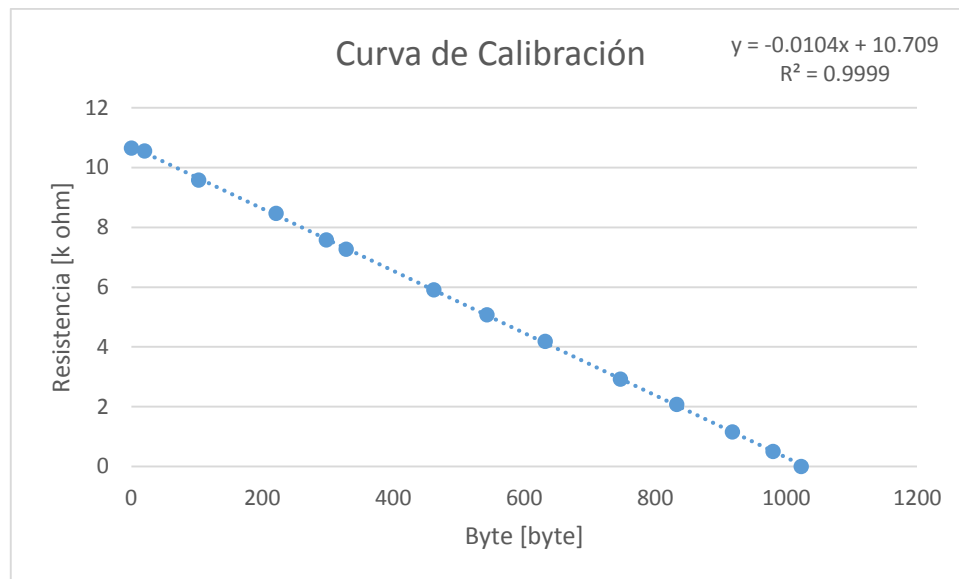


Gráfico 19. Calibración potenciómetro.

## C. Ensayos de tracción

Los parámetros mecánicos de las matrices y los sensores se determinaron a partir de los datos que entregan las curvas de esfuerzo versus deformación. Los siguientes gráficos presentan las curvas representativas para cada muestra analizada:

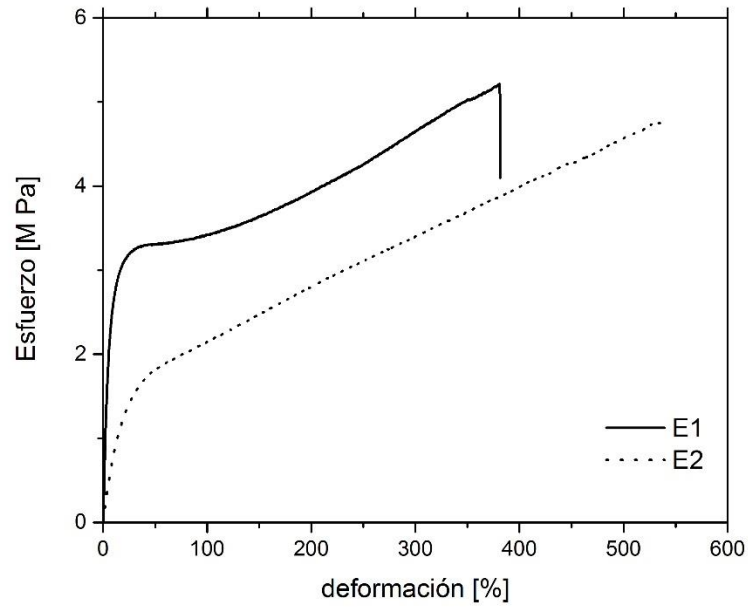


Gráfico 20. Curva esfuerzo versus deformación para las matrices poliméricas: engage 1 (E1) y engage 2 (E2).

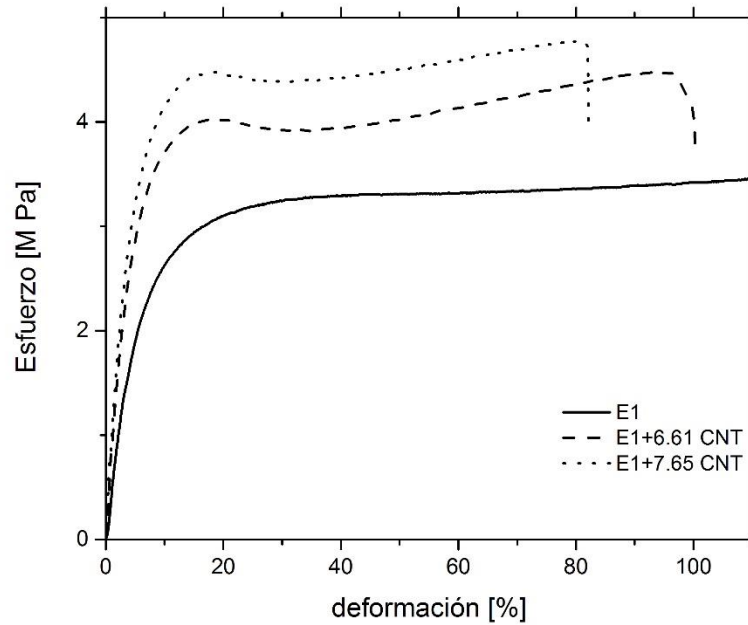


Gráfico 21. Curva esfuerzo versus deformación para el engage 1 (E1), y el engage 1 cargado con 6.61 y 7.65%vol. de nanotubos de carbono (E1+6.61 CNT, E1+7.65 CNT).

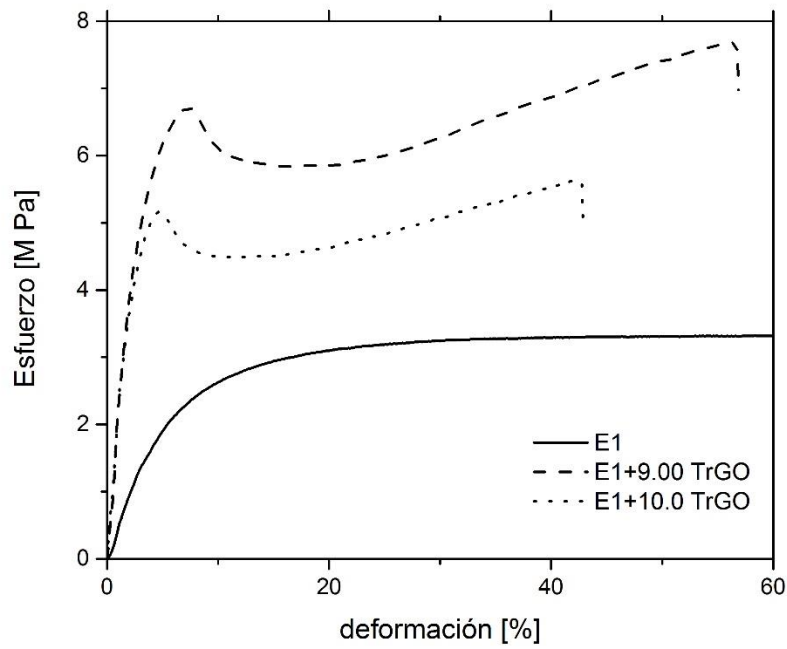


Gráfico 22. Curva esfuerzo versus deformación para el engage 1 (E1), y el engage 1 cargado con 9.0 y 10.0%vol. de nanotubos de carbono (E1+9.00 TrGO, E1+10.0 TrGO).

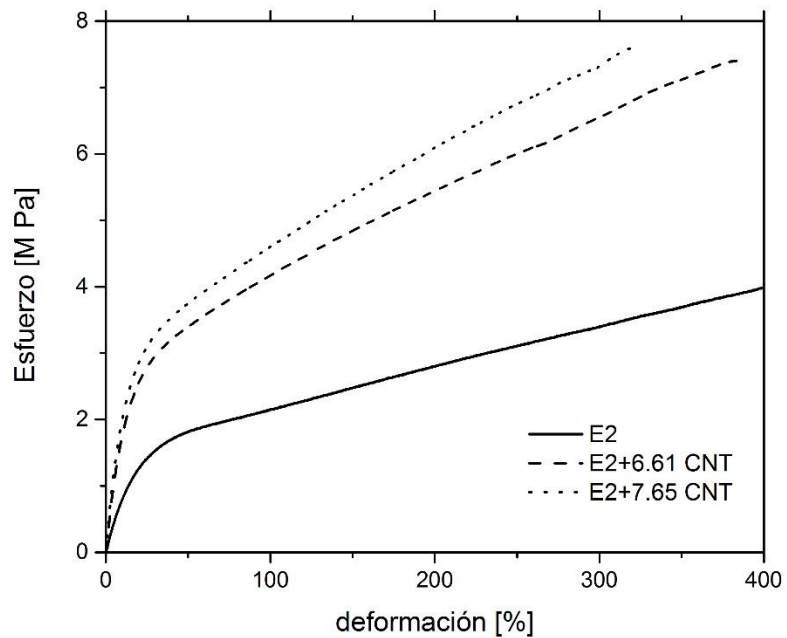


Gráfico 23. Curva esfuerzo versus deformación para el engage 2 (E2), y el engage 2 cargado con 6.61 y 7.65%vol. de nanotubos de carbono (E2+6.61 CNT, E2+7.65 CNT).

#### D. Determinación punto de percolación y exponente crítico

El comportamiento de percolación sigue la ecuación (1) detallada en la sección 1.4:

$$\sigma = \sigma_f(\theta - \theta_c)^t$$

Con los datos experimentales de cada compuesto primero se determinó el punto de percolación  $\theta_c$  considerando solamente los puntos percolados y realizando un ajuste lineal del gráfico  $\log(\sigma/\sigma_0)$  versus  $\log(\theta - \theta_c)$ . El mejor ajuste determinaba el umbral de percolación. Se muestran en los gráficos 24, 25 y 26 los ajustes para cada material compuesto.

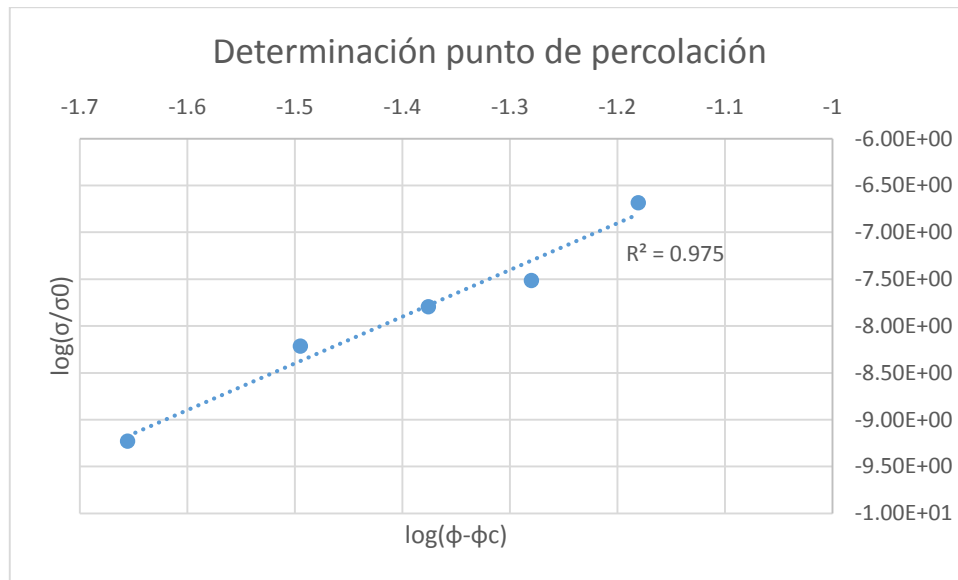


Gráfico 24. Ajuste para determinar punto de percolación al engage 1 + CNT.

Los gráficos representan la ecuación (1) linealizada donde se fue variando el valor del punto de percolación hasta encontrar el mejor coeficiente de determinación.

Los valores de conductividad eléctrica para cada carga fueron los siguientes:

$$\sigma_{CNT} = 10^6 \left[ \frac{S}{m} \right]$$

$$\sigma_{TrGO} = 10^4 \left[ \frac{S}{m} \right]$$



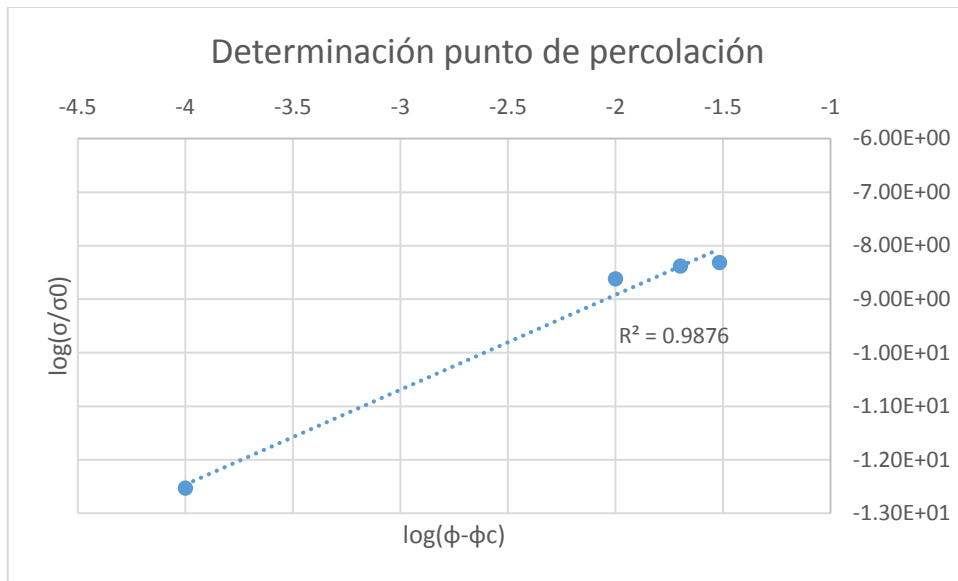


Gráfico 25. Ajuste para determinar punto de percolación al engage 2 + CNT.

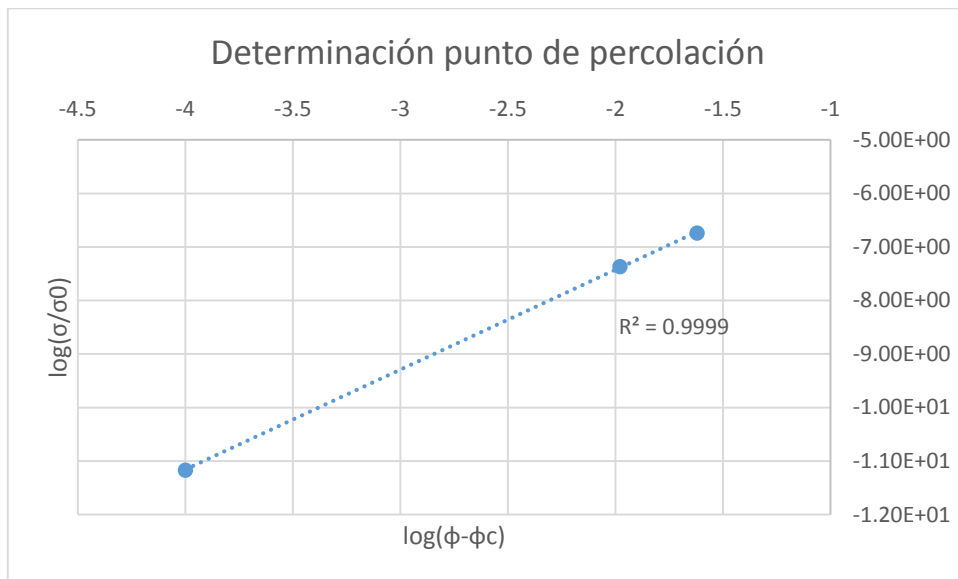


Gráfico 26. Ajuste para determinar punto de percolación al engage 1 + TrGO.

Posterior a la determinación del punto de percolación se obtuvo el exponente crítico utilizando la herramienta Solver de Excel, la cual se basa en la minimización de la suma de los cuadrados para ajustar los valores experimentales a la ecuación teórica.

## E. Factor de Gauge

El gráfico 27 muestra el factor de gauge para los distintos sensores en función de la deformación.

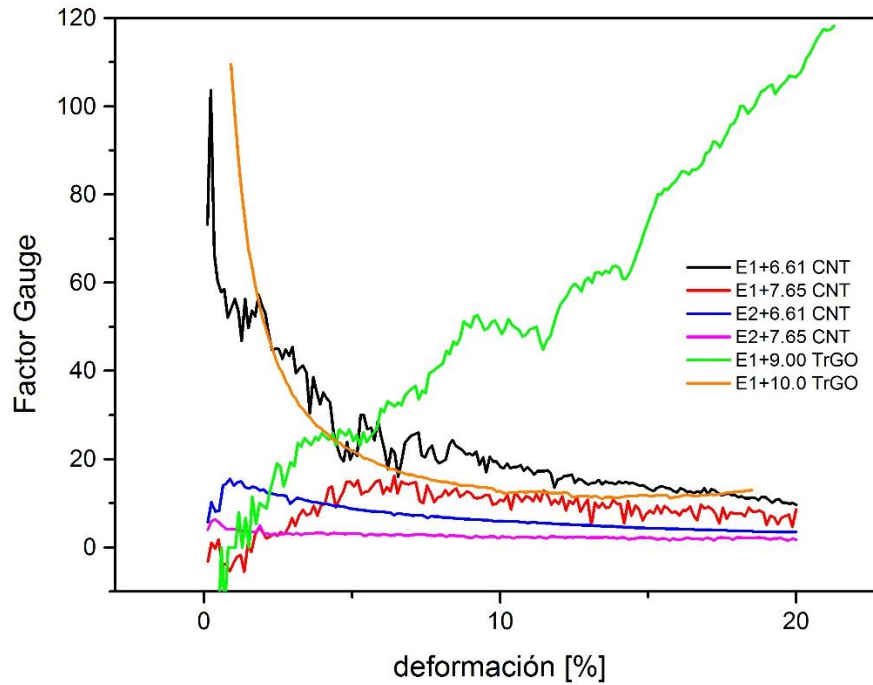


Gráfico 27. Factor Gauge.

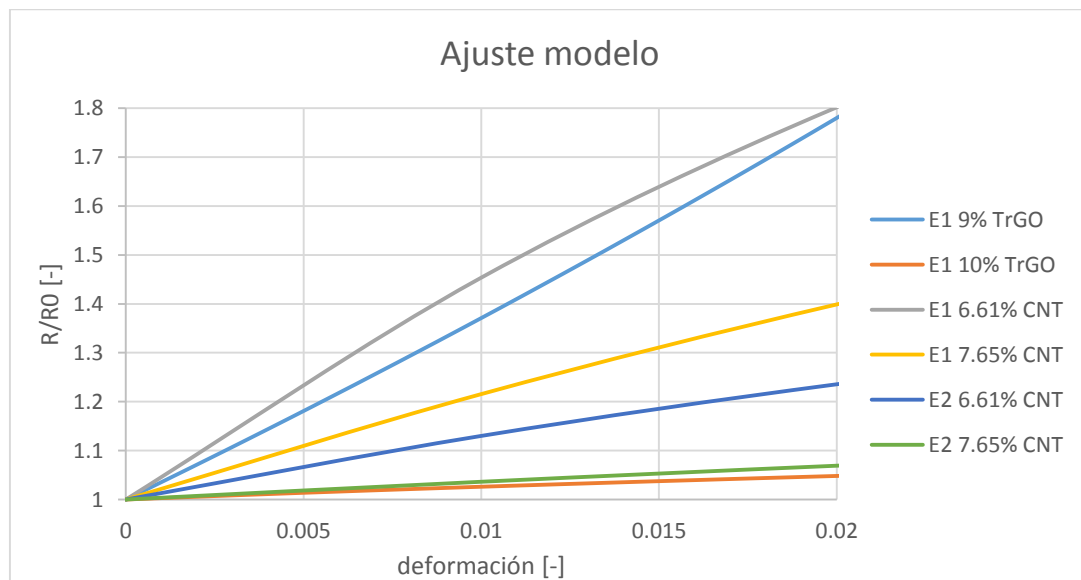


Gráfico 28. Zoom ajuste modelo: zona lineal.

El gráfico 28 muestra la zona lineal del modelo de piezoresistividad. Estos datos son consistentes con los valores determinados para la constante C para poder señalar que sensor es más sensible que otro.