



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

**SIMULACIÓN DEL EFECTO DE LA DEFORMACIÓN SOBRE LA
PERCOLACIÓN Y CONFIGURACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO
EN MATRICES POLIMÉRICAS**

**MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO**

SEBASTIAN KAMAL ROMÁN BUSTAMANTE

PROFESOR GUÍA:
HUMBERTO PALZA CORDERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
FERNANDO LUND PLANTAT
CRISTIÁN SALGADO HERRERA
JAVIER BUSTOS JIMÉNEZ

SANTIAGO, CHILE
2016

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL
TÍTULO DE: Ingeniero Civil Químico
POR: Sebastián Kamal Román Bustamante
FECHA: Septiembre 2016
PROFESOR GUÍA: Dr. Humberto Palza Cordero

SIMULACIÓN DEL EFECTO DE LA DEFORMACIÓN SOBRE LA PERCOLACIÓN Y CONFIGURACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO EN MATRICES POLIMÉRICAS.

Los nanocompuestos de polímero/nanotubos de carbono (CNT por sus siglas en inglés) presentan propiedades piezoresistivas, es decir, varían su resistencia eléctrica al ser deformados, por lo que pueden ser utilizados como sensores.

Para que un nanocompuesto sea conductor, los nanotubos tienen que formar una red interconectada que atraviese el material, fenómeno que se conoce como percolación. La concentración de nanotubos para la cual se forma dicha red, es conocida como la concentración, o punto de percolación. La ocurrencia de percolación depende además de la geometría de los nanotubos, la alineación y la dispersión de estos.

En los nanocompuestos conductores, la corriente se transmite a través de los CNT por efecto túnel, el cual depende exponencialmente de la distancia entre los CNT. Al aplicar una deformación, la distancia entre los CNT cambia, y por lo tanto cambia su conductividad.

En este trabajo se realizó una simulación computacional que representa el comportamiento de los nanocompuestos de polímero/CNT, considerando distintas concentraciones de nanotubos, con distinta flexibilidad y porcentajes de aglomeración, además de considerar diferentes deformaciones aplicadas al compuesto. Para cada caso, se estudió la probabilidad de percolación y resistencia del compuesto.

La concentración se varió desde un 0.39% a un 3.92% en volumen. La aglomeración se varió entre un 0 y un 100%, considerando así estados dispersos, aglomerados y mixtos. Se consideraron geometrías de nanotubo rígidas y flexibles. Se utilizaron deformaciones de entre un 0 y un 20%

Los resultados mostraron la ocurrencia de percolación, acompañada del aumento en la conductividad. Además, al aplicar deformaciones, efectivamente aumenta la resistencia del nanocompuesto. Otro resultado importante que la sensibilidad ante deformaciones es mayor en torno al punto de percolación. Todo esto, está de acuerdo con lo reportado en experimentos y simulaciones anteriores.

Se encontró además que en torno a una aglomeración de un 20%, se minimiza la concentración de nanotubos necesaria para que ocurra percolación. Este es el principal resultado de este trabajo, ya que la existencia de una aglomeración óptima ha sido planteada experimentalmente, pero no ha sido reportado en simulaciones anteriores.

A Pedro y Raquel, a quienes amo, agradezco y admiro.

A Andrés, mi estrella fugaz.

A Claudia, mi hogar.

Agradecimientos

Al profesor Humberto Palza

Por su incondicional apoyo en el desarrollo de este trabajo

Al profesor Fernando Lund

Por su esencial ayuda y las críticas acertadas

A Javier Bustos

Por facilitarme generosamente el cluster

A mis padres

Sin quienes no sería nada, en ningún sentido

A mi hermano

Por desarrollar mi otro yo (alter ego)

A Claudia

Testigo incansable y compañera, en este proceso y en la vida

A Andresito

Por hacernos sentir

A Fernando, Javier, Felipe, Cesar, Kenneth, Hector y (el otro) Felipe

Por tantos buenos momentos

A los mismos

Por ser una luz brillando en la oscuridad

Al go

Por acercarme a los juegos (y a la sabiduría)

A Manuel Rojas y José Saramago

Por las historias reveladoras

A Morin, Parra y Cuadra

Por abrirme al mundo de la la complejidad

A Tchaikovsky

Por la quinta sinfonía

A Valparaíso

Por acogerme con todo su misterio

A todos quienes no están en estas líneas

Pero están en el corazón

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo 1: Introducción	1
1.1 Nanocompuestos poliméricos	1
1.2 Nanotubos de Carbono.....	1
1.3 Nanocompuestos de polímero/CNT	2
1.4 Mecanismo de conducción eléctrica en nanocompuestos.....	3
1.4.1 Percolación	3
1.4.2 Efecto túnel	6
1.4.3 Red de resistencias formada por nanotubos	9
1.5 Variables que afectan la conducción en nanocompuestos polímero/CNT ...	10
1.5.1 Razón de aspecto	10
1.5.2 Aglomeración	12
1.5.3 Orientación de los nanotubos	16
1.5.4 Curvatura de los nanotubos.....	19
1.6 Piezoresistencia	20
1.6.1 Deformación de un nanocompuesto	20
1.6.2 Sensibilidad a deformaciones.....	21
Capítulo 2: Simulaciones reportadas.....	23
2.1 Método de Monte Carlo	23
2.2 Modelos para distintas configuraciones	23
2.2.1 Geometría de un nanotubo.....	23
2.2.2 Dimensiones del sistema.....	25
2.2.3 Distribución de los nanotubos.....	26
2.3 Deformación	29
2.4 Resumen de los modelos y autores.....	31
2.5 Determinación de parámetros.....	32
2.5.1 Distancia mínima entre nanotubos	32
2.5.2 Asignación de clusters.....	35
2.5.3 Determinar percolación	37
2.5.4 Cálculo de la resistencia equivalente.....	37
Capítulo 3: Alcances del Trabajo de Título	42
3.1 Motivación	42
3.2 Objetivos	42
3.2.1 Objetivos generales.....	42
3.2.2 Objetivos específicos.....	42

3.3	Metodología.....	43
Capítulo 4: Simulación		44
4.1	Parámetros.....	44
4.1.1	Geometría de un nanotubo.....	44
4.1.2	Distribución de los nanotubos.....	44
4.1.3	Dimensiones del sistema.....	45
4.2	Configuración inicial.....	46
4.2.1	Nanotubos dispersos.....	46
4.2.2	Nanotubos aglomerados	48
4.2.3	Estado de aglomeración.....	51
4.3	Deformación	52
4.4	Determinación de CNT que efectivamente conducen corriente	52
4.5	Generación de números aleatorios	53
4.6	Lenguajes de programación	54
4.6.1	Programa MATLAB	54
4.6.2	Programa C++.....	55
4.6.3	Programa R.....	55
4.7	Paralelización	56
Capítulo 5: Resultados.....		57
5.1	Parámetros fijos y variables.....	57
5.2	Estados no deformados.....	58
5.2.1	Efecto de la forma del CNT	58
5.2.2	Efecto del estado de aglomeración de los CNT	62
5.3	Estados con deformación	69
5.3.1	Nanotubos rígidos sometidos a deformación.....	69
5.3.2	Nanotubos flexibles sometidos a deformación.....	73
Capítulo 6: Conclusiones		76
Capítulo 7: Bibliografía		77
Anexos.....		83
A.	Códigos de los programas.....	83

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Propiedades experimentales mecánicas, térmicas y eléctricas de distintos materiales.	2
Tabla 2: Punto de percolación para distintos estudios, con partículas de distintas dimensiones ^[33]	11
Tabla 3: Punto de percolación para cuatro muestras sometidas a distintos procesos de dispersión. Estudio realizado por Li ^[25]	14
Tabla 4: Resumen de los modelos adoptados por los distintos autores	31
Tabla 5: Valor de las variables que determinan la distancia mínima entre dos nanotubos para los distintos tipos de contacto.	35
Tabla 6: Parámetros que se mantienen fijos para todas las simulaciones	57
Tabla 7: Parámetros que se varían en las simulaciones	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Conductividad vs concentración de CNT para un nanocompósito. Se observa percolación en torno a $p = 1.5\%pp$. ^[16]	3
Figura 2: Diagrama de sistema con probabilidad de ocupación p . Para $p = 0,504$ se forma un camino continuo través del sistema. ^[20]	4
Figura 3: Gráfico probabilidad de formación de un aglomerado continuo que percole vs probabilidad de ocupación. ^[21]	5
Figura 4: Proceso de percolación de una matriz polimérica rellena con nanotubos de carbono. En rojo el primer camino percolado, en azul, el segundo. ^[22]	6
Figura 5: Descripción del efecto túnel. El electrón representado por la función de onda Ψ es capaz de atravesar una barrera de potencial U_0 mayor a su energía	7
Figura 6: Efecto de la distancia entre CNT sobre la resistencia túnel. ^[35]	8
Figura 7: Conductividad por efecto túnel versus distancia para distintos valores de la barrera de potencial. ^[39]	9
Figura 8: Diagrama de la red de resistencias formadas por el efecto túnel. ^[40]	10
Figura 9: Comparación entre la conductividad de un compuesto hecho con carbón negro (a) y nanotubos de carbono (b) para distintas concentraciones. ^[34]	11
Figura 10: Probabilidad de percolación versus concentración de nanotubos para distintos valores de razón de aspecto (L/D). ^[45]	12
Figura 11: Curva de potencial para distintas combinaciones de materiales en base a carbono. Se utilizan variables reducidas, en donde los parámetros de energía y distancia toman valores de acuerdo a los materiales interactuantes. ^[46]	13
Figura 12: Imágenes micro y macroscópicas de las muestras preparadas, de acuerdo a Li ^[25] descritas es la Tabla 3. Condición A: (a), (e); Condición B: (b), (f); Condición C: (c), (g); Condición D: (d), (h);	14
Figura 13: Esquema de configuraciones con distintos estados de aglomeración y dispersión. Los casos (b),(c) y (d) percolan, mientras que los casos (a) y (e) no lo hacen. ^[54]	16
Figura 14: Configuración de CNT con distintos grados de alineación obtenida usando distintos ángulos máximos permitidos para la orientación. (a) $\theta_{max} = 90^\circ$ (b) $\theta_{max} = 45^\circ$ (c) $\theta_{max} = 0^\circ$. ^[57]	17

Figura 15: Gráfico de la distancia entre tubos versus la orientación máxima para distintas concentraciones. ^[24]	17
Figura 16: Efecto de la orientación de los nanotubos en la percolación. ^[56]	18
Figura 17: Conductividad versus ángulo máximo para distintas concentraciones. ^[55]	19
Figura 18: Efecto de la curvatura de los nanotubos sobre la conductividad. La razón de curvatura se define como $LCNT/Lefectivo$, teniendo el CNT mayor curvatura a mayor razón de curvatura. ^[59]	20
Figura 19: Diagrama del efecto global al aplicar una deformación. ^[62]	21
Figura 20: Diagrama de la conductividad versus concentración. En torno al punto de percolación ocurre la mayor variación de conductividad	21
Figura 21 Diagrama de destrucción de caminos para redes robustas y frágiles. ^[22] ..	22
Figura 22: Distribución de Weibull para distintos parámetros de a y b	24
Figura 23: Modelo de nanotubos flexibles compuestos por segmentos iguales unidos entre sí, con orientaciones dentro de un cono dado por el ángulo máximo permitido. ^[22]	24
Figura 24: Nanotubo con forma “de codo”, dado por dos segmentos unidos formando un ángulo γ fijo entre ellos, e igual para todos los nanotubos. ^[76]	25
Figura 25: Estabilidad de resultados para distintos largs del volumen representativo ^[70]	26
Figura 26: Coordenadas esféricas. Cada punto está definido por el radio r , el ángulo de elevación θ , y el ángulo de barrido ϕ	27
Figura 27: Diagrama de un nanotubo compuesto por 5 segmentos ($n = 5$). Se muestran las posiciones del centro de masa y cada extremo, además del ángulo entre los segmentos.....	28
Figura 28: Efecto de aplicar una deformación al nanocompósito. Cambian las posiciones x, y, z y las orientaciones, θ, ϕ del nanotubo. ^[62]	30
Figura 29: Distancia máxima entre dos CNT en contacto.....	32
Figura 30: Posibles tipos de contacto entre CNT: (a) lado-lado, (b) lado-extremo, (c) extremo-extremo. ^[61]	33
Figura 31: Esquema de la distancia entre dos puntos de la línea axial de dos nanotubos.	34
Figura 32: Ejemplo de asignación de clusters. A cada nanotubo se le asigna el índice indica. Hay dos cluster, asociados a los índices (1) y (5). El cluster con índice (1) percola.	36
Figura 33: Forma de la matriz A del sistema $Ax = b$ que caracteriza al circuito	38
Figura 34: Ecuaciones de caída de voltaje en una resistencia ^[63]	38
Figura 35: Circuito de ejemplo para explicar método MNA ^[81]	38
Figura 36: Matriz G para el circuito mostrado en la Figura 34	39
Figura 37: Matriz B para el circuito mostrado en la Figura 34.....	39
Figura 38: Sistema lineal formado a partir del circuito de la Figura 34	40
Figura 39: Diagrama de un nanotubo compuesto por 5 segmentos ($n = 5$). Se muestran las posiciones del centro de masa y cada extremo, además del ángulo entre los segmentos.....	47
Figura 40: Ejemplo de distribución de nanotubos en torno a aglomerados fijos, para el caso $naglomerados x = 3, naglomerados y = 2, naglomerados z = 1$	49
Figura 41: Proceso de refinación de la red percolada, eliminando los CNT que no conducen corriente.....	53

Figura 42: Visualización de los CNT con valores de $n = 1,5$ y 9	58
Figura 43: Probabilidad de percolación y resistencia vs concentración en volumen para CNT de distintas flexibilidades	59
Figura 44: Distribución de las posiciones del centro de masa para configuración dispersa	60
Figura 45: Visualización en 3D de la configuración de CNT rígidos para $\phi_{vol} = 1.96$. En rojo, a la izquierda la red percolada y a la derecha la red efectivamente conductora de CNT.	61
Figura 46: Gráfico en 3D de las configuraciones de CNT flexibles con $n = 5$ y $n = 9$ respectivamente para $\phi_{vol} = 1.96$. En rojo la red conductora.....	62
Figura 47: Probabilidad de percolación y resistencia versus concentración de nanotubos flexibles ($n = 5$) para distintas aglomeraciones.....	63
Figura 48: Probabilidad de percolación y resistencia versus aglomeración para nanotubos flexibles ($n = 5$) para distintas concentraciones de nanotubos.....	64
Figura 49: Percolación crítica (percolación = 50%) versus probabilidad de aglomeración, para las distintas geometrías de nanotubo.....	65
Figura 50: Gráfico en 3D de las configuraciones de CNT flexibles con $n = 5$ y $\phi_{vol} = 1.57$ para aglomeraciones de (a) 0%, b 20%, c 60% y d 100% respectivamente. En rojo la red conductora.	66
Figura 51. Histogramas de la distribución de las posiciones x (a,c,e) e y (b,d,f) de los nanotubos de la Figura 49. Las filas corresponden a las aglomeración de $pag = 0.2$ a, b, $pag = 0.6$ c, d y $pag = 1.0$ (e, f) respectivamente.	68
Figura 52: Probabilidad de percolación y resistencia para distintas deformaciones. Nanotubos rígidos ($n = 1$) y parcialmente aglomerados ($pag = 0.6$).....	70
Figura 53: Representación en 3D de una de las repeticiones para deformaciones nula, de 10% y 20% respectivamente. Nanotubos rígidos ($n = 1$) y parcialmente aglomerados ($pag = 0.6$)	70
Figura 54: Variación de la probabilidad de percolación al aplicar una deformación, desde un 0 a un 20% para las distintas concentraciones. A la derecha se grafica la diferencia en la probabilidad de percolación versus la concentración. Nanotubos rígidos ($n = 1$) y parcialmente aglomerados ($pag = 0.6$).	71
Figura 55: Cambio en la probabilidad de percolación versus concentración de nanotubos rígidos ($n = 1$) para distintos estados de aglomeración.	72
Figura 56: Cambio en la distribución de la orientación de los nanotubos dado por los ángulos θ y ϕ	73
Figura 57: Probabilidad de percolación y resistencia para distintas deformaciones. Nanotubos flexibles ($n = 5$) y parcialmente aglomerados ($pag = 0.6$)	74
Figura 58: Representación en 3D de una de las repeticiones para deformaciones nula, de 10% y 20% respectivamente. Nanotubos flexibles ($n = 5$) y parcialmente aglomerados ($pag = 0.6$).....	74
Figura 59: Variación de la probabilidad de percolación al aplicar una deformación para las distintas concentraciones. A la derecha se grafica la diferencia en la probabilidad de percolación versus la concentración. Nanotubos flexibles ($n = 5$) y parcialmente aglomerados ($pag = 0.6$)	75
Figura 60: Cambio en la probabilidad de percolación versus concentración de nanotubos flexibles ($n = 5$) para distintos estados de aglomeración.	75

Capítulo 1: Introducción

1.1 Nanocompósitos poliméricos

Los polímeros se caracterizan por presentar una baja densidad, lo que permite un manejo fácil y ventaja en el diseño de piezas donde el peso es una limitación. Por otra parte, presentan una baja conductividad térmica y eléctrica, por lo que sirven como aislantes, tanto térmicos como eléctricos.^[1] Además, en general son moldeables, por lo cual se pueden procesar de manera versátil y presentan un bajo costo de producción. El mejor ejemplo son las poliolefinas, representadas principalmente por el polietileno y polipropileno, de los cuales presentan una alta comercialización, superando los 100 millones de toneladas al año.^[2] Estos polímeros son considerados *commodities*, y tienen aplicaciones variadas, desde uso doméstico como bolsas, contenedores, juguetes hasta aplicaciones industriales como partes de automóviles o cañerías, e incluso aplicaciones médicas usándose en prótesis.^[3]

Los compósitos son materiales constituidos por más de un componente, en los cuales se distinguen dos fases, una continua, conocida como matriz, y una dispersa, conocida como relleno.^[4] Los compósitos en los que la matriz es un polímero se denominan compósitos poliméricos. La adición de un relleno a la matriz permite que propiedades del relleno se transfieran a las propiedades finales del compósito. La transferencia de dichas propiedades, depende en gran parte del área interfacial del relleno. Tradicionalmente se utilizan rellenos microscópicos. Sin embargo, los materiales de dimensiones nanométricas poseen un área superficial mucho mayor que los materiales microscópicos, con lo que se necesita una cantidad menor de éstos para poder lograr mejoras considerables de las propiedades.^[5] Cuando el relleno del compósito es de dimensión nanométrica, se denomina nanocompósito. Los nanocompósitos pueden presentar excelentes propiedades en cuanto a su resistencia^[6], conductividad eléctrica^[7] y conductividad térmica^[8].

1.2 Nanotubos de Carbono

Los CNT han sido de gran interés para científicos e ingenieros desde su descubrimiento en 1991 por Iijima.^[9] Los CNT están formados por láminas de carbón cerradas en forma cilíndrica. Estos carbonos están dispuestos en una malla hexagonal, y poseen una hibridación sp^2 , con lo que cuentan con un electrón libre, lo que le permite tener una alta conductividad eléctrica, del orden de los 10^3 [S/m]. Los enlaces formados por carbonos con hibridación sp^2 además (más fuertes que los enlaces sp^3 encontrados en el diamante) le entregan a los CNT excelentes propiedades mecánicas, teniendo una resistencia a la tracción del orden de 10^9 [Pa], superior en tres órdenes de magnitud a la del acero nanométrico. El módulo de Young de los CNT es del orden de 10^9 [Pa].^[10,11] Con respecto a las propiedades térmicas, los CNT poseen una conductividad del orden de los 10^3 [W/m K], un orden de magnitud mayor que la conductividad térmica del cobre.^[8,10]

Por otra parte, los CNT tienen forma semejante a un cilindro, con un diámetro nanométrico y largos del orden de los micrómetros, lo que se traduce en una razón de aspecto mayor a 1000, lo que implica una gran área interfacial. Los CNT tienen además diversas formas. Las dos grandes categorías para los tipos de CNT son de pared única y de pared múltiple. Estos últimos, consisten en varias capas concéntricas de cilindros. Pueden tener los extremos abiertos o cerrados de forma semiesférica.

En términos comparativos podemos observar en la Tabla 1 las distintas propiedades de los nanotubos de carbono y otros materiales.^[10]

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

Material	Módulo de Young [Pa]	Conductividad Térmica [W/mk]	Conductividad Eléctrica [S/m]
Grafeno	$(120 - 140) \cdot 10^9$	$(4.8 - 5.3) \cdot 10^3$	7200
CNT	$(60 - 150) \cdot 10^9$	3500	3000 - 4000
Acero nanométrico	$18 \cdot 10^8$	5 - 6	$1.35 \cdot 10^6$
Plástico (HDPE)	$(18 - 20) \cdot 10^6$	0.46 - 0.52	Aislante
Caucho	20 - 30	0.13 - 0.14	Aislante
Fibra (Kevlar)	$36 \cdot 10^8$	0.04	Aislante

Los CNT tienen diversas aplicaciones potenciales, incluyendo almacenamiento de energía^[12,13], sensor de emisión de electrones por efecto campo^[14] o contenedor para liberación de medicamentos^[15] y compósitos conductivos.

1.3 Nanocompósitos de polímero/CNT

Los nanocompósitos de polímero/CNT consisten en compósitos donde la matriz es un polímero y el relleno corresponde a nanotubos de carbono. Como los CNT tienen un diámetro menor que 100 [nm], el compuesto recibe la denominación de nanocompuesto. La adición de los CNT al polímero permite en algunos casos mejorar drásticamente sus propiedades, incluyendo su resistencia mecánica, conductividad eléctrica y térmica, a la vez que se mantienen propiedades como la manejabilidad y baja densidad del material.

Al dispersar CNT en un polímero, estos tienden a formar una red interconectada. Existe una concentración crítica de CNT para la cual se forma una red conductora de CNT que atraviesa el polímero y permite el aumento de la conductividad en varios órdenes de magnitud. Dicha concentración se conoce como concentración de percolación. En la Figura 1 se observa el comportamiento típico de la conductividad eléctrica al aumentar la concentración de CNT.^[16]

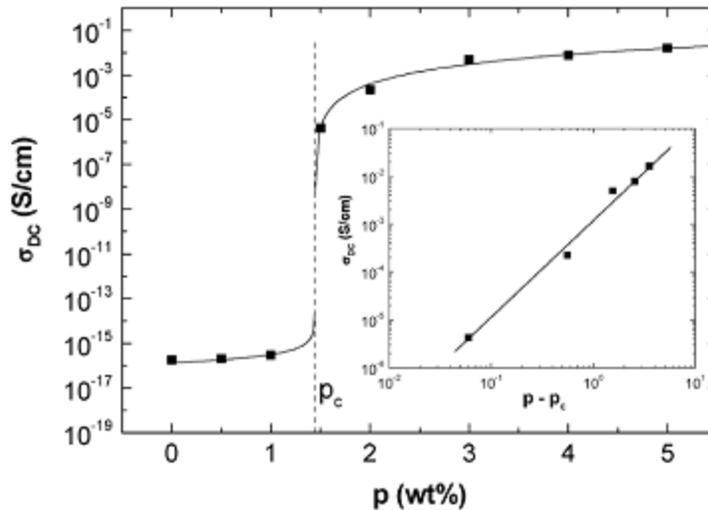


Figura 1: Conductividad vs concentración de CNT para un nanocompuesto. Se observa percolación en torno a $p = 1.5$ %pp.^[16]

La concentración necesaria para alcanzar la percolación es fuertemente dependiente de la geometría del relleno, en particular de la razón de aspecto. Los CNT, al tener razones de aspectos muy altas, se requieren concentraciones muy bajas de estos para obtener compósitos conductores. Existe una amplia literatura sobre estudios de la conductividad eléctrica en nanocompuestos polímero/CNT. Los resultados pueden presentar gran variación entre ellos debido a que la percolación depende de diversos factores, como la geometría de los nanotubos (diámetro, largo, cantidad de paredes en el caso de MWCNT), la aglomeración de los CNT o la alineación. Además, en general, dichos parámetros son difíciles de medir y caracterizar. Por otra parte, también se han utilizado diversas matrices poliméricas para los estudios.^[17] Estos aspectos se discuten en profundidad en los próximos capítulos.

1.4 Mecanismo de conducción eléctrica en nanocompuestos

1.4.1 Percolación

La percolación se puede definir como una transición de fase desde un punto de vista geométrico. Este fenómeno se da en sistemas aleatorios, en donde se tiene dos estados distintos, con propiedades distintas. El sistema presentará las propiedades del estado principal. Por otra parte, los elementos del estado secundario, se presentan en forma aleatoria en el sistema, pudiendo unirse con cierta probabilidad. A partir de cierta cantidad de elementos del estado secundario, la probabilidad de que muchos elementos del dicho estado estén agrupados será muy alta. En dicho momento, se creará una red, y un camino interconectado de elementos del estado secundario, de modo que cruce a través del sistema, lo que se traducirá en la aparición de las propiedades de aquél estado. A este cambio en las propiedades del sistema debido a la formación de una estructura geométrica entre los elementos secundarios, se le conoce

como percolación. El ejemplo clásico de percolación se observa en la Figura 2. Se observa un sistema de N sitios, en donde cada sitio esta ocupado aleatoriamente con una probabilidad p . Para un valor de p pequeño, los sitios ocupados estarán dispersos, y será muy improbable que se forme una red continua de sitios ocupados, pero al ir aumentando p , la probabilidad de que se forme dicha red será cada vez mayor. A partir de cierta probabilidad p de que un sitio este ocupado, la probabilidad de encontrar una red continua, crece considerablemente. Dicho valor se conoce como probabilidad o punto de percolación.^[18,19]

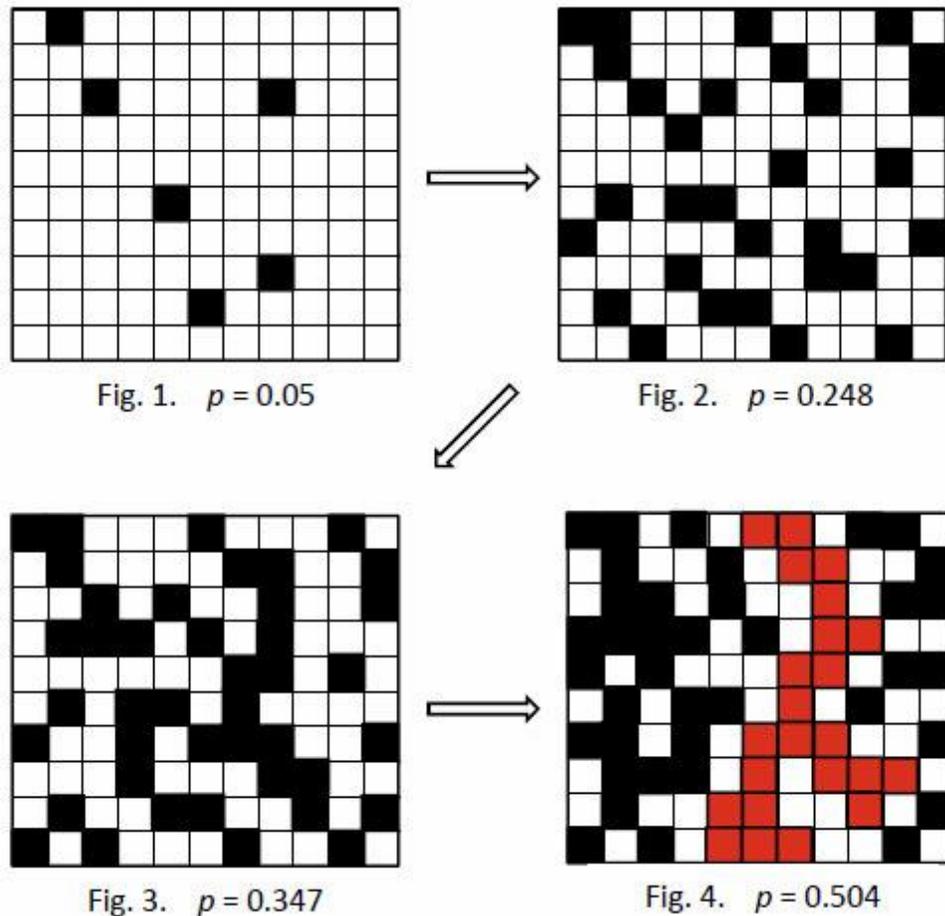


Figura 2: Diagrama de sistema con probabilidad de ocupación p . Para $p = 0,504$ se forma un camino continuo través del sistema.^[20]

La percolación además, sigue leyes exponenciales en torno al punto de percolación. Esto se puede entender en función de la probabilidad de que un sitio pertenezca a la misma red que un sitio ocupado a una distancia de r sitios. Si cada sitio está ocupado con una probabilidad p , para que dos sitios separados por r sitios pertenezcan a la misma red, cada uno de los puntos que los separan debe estar ocupado, y como cada sitio tiene una probabilidad p de estar ocupado, la probabilidad de que dichos puntos estén en la misma red es p^r . En la Figura 3 se muestra la probabilidad de que exista una red que atraviese el sistema, designada como $\theta(p)$ en donde p_c es el punto de percolación.^[18,19,21]

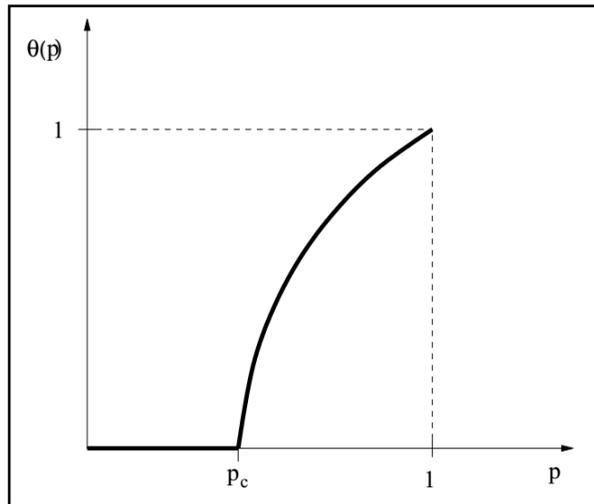


Figura 3: Gráfico probabilidad de formación de un aglomerado continuo que percole vs probabilidad de ocupación.^[21]

En el caso de los nanocompósitos, existe una concentración de CNT en donde se forma una red continua de CNT que atraviesan el material, lo que se manifiesta como un incremento drástico, de varios órdenes de magnitud, en la conductividad del nanocompósito. Esto quiere decir que el sistema ha percolado. Dicha concentración se llama concentración de percolación.

En la Figura 4 se puede observar de manera gráfica el proceso de percolación en el nanocompósito formado por un polímero y CNT como relleno. En la Figura 4(a) se ve que para bajas concentraciones se establecen pocos contactos entre los nanotubos. En la Figura 4(b), al aumentar la concentración, se comienzan a formar aglomerados. En la Figura 4(c) ya se observa un camino continuo a través de la matriz, o sea, el sistema ha percolado. Finalmente en la Figura 4(d) se ve que al seguir aumentando la concentración, aparecen más caminos continuos.

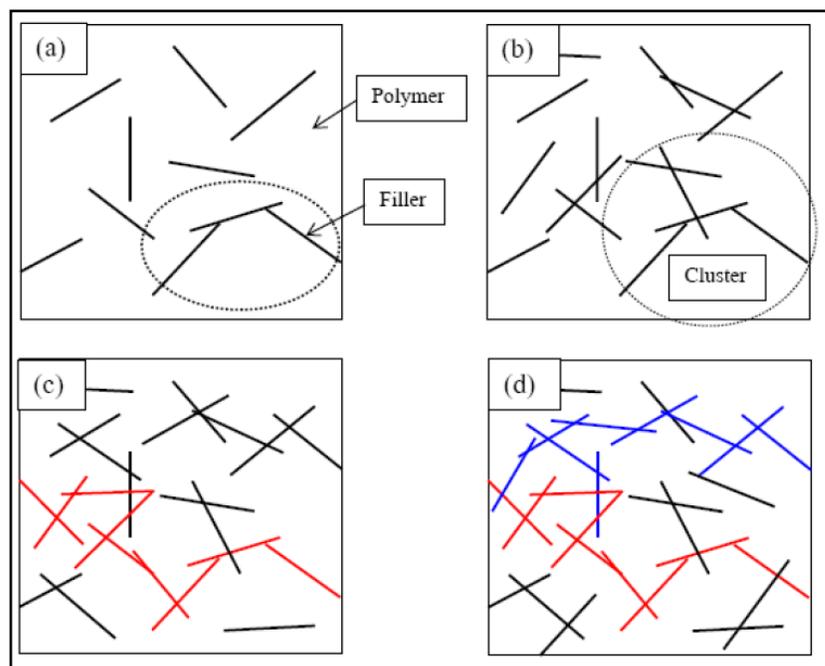


Figura 4: Proceso de percolación de una matriz polimérica rellena con nanotubos de carbono. En rojo el primer camino percolado, en azul, el segundo.^[22]

1.4.2 Efecto túnel

Dado que en los nanocompuestos los nanotubos se encuentran dispersos dentro de una matriz polimérica, la distancia mínima entre los nanotubos se encuentra limitada por la presencia de polímero entre ellos, el cual es aislante eléctrico. Si se considerara dicha situación desde el punto de vista teórico de la física clásica, no existiría conducción entre los nanotubos a través del polímero. Sin embargo, las mediciones experimentales muestran conductividad en los nanocompuestos. La explicación proviene desde un fenómeno descubierto por la física cuántica, conocido como efecto túnel.

El efecto túnel se da a escalas nanométricas. Cuando dos superficies conductoras se encuentran separadas por una superficie aislante delgada, los electrones pueden pasar de una superficie conductora a otra, a través del aislante entre ellos. Dicho aislante representa una barrera de potencial con energía mayor a la de los electrones, pero aún así los electrones son transmitidos a través de ésta, como se muestra en la Figura 5.

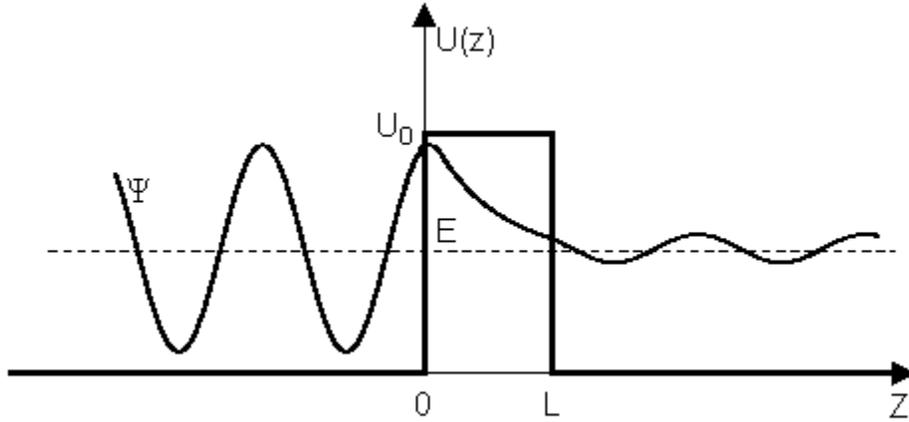


Figura 5: Descripción del efecto túnel. El electrón representado por la función de onda Ψ es capaz de atravesar una barrera de potencial U_0 mayor a su energía

Simmons ^[23] resolvió el problema para una barrera de potencial de forma arbitraria, y concluyó la siguiente ecuación para la relación entre la corriente y el voltaje

$$J = \frac{e^2 \sqrt{2m\lambda} V}{h^2 d} \exp\left(-\frac{4\pi d}{h} \sqrt{2m\lambda}\right) \quad (1)$$

Donde

J es la densidad de corriente

d es la distancia entre las superficies de los nanotubos

λ es la energía de la barrera de potencial entre los nanotubos

V el voltaje entre los extremos de la barrera de potencial

h es la constante de planck

e es la carga del electrón

m es la masa del electrón

Usando la ecuación (1) finalmente, es posible calcular la resistencia dada por el efecto túnel entre dos nanotubos separados por un polímero es ^[24]

$$R_{tunnel} = \frac{V}{I} = \frac{V}{AJ} = \frac{h^2 d}{Ae^2 \sqrt{2m\lambda}} \exp\left(\frac{4\pi d}{h} \sqrt{2m\lambda}\right) \quad (2)$$

Donde A es el área de contacto entre los nanotubos, la cual se considera como el diámetro de los nanotubos al cuadrado, por ser el área de contacto de un cuadrado de largo igual al diámetro de los nanotubos.

En dicha ecuación cabe destacar:

La resistencia por efecto túnel aumenta de manera exponencial al aumentar la distancia entre los nanotubos. En la práctica, se define una distancia de corte, d_{cutoff} , en donde para distancias mayores a dicha distancia de corte, la conductividad se vuelve similar a la de la matriz polimérica aislante, y por lo tanto se considera que los nanotubos están aislados.^[25-34] Esta distancia es del orden de los nanómetros.

En la Figura 6 se muestra el gráfico de cómo varía la resistencia por efecto túnel con la distancia entre la superficie de los nanotubos de acuerdo a la ecuación (2). Se observa que para distancias mayores que 4 [nm] la resistencia aumenta exponencialmente, de acuerdo a lo esperado.^[35]

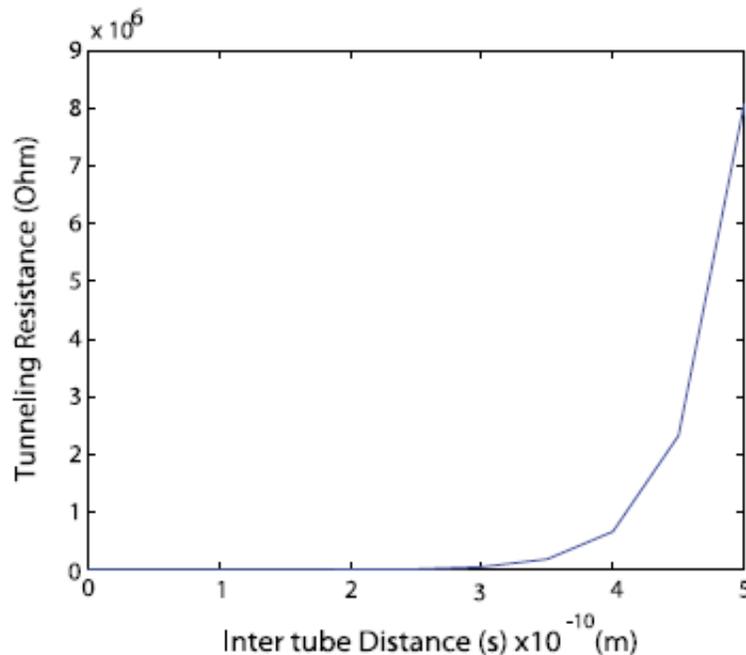


Figura 6: Efecto de la distancia entre CNT sobre la resistencia túnel.^[35]

El parámetro λ depende de las propiedades del polímero. En la literatura no ha podido ser determinado con exactitud, pero es del orden de un [eV]. Algunos autores usan un valor en torno a los 5 [eV]^[25], independiente del polímero. Hu utiliza un valor de entre 0.5 a 2.5 [eV] para una matriz de epoxy^[25,36,37], mientras que Meier usa un valor de entre 0.2 a 1 [eV]^[34]. Otros autores estudian el efecto de variar el valor de la altura de la barrera de potencial entre los CNT. Rahman^[34] y Bao^[28] utilizan valores de entre 1 y 5 [eV], mientras que De Vivo^[38] estudia la variación para valores de entre 0.5 a 2.5 [eV]. En la Figura 7 se muestran sus resultados, donde cabe mencionar que la escala para la conductividad es logarítmica. Se observa que al aumentar la energía de la barrera de potencial, la conductividad disminuye, como es de esperar. Además, mientras mayor sea la distancia entre los nanotubos, mayor es el efecto que tiene el potencial.

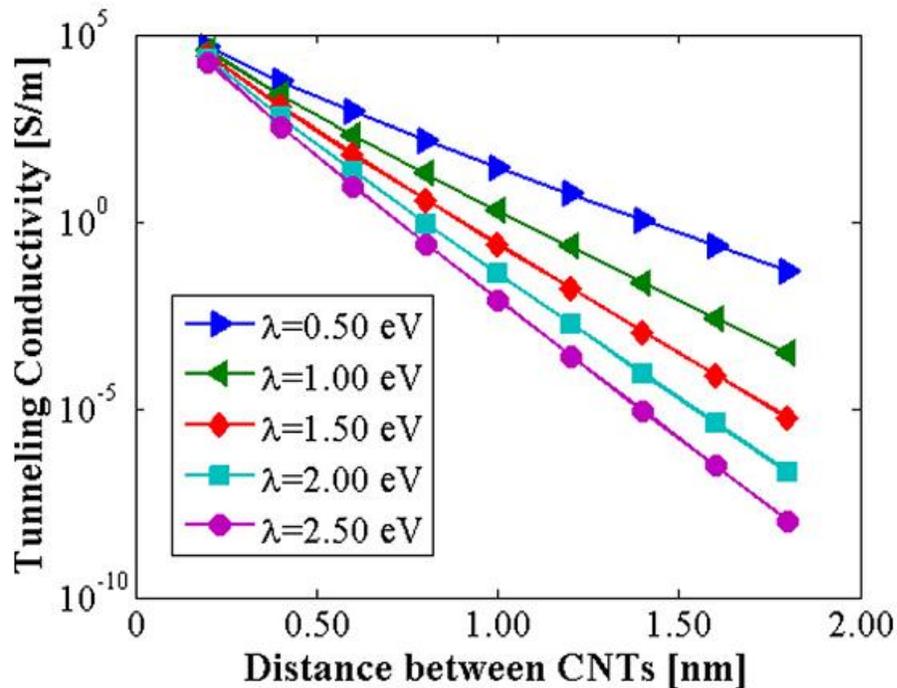


Figura 7: Conductividad por efecto túnel versus distancia para distintos valores de la barrera de potencial.^[39]

1.4.3 Red de resistencias formada por nanotubos

Dado lo anterior, se puede considerar el compuesto como una red de resistencias que corresponden a la resistencia túnel entre los nanotubos (en donde los electrones deben atravesar la barrera de potencial que representa el polímero que separa los nanotubos), y la resistencia interna de los nanotubos, como se muestra en la Figura 8.

La resistencia interna de los CNT es despreciable en comparación a la resistencia dada por el efecto túnel, por lo que finalmente se puede considerar la red de resistencias constituida solamente por las resistencias del efecto túnel. Con esto, una vez conocida la distribución espacial de los nanotubos, se puede calcular la resistencia total del compuesto.

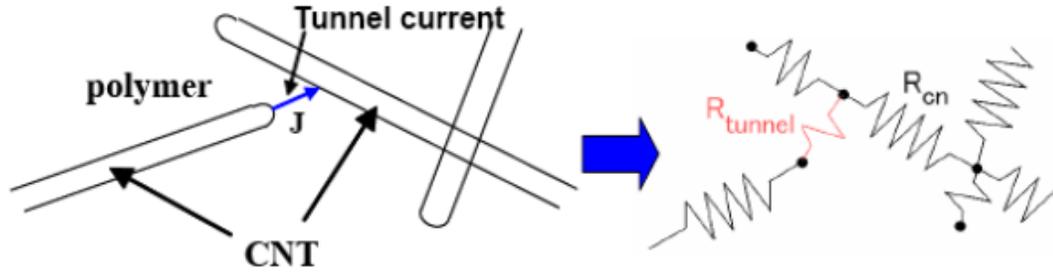


Figura 8: Diagrama de la red de resistencias formadas por el efecto túnel. ^[40]

Se puede repensar la percolación bajo este punto de vista: al haber una concentración baja de nanotubos en el compuesto, la distancia entre estos será largamente superior a la distancia de corte d_{cutoff} , con lo que la resistencia será muy grande y el nanocompuesto será aislante. Al aumentar la concentración, la distancia entre los nanotubos irá disminuyendo, hasta que se forma un camino conectado de nanotubos que atraviesen el volumen. Es decir, existe una serie de CNT separados entre ellos por una distancia menor a d_{cutoff} , conectando dos extremos del volumen, logrando así la percolación. Cabe recordar que, como se mencionó en capítulos anteriores, además de la concentración, también influye fuertemente la dispersión de los nanotubos y la orientación de estos.

1.5 Variables que afectan la conducción en nanocompuestos polímero/CNT

Uno de las principales propiedades de los nanocompuestos a base de derivados del carbono, es su capacidad de ser conductores eléctricos, por lo que la conductividad eléctrica de éstos ha sido extensamente estudiada. En los estudios se observa que existe un valor crítico de la concentración en el que la conductividad eléctrica aumenta drásticamente, y que corresponde al punto de percolación, o concentración de percolación. El valor de ésta concentración depende de diversos factores, entre ellos las dimensiones de la nanopartícula, en especial la razón de aspecto de ésta^[28], las propiedades de la matriz polimérica, la orientación y la dispersión de las nanopartículas en la matriz. Los últimos dos factores dependen en gran medida del proceso mediante el cual se forma el nanocompuesto.

1.5.1 Razón de aspecto

La razón de aspecto se define como la razón entre la mayor y menor longitud de una partícula. En el caso de nanotubos de carbono, es la razón entre la longitud y el diámetro, y tiene valores típicos que pueden ir desde 50 a 1000.^[25,34,41-44] En el caso de otros rellenos, como el carbón negro, de forma esférica, la razón de aspecto está en torno a la unidad. Para la ocurrencia de percolación, la razón de aspecto de las

partículas es uno de los factores más críticos, y estudios muestran que a mayor razón de aspecto, menor es la concentración de relleno necesaria para lograr a percolación.^[34,42] En la Figura 9, realizada por Allig^[34] muestra una comparación entre las curvas de conductividad para un compuesto de carbón negro (Figura 9a) y uno de CNT (Figura 9b). Se puede observar que para el caso del carbón negro, la concentración de percolación es un orden de magnitud mayor que para los CNT.

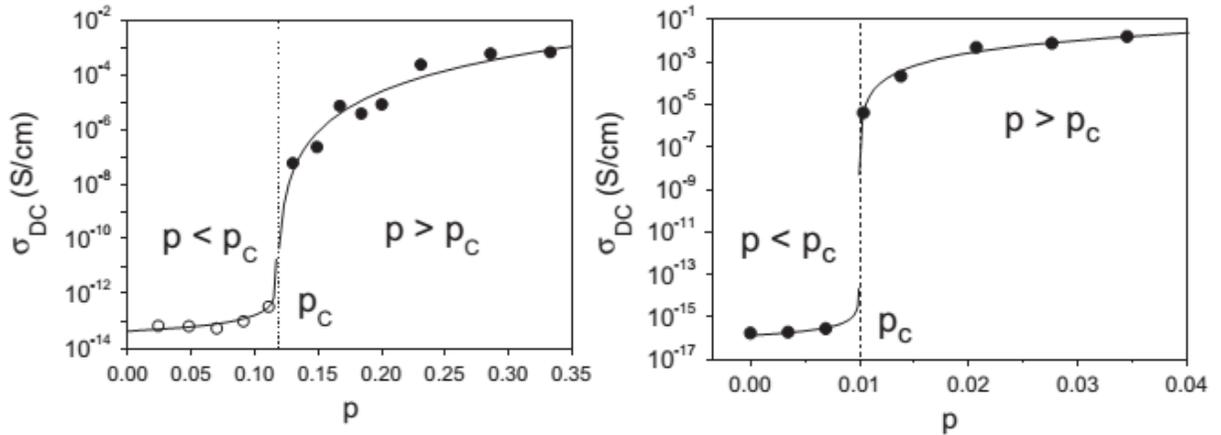


Figura 9: Comparación entre la conductividad de un compuesto hecho con carbón negro (a) y nanotubos de carbono (b) para distintas concentraciones.^[34]

La tendencia anterior se observa en la generalidad de los estudios, como se puede observar en la Tabla 2, elaborada por Celzard^[33], en donde se mantiene la tendencia que a mayor razón de aspecto, menor es la concentración de percolación.

Tabla 2: Punto de percolación para distintos estudios, con partículas de distintas dimensiones^[33]

Partículas	Diámetro	Largo	ϕ_c (vol %)
Aglomerados de carbon negro elongados	800 Å	5000 Å	7.2
Fibra de carbón	10 μm	1 mm	0.52; 0.69; 0.72; 0.71; 0.86; 0.93; 1.1
Fibra de carbón	10 μm	1.15 mm	1.4; 1.47; 1.55
Fibra de carbón	10 μm	2.85 mm	0.24; 0.25; 0.265
Fibra de carbón	8 μm	1 mm	0.98
Fibra de carbón	10 μm	1.1 mm	3
Fibra de carbón	8 μm	1 mm	0.90

El comportamiento anterior también se ha visto reflejado en simulaciones realizadas. Lin et al^[45] utilizaron nanotubos rígidos y dispersos, con razones de aspecto de

$L/D = 10, 20, 50$ y 100 , obteniendo los resultados mostrados en la Figura 10. Se observa nuevamente que a mayor razón de aspecto, menor es la concentración de percolación, cambiando hasta en un orden de magnitud al variar la razón de aspecto desde 10 a 100.

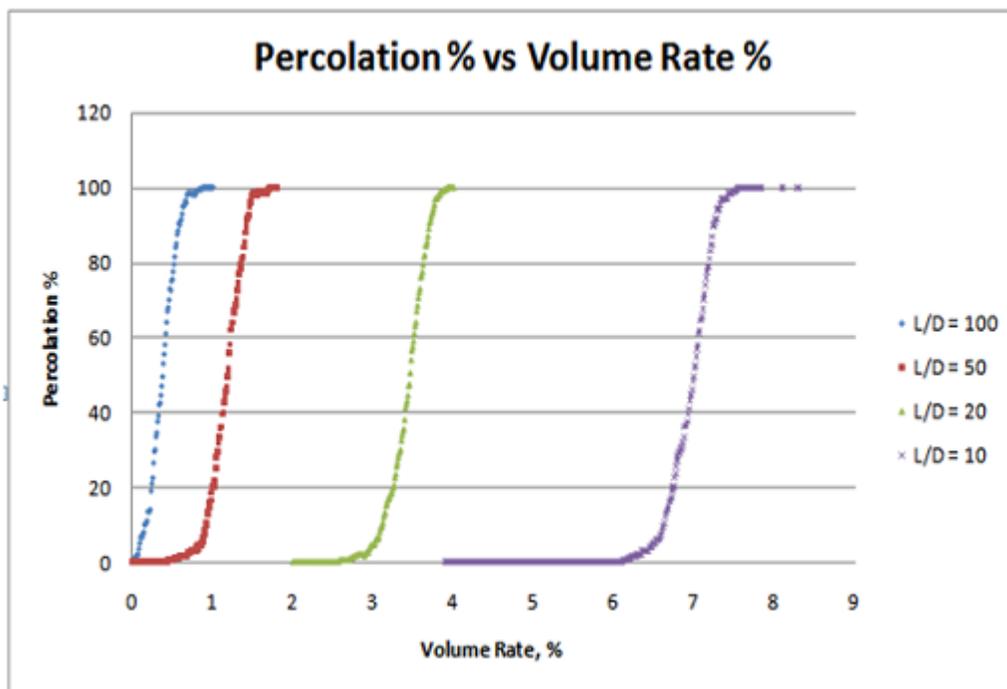


Figura 10: Probabilidad de percolación versus concentración de nanotubos para distintos valores de razón de aspecto (L/D).^[45]

Todo lo anterior es especialmente cierto para distribuciones aleatorias y uniformes de las partículas en la matriz. Sin embargo, en la práctica, es común que ocurra aglomeración y alineación de las partículas.

1.5.2 Aglomeración

Los CNT disueltos en matrices poliméricas presentan una tendencia natural a aglomerarse, debido a la atracción que ejerce la fuerza de Van der Waals entre los CNT.^[46] Además, los CNT tienden a enredarse entre ellos^[47], lo que favorece también la formación de aglomerados. Una consideración importante con respecto al potencial de la fuerza de Van der Waals es que posee una forma similar a la del potencial de Lennard-Jones, del cual se deriva (mediante una integración sobre todos los átomos que forman el CNT). Este potencial se muestra en la Figura 11. Se observa que existe una posición de equilibrio a cierta distancia, en la que el potencial es mínimo (y por lo tanto la fuerza es cero). Para distancias mayores, la fuerza es atractiva y decae con la distancia. Para distancias menores a la distancia de equilibrio, la fuerza se vuelve

repulsiva y aumenta drásticamente con la disminución de la distancia, lo que físicamente se interpreta como que los nanotubos presentan un núcleo duro impenetrable.

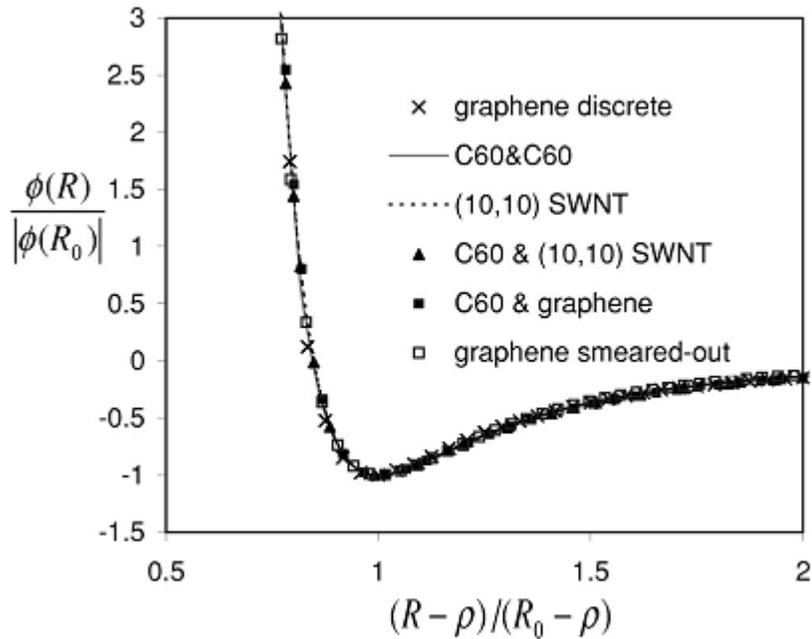


Figura 11: Curva de potencial para distintas combinaciones de materiales en base a carbono. Se utilizan variables reducidas, en donde los parámetros de energía y distancia toman valores de acuerdo a los materiales interactuantes.^[46]

En la figura anterior, las variables de distancia, energía potencial y fuerza corresponden a variables reducidas, es decir a la distancia dividida por una distancia característica del sistema, y lo mismo para la energía potencial y la fuerza. La principal razón de usar estas variables reducidas es que, haciendo una elección apropiada de los parámetros de distancia y energía para cada caso, las curvas de potencial para la interacción entre cualquier par de materiales en base a carbono (SWNT, C60, grafeno, etc) es la misma, como se puede observar en la Figura 11. (Schulz^[46,49], Schlutter y Bauhofer 2010; Li et al. 2007) El resultado anterior fue extendido a MWCNT (CNT de multipared) por Sun.^[50]

En la literatura aún no se encuentra plenamente establecida la condición de aglomeración óptima que permita la conductividad de los compósitos. De acuerdo a un estudio hecho por Gong, en el que usó un tratamiento químico sobre los CNT para que tuvieran mejor dispersión, concluyó que mientras menos aglomerado esté el sistema, mejor será la conductividad, debido a que se necesita una cantidad menor de nanotubos para cubrir el volumen del compósito^[51] Por otra parte, estudios realizados por Skipa^[44,52], Aguilar^[53] y Bauhofer^[7] concluyen que los nanocompósitos con CNT aglomerados conducen más que los dispersos. La explicación dada para este fenómeno es la disminución de la distancia entre los nanotubos al aglomerarse, lo que favorece la conducción de acuerdo a lo discutido en la sección 1.4.2 con respecto a la conducción por efecto túnel.^[44,53]

Las diferencias en resultados también se pueden explicar considerando que existen distintos tipos de aglomerados, dependiendo de la forma en que se procesó el nanocompuesto y la historia de los procesos a los que ha sido sometido. ^[41] En un estudio realizado por Li ^[25] se prepararon muestras sometidas a distintos métodos de dispersión, como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3: Punto de percolación para cuatro muestras sometidas a distintos procesos de dispersión. Estudio realizado por Li ^[25]

Condición	Método de dispersión	Punto de percolación [% vol/%pp]
A	CNT sin procesar + epoxy Mezclado por 30 minutos a 3000 rpm	0.4 / 0.26
B	CNT dispersados por ultrasonificación por una hora en acetona + epoxy Ultrasonificado por 2 horas a 60 °C	0.1 0.26
C	Tratamiento UV/O ₃ de CNT por 1 hora y ultrasonificación por 2 horas en acetona + epoxy Mezclado por 30 minutos a 3000 rpm	0.25-0.30 / 0.16-0.19
D	CNT colados por 2 horas, ultrasonificado en tolueno por 1 hora, tratamiento UV/O ₃ por 2 horas, seguido por tratamiento de silano	Sin percolación

Se obtuvieron imágenes de dichas muestras, en donde se observa la dispersión a escala micro- y macroscópica, las que se muestran en la Figura 12.

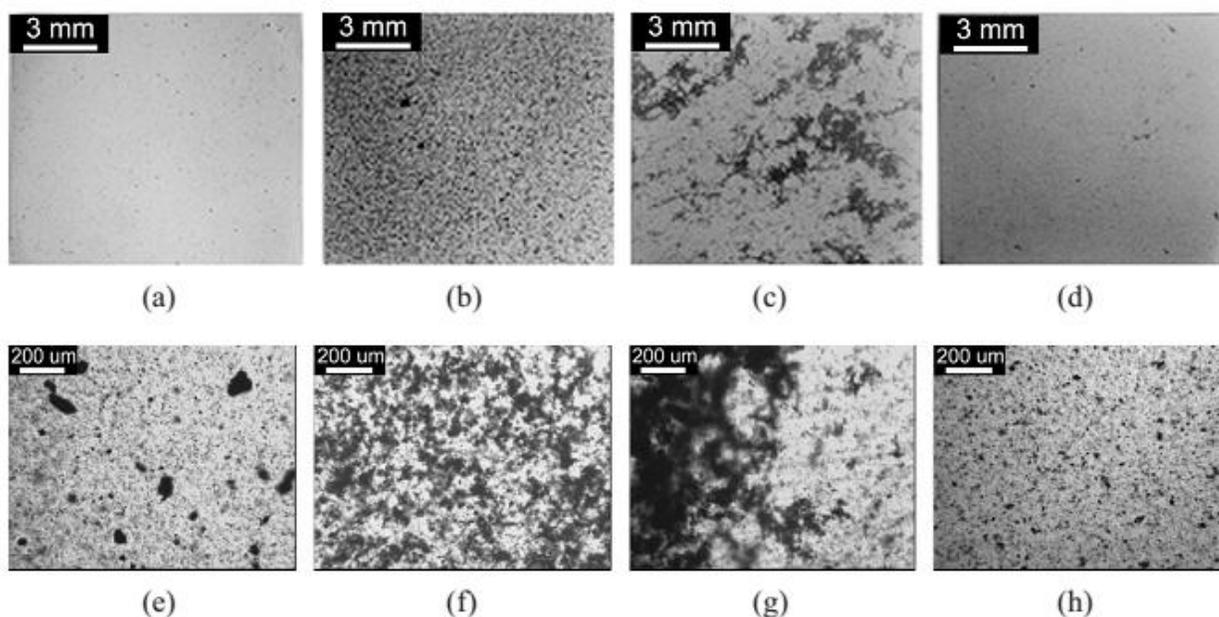


Figura 12: Imágenes micro y macroscópicas de las muestras preparadas, de acuerdo a Li ^[25] descritas es la Tabla 3. Condición A: (a), (e); Condición B: (b), (f); Condición C: (c), (g); Condición D: (d), (h);

Se observa que existen distintos tipos de aglomerado. En el caso de la muestra A, que corresponde a los CNT tal como se reciben, en la Figura 12a se observa que macroscópicamente, los CNT se encuentran dispersos, mientras que microscópicamente (Figura 12e), se observan aglomerados muy concentrados. Estos aglomerados contienen CNT muy apretados entre ellos, que no logran separarse del aglomerado, y por lo tanto aportan poco a la percolación ya que no presentan conectividad. Por otra parte, están los aglomerados de la muestra B, en donde se observa que existen aglomerados, pero estos están dispersos en la matriz (Figura 12b) y microscópicamente, no son aglomerados apretados como en el caso anterior, si no que los aglomerados ya fueron desenredados mediante la ultrasonificación (Figura 12f). Este es el mejor caso de los cuatro estudiados, presentando el menor punto de percolación, ya que los aglomerados pueden contribuir a la conductividad. El caso de la muestra C es similar al anterior, ya que presenta aglomerados desenredados (Figura 12c), pero no se encuentran dispersos, si no que están concentrados en ciertas regiones. (Figura 12g). Esto se puede deber a una re.aglomeración de los CNT. Este caso presenta un punto de percolación mayor al anterior, pero mejor que el caso A. Finalmente para el caso D se observan, tanto macro como microscópicamente (Figura 12 d,h) aglomerados desenredados y dispersos. No obstante, estos son de menor tamaño que en los casos anteriores, debido a que bajo los procesos que fue sometida, los CNT se van destruyendo, volviéndose más cortos. Este es un efecto importante a considerar, y de hecho en este caso no ocurre percolación.^[25]

En la Figura 13 se muestra en forma esquemática la relación entre aglomeración y dispersión con respecto a la percolación para distintas configuraciones. Se observa que los casos totalmente aglomerado y totalmente disperso, representados por (a) y (e) en la Figura 13 no percolan, mientras que los casos (b), (c) y (d) sí lo hacen. Se puede visualizar que en caso de existir aglomeración es necesario que existan nanotubos que conecten dichos aglomerados, y en caso de nanotubos dispersos, es necesario algún nivel de aglomeración para que los nanotubos se acerquen y tengan contactos entre sí.

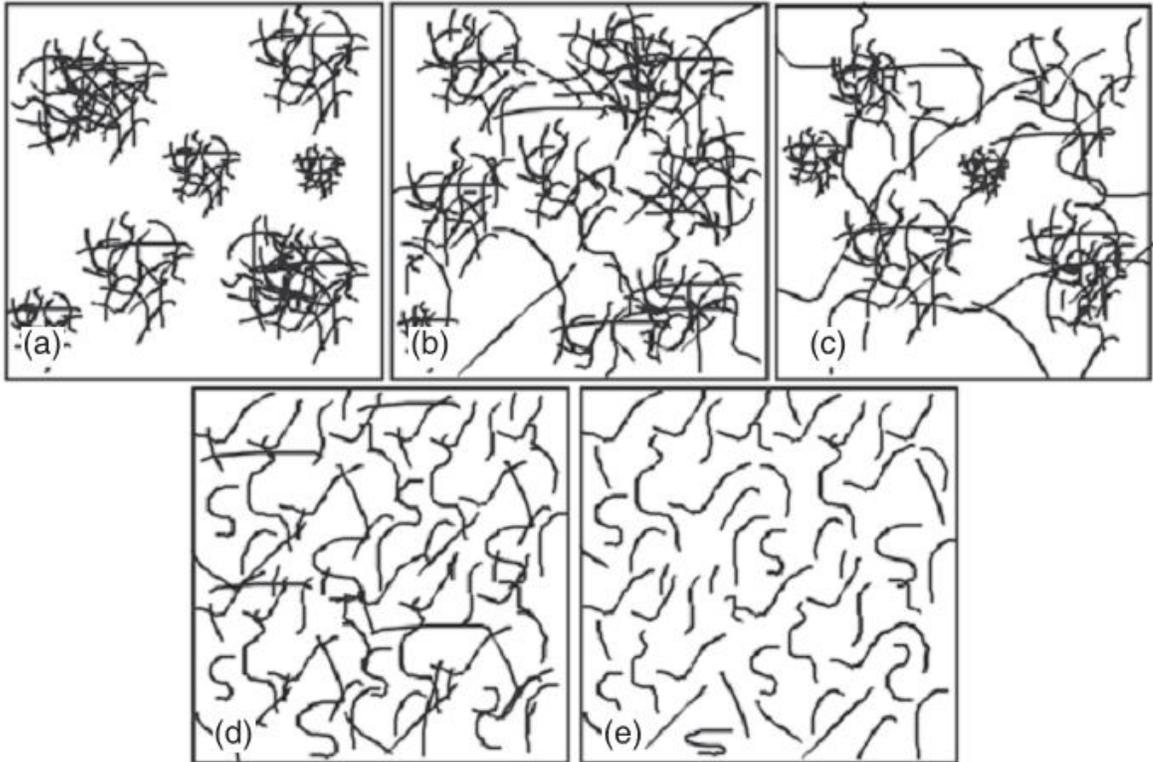


Figura 13: Esquema de configuraciones con distintos estados de aglomeración y dispersión. Los casos (b),(c) y (d) percolan, mientras que los casos (a) y (e) no lo hacen. ^[54]

1.5.3 Orientación de los nanotubos

Los nanotubos dentro la matriz polimérica pueden tener distintas orientaciones dependiendo de diversos factores, entre los que se encuentran la aplicación de esfuerzos de cortes durante el proceso, la temperatura y el tiempo de reposo en la fabricación (annealing), y deformaciones. ^[55]

La orientación que finalmente tengan los nanotubos es de relevancia para la conductividad del compuesto, ya que al variar la orientación, varía la distancia entre los nanotubos, y con ello, la resistencia por efecto túnel entre éstos. Por lo tanto, un cambio en la orientación de los nanotubos, produce un cambio en la conductividad del compuesto. ^[24,56]

Rahman^[24] realizó un estudio computacional usando el método de Monte Carlo del efecto de la orientación de los nanotubo rígidos en un compuesto 2D. Para lograr CNT orientados, a éstos se les asigna una dirección aleatoria, que tiene valores máximos permitidos. Así, si utilizamos el ángulo θ para asignar la dirección de los CNT, el ángulo θ se encuentra en el rango de $[-\theta_{max}, \theta_{max}]$. Una imagen generada para tres orientaciones máximas θ_{max} permitidas se encuentra en la Figura 14. ^[57] Se observa que a medida que disminuye θ_{max} los CNT se encuentran más alineados, siendo $\theta_{max} = 90^\circ$ el caso completamente aleatorio, y $\theta_{max} = 0^\circ$ el caso perfectamente alineado.

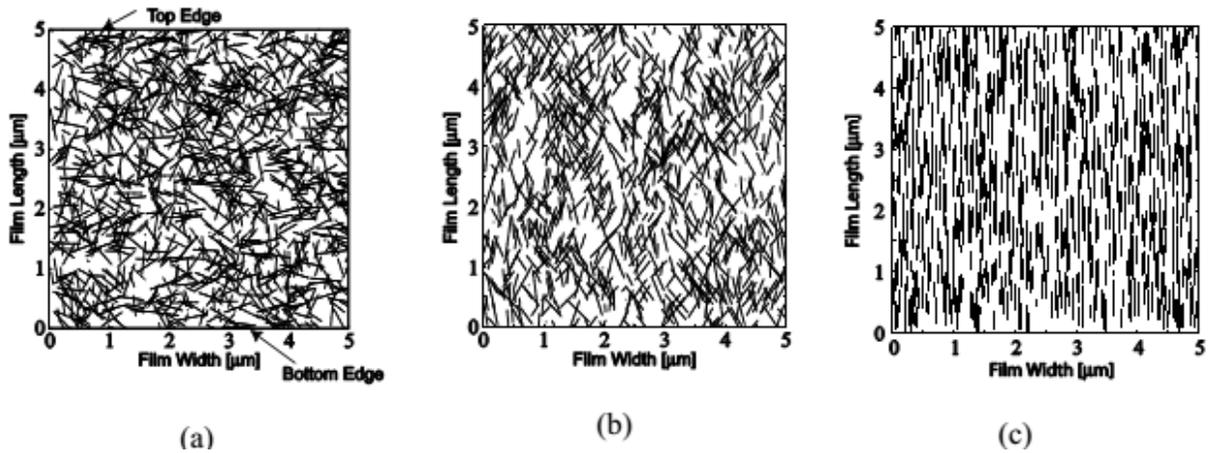


Figura 14: Configuración de CNT con distintos grados de alineación obtenida usando distintos ángulos máximos permitidos para la orientación. (a) $\theta_{max} = 90^\circ$ (b) $\theta_{max} = 45^\circ$ (c) $\theta_{max} = 0^\circ$.^[57]

Al calcular la distancia mínima promedio para distintas orientaciones y distintas concentraciones, Rahman^[24] obtuvo el siguiente gráfico.

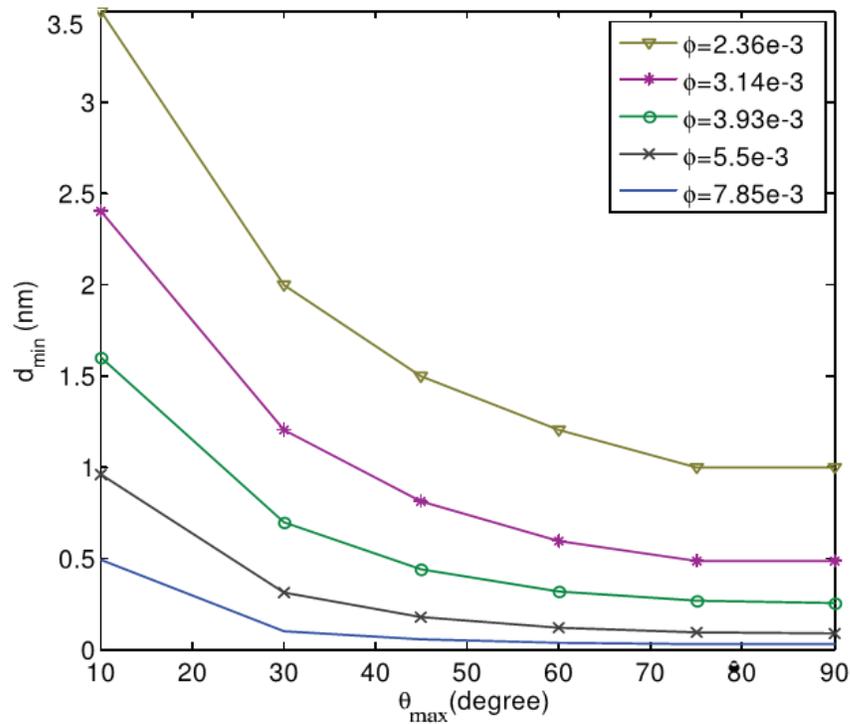


Figura 15: Gráfico de la distancia entre tubos versus la orientación máxima para distintas concentraciones.^[24]

Aquí se observa que mientras más alineados se encuentran los CNT la distancia mínima promedio aumenta. Además, mientras menor es la concentración de nanotubos, mayor es efecto de la orientación sobre la distancia. Finalmente, como es de esperar, a mayor concentración, menor es la distancia promedio, independiente de la orientación.

El estudio de CNT con distintas orientaciones en 3D fue realizado de manera experimental por Du et al.^[56] Por su parte, Bao et al. simuló computacionalmente este efecto.^[55] En ambos casos, se llegó al resultado de que la mejor red posible no es ni totalmente alineada ni totalmente isotrópica, si no que una una orientación intermedia, como en la Figura 16.^[56]

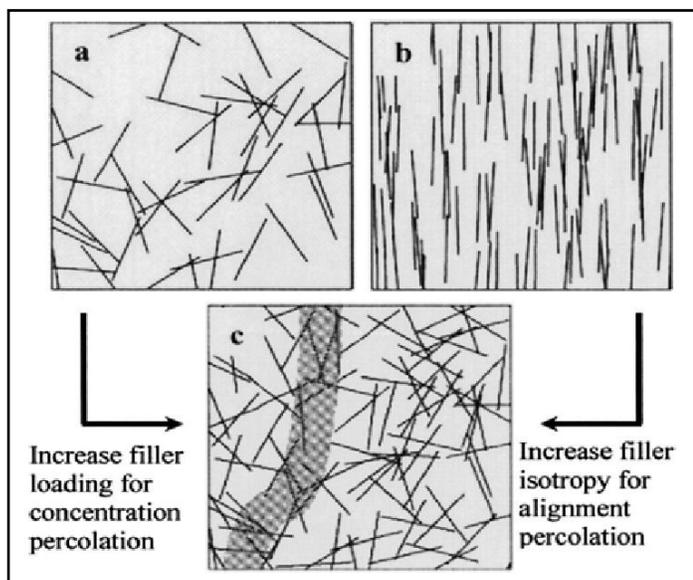


Figura 16: Efecto de la orientación de los nanotubos en la percolación.^[56]

Al graficar la conductividad versus el ángulo máximo permitido para las nanotubos (a menor ángulo máximo, más alineado) para distintas concentraciones, Bao obtuvo la Figura 17.^[55] Se observa que existe una orientación en donde la conductividad es máxima y que además, dicha orientación depende de la concentración de nanotubos. Esto se explica porque los nanotubos totalmente alineados, al encontrarse en paralelo tienen pocas posibilidades de realizar contacto. Por otra parte, al tener nanotubos aleatoriamente orientados, si bien el número de contactos aumenta, la distancia paralela a la dirección de conducción cubierta disminuye, por lo que es necesaria una mayor cantidad de nanotubos para formar el camino que atraviese el volumen según la dirección deseada.

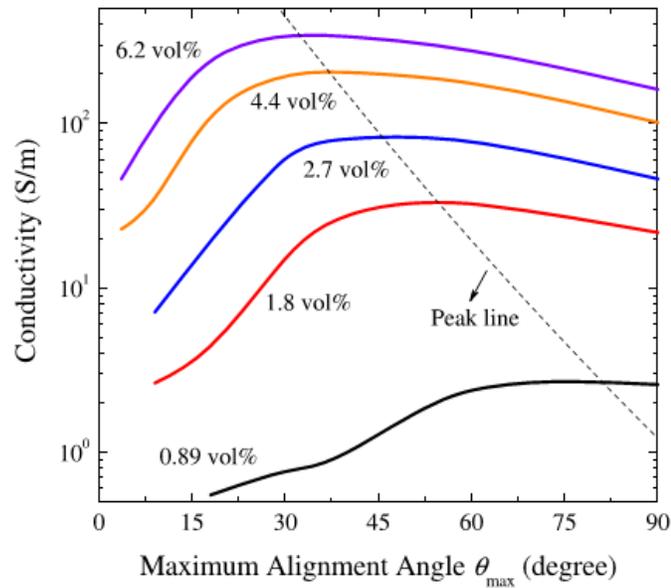


Figura 17: Conductividad versus ángulo máximo para distintas concentraciones. ^[55]

1.5.4 Curvatura de los nanotubos

En los nanocompuestos reales, los CNT no son rígidos, sino que presentan una cierta curvatura. Es por esto, que se han realizado simulaciones teóricas que describen los nanotubos con cierta curvatura o flexibilidad. Berhan et al. ^[58] utilizaron nanotubos con forma sinusoidal. Por otra parte, Li et al. ^[59] y Hu et al. ^[60] utilizaron nanotubos compuestos de fragmentos rectos con un ángulo variable entre ellos. En los tres casos, se concluyó que al aumentar la curvatura o el grado de flexibilidad de los nanotubos, el punto de percolación aumenta y la conductividad disminuye. Esto se explica notando que al aumentar la flexibilidad de los nanotubos, su largo efectivo disminuye, y por lo tanto disminuye la razón de aspecto de los nanotubos. Li et al. Utilizan como medida de la disminución en el largo efectivo el parámetro de razón de curvatura, definido como $L_{CNT}/L_{efectivo}$, donde $L_{efectivo}$ es la distancia entre los extremos del nanotubo. El resultado obtenido se muestra en la Figura 18. ^[59]

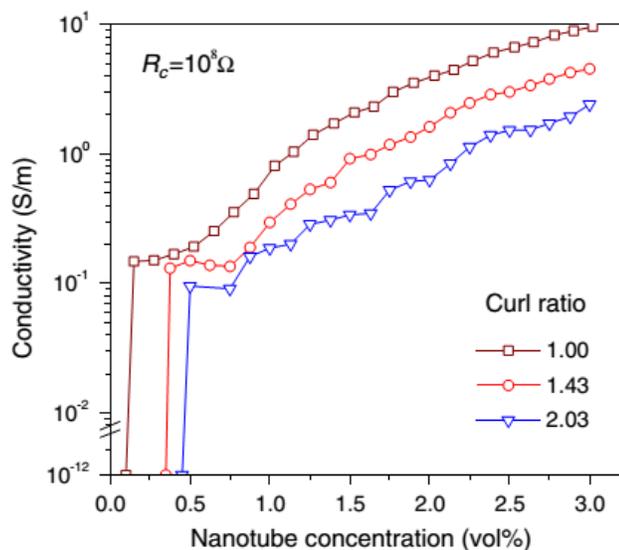


Figura 18: Efecto de la curvatura de los nanotubos sobre la conductividad. La razón de curvatura se define como $L_{CNT}/L_{efectivo}$, teniendo el CNT mayor curvatura a mayor razón de curvatura. [59]

1.6 Piezoresistencia

La piezoresistencia consiste en la capacidad de un material para generar un cambio en sus propiedades eléctricas a partir de una deformación mecánica, ya sea de tensión o tracción. Dicho cambio en las propiedades eléctricas se expresa en un cambio en la conductividad eléctrica. Los materiales que presentan un efecto piezoresistivo se pueden utilizar como sensores de presión, aceleración, tensión o fuerza. [22,30]

En este trabajo se estudia el comportamiento piezoresistivo de nanocompuestos de polímero/CNT sometidos a deformación por estiramiento.

1.6.1 Deformación de un nanocompuesto

Como se mencionó previamente, una de las formas de variar la orientación de los nanotubos en una matriz polimérica, era aplicando una deformación que genera una deformación tanto de la matriz como de los nanotubos. Sin embargo, debido a la gran diferencia en las propiedades mecánicas [61] la deformación longitudinal de los nanotubos es despreciable frente a la deformación de matriz polimérica. Dado lo anterior, se puede considerar que los nanotubos no varían su largo total con la deformación, es decir, cada segmento conserva su largo, pero los segmentos pueden variar su orientación con respecto a la matriz y a los otros segmentos que forman el nanotubo. [62] Por otra parte, al deformarse la matriz polimérica, cambian sus dimensiones, y como consecuencia, cambia la posición de los nanotubos dentro de ésta. Visto de otra manera, el centro de masa del nanotubo se reubica dentro del compuesto.

Por lo tanto, al deformarse la matriz polimérica, se producen dos efectos en el nanotubo dentro de la matriz. Primero, los segmentos del CNT entre sí se reorientan,

tendiendo a alinearse, pero siempre conservando su largo. Segundo, el CNT como un todo cambia su posición dentro de la matriz.

Un diagrama de lo que ocurre al aplicar la deformación se puede observar en la Figura 19

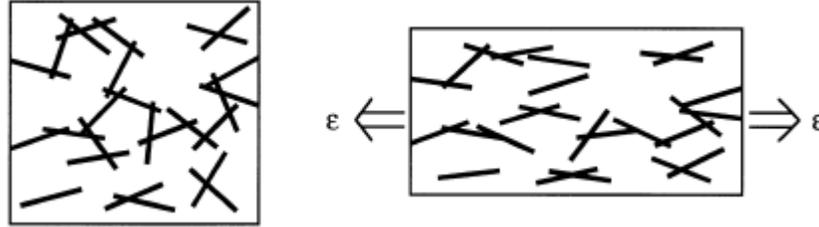


Figura 19: Diagrama del efecto global al aplicar una deformación. [62]

1.6.2 Sensibilidad a deformaciones

Anteriormente se explicó que al variar las concentraciones de nanotubos en el compuesto, se varía la conductividad por la formación de redes conectadas de nanotubos. Por un lado, si la concentración es baja, no existe la posibilidad de que se forme dicha red conectada de nanotubos, y por lo tanto el compuesto continúa siendo aislante, con lo que una deformación del material no inducirá un cambio significativo en la conductividad de éste, como se observa en la región I de la Figura 20.

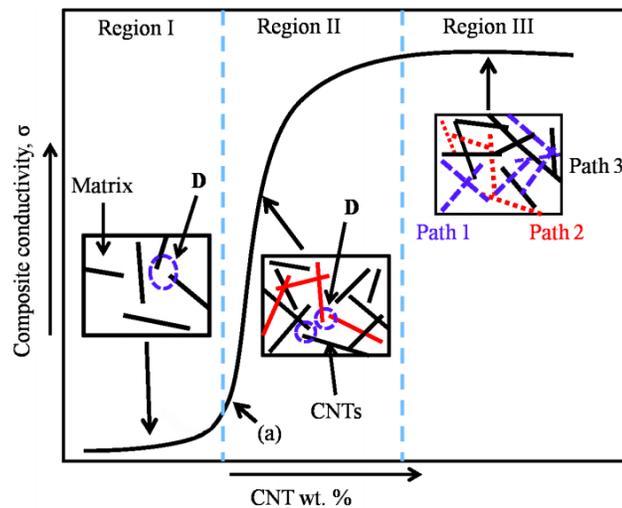


Figura 20: Diagrama de la conductividad versus concentración. En torno al punto de percolación ocurre la mayor variación de conductividad

Por otra parte, si la concentración es alta, existen redes de nanotubos que atraviesan el compuesto y lo vuelven conductor. En este caso, pueden existir múltiples caminos que atraviesen el material, además de que hay nanotubos en contacto con más de un nanotubo, como se muestra en la región III de la Figura 20. Por lo tanto, dado que la red de nanotubos es robusta, una deformación destruirá algunos caminos,

pero el material seguirá siendo conductor, como se muestra en la Figura 21, donde en la izquierda se muestra un nanocompósito con alta concentración, y por lo tanto una red robusta.^[22] Al aplicar una deformación, aún existen varios caminos conductores. A la derecha, una red donde existe sólo un camino percolado, y por lo tanto, al destruirse dicho camino, deja de existir conducción eléctrica.

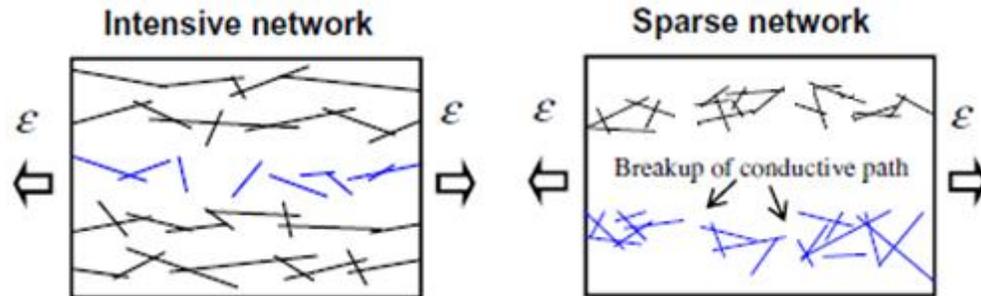


Figura 21 Diagrama de destrucción de caminos para redes robustas y frágiles.^[22]

Cabe recordar que el punto de percolación ocurre cuando se forma el primer camino conectado de nanotubos que atraviesa el compósito, generando un gran aumento en la conductividad de éste. Al existir sólo un camino conductivo, la resistencia del compósito será muy sensible a las deformaciones, pudiendo una pequeña deformación generar una disminución considerable de la conductividad.^[63-65] Esto corresponde a la región II de la Figura 20. Por lo tanto, si se desea utilizar un nanocompósito como un sensor de deformaciones, su mejor rendimiento será cercano a su punto de percolación, ya que es el punto donde la conductividad es más sensible a las deformaciones.

Capítulo 2: Simulaciones reportadas

En este trabajo se realizará la simulación de un nanocompósito de CNT/polímero bajo deformaciones. A continuación se presentan los modelos y métodos reportados anteriormente sobre el tema, los cuáles se utilizan como base para el desarrollo del presente trabajo. Los principales autores considerados son Bao ^[37,66], De Vivo ^[38,67], Gong ^[51,68,69] y Hu ^[22,60,70]

2.1 Método de Monte Carlo

Las simulaciones realizadas se basan en el método de Monte Carlo. Éste método es un método computacional estadístico basado en la repetición de un experimento simulado computacionalmente, generado a partir un muestreo de número generados aleatoriamente. Aplicado al problema estudiado, el método de Monte Carlo se implementa como una serie de pasos consistente en: ^[68]

- 1) Establecer los parámetros que determinan las condiciones para el experimento simulado. En el siguiente capítulo se especifican cuales son las condiciones relevantes para este trabajo.
- 2) Generar una configuración inicial para un conjunto de nanotubos dentro de un volumen representativo, donde las posiciones y orientaciones de éstos son determinados a partir de valores aleatorios generados dentro de los parámetros establecidos. Los parámetros usados en simulaciones de nanocompósitos se especifican en los siguientes capítulos.
- 3) Calcular a partir de dicha configuración los resultados que interesen. En este caso, se calcula la ocurrencia de percolación, mediante el método de asignación de clusters y la conductividad (o resistencia) eléctrica, resolviendo el circuito eléctrico asociado a la red de nanotubos.
- 4) Repetir los 3 primeros pasos una cantidad determinada de veces. En el caso de los trabajos emencionados, el número es típicamente de 100 o más.

Cabe notar que el método de Monte Carlo es estadístico en vez de determinista, por lo que en vez de obtenerse un valor determinado fijo, se obtiene una distribución de resultados. Dicha distribución, teóricamente es una distribución normal en torno al promedio y con cierta desviación estándar. El valor del promedio se considera como el resultado de la simulación y la desviación estándar es el error del método. De acuerdo al teorema del límite central, dicha desviación estándar disminuye como $1/\sqrt{N_{mc}}$ donde N_{mc} es el número de repeticiones realizadas. Por lo tanto, a mayor número de repeticiones, menor es el error cometido al aplicar el método. ^[71]

2.2 Modelos para distintas configuraciones

2.2.1 Geometría de un nanotubo

En simulaciones reportadas se han utilizado distintas geometrías de nanotubos. El caso más simple es el de un nanotubo rígido, consistente en un cilindro de determinado

largo y diámetro. Dentro de dichos trabajos, algunos autores, como De vivo^[67] y Hu^[22] han usado el mismo largo para todos los nanotubos^[62,72], mientras que otros han usado largo de nanotubos variable, definido por una distribución de Weibull, dada por $l = F^{-1}(rand)$, con $F(x) = 1 - \exp(-ax^b)$, donde $rand$ es un número aleatorio entre 0 y 1 y donde a, b son parámetros de la distribución.^[66,68] En la Figura 22 se muestra la distribución de probabilidad del largo de los CNT para distintos valores de a y b .^[73]

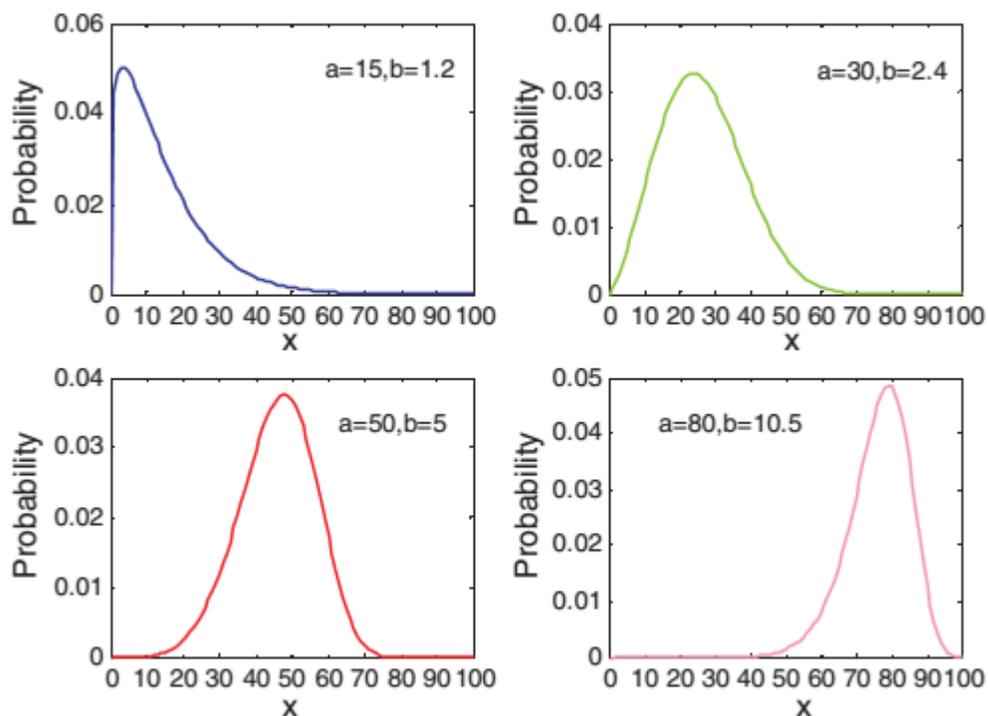


Figura 22: Distribución de Weibull para distintos parámetros de a y b .

Por otra parte, algunos autores utilizan nanotubos flexibles, que consisten en un cierto número de segmentos cilíndricos de igual largo unidos entre sí. El ángulo entre cada par de segmentos cilíndricos se establece de manera aleatoria, pero restringido a un ángulo máximo permitido. En la Figura 23 se observa en esquema de los nanotubos flexibles.^[22,37,74]

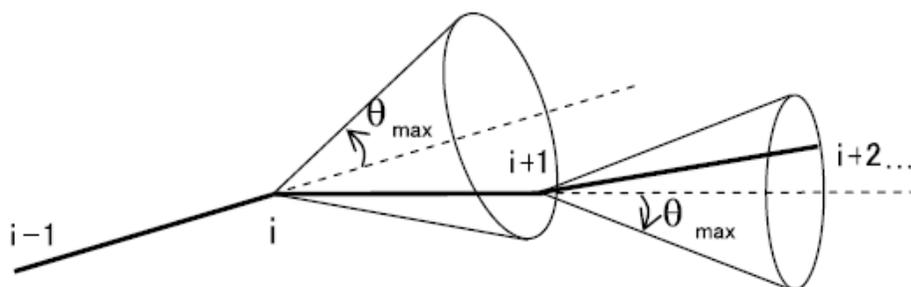


Figura 23: Modelo de nanotubos flexibles compuestos por segmentos iguales unidos entre sí, con orientaciones dentro de un cono dado por el ángulo máximo permitido.^[22]

Otros autores incluso han usado otras formas, como arcos de circunferencia^[75] o formas “de codo”^[76,77], dado por dos segmentos unidos formando un ángulo γ fijo entre ellos, e igual para todos los nanotubos, como se muestra en la Figura 24.

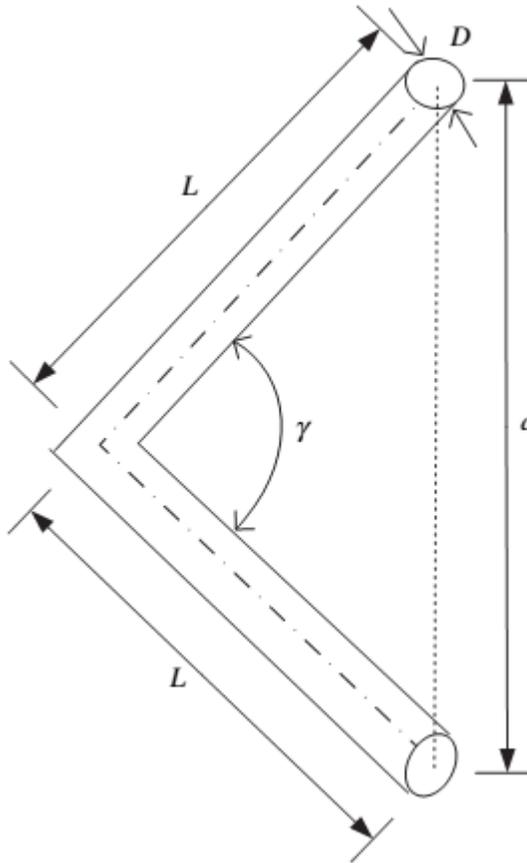


Figura 24: Nanotubo con forma “de codo”, dado por dos segmentos unidos formando un ángulo γ fijo entre ellos, e igual para todos los nanotubos.^[76]

2.2.2 Dimensiones del sistema

Para las simulaciones, se considera un volumen representativo, dentro del cual se encontrarán los nanotubos. Dicho volumen está dado por los siguientes tres parámetros:

- 1) L_x , el largo en el eje x del volumen representativo
- 2) L_y , el largo en el eje y del volumen representativo
- 3) L_z , el largo en el eje z del volumen representativo

Es importante elegir el tamaño del volumen representativo adecuadamente, ya que para volúmenes muy pequeños, la desviación en los resultados obtenidos por las muestras aleatorias es considerable. Al aumentar el tamaño del volumen, los resultados se vuelven menos variables y comienzan a converger a un rango acotado de valores. Por otra parte, mientras más grande es el volumen utilizado, mayor es la cantidad de

nanotubos necesarios para obtener percolación, aumentando el costo computacional del programa. [70]

De Vivo y Hu utilizan un volumen representativo sin condiciones de borde. En este caso, Hu muestra que para un cubo de lados correspondientes a cinco veces el largo de un CNT, los resultados presentan una convergencia adecuada, como se observa en la Figura 25. [70]

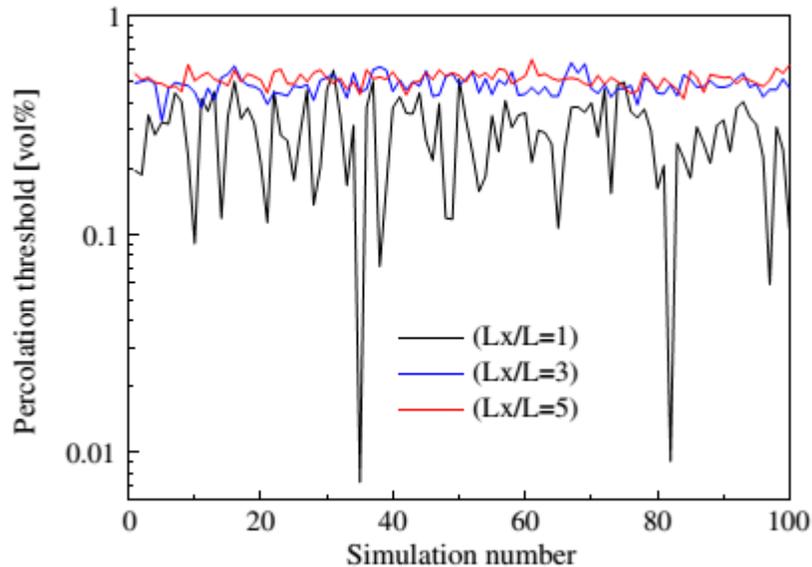


Figura 25: Estabilidad de resultados para distintos largos del volumen representativo [70]

En el caso de los trabajos de Bao y Gong, se utilizan condiciones de borde periódicas, en donde si parte de un nanotubo atraviesa alguna de las paredes del volumen representativo, ésta reaparece a través del lado opuesto. Para dichas condiciones, el volumen representativo utilizado es de menor que dos veces el largo del CNT. [66,69]

2.2.3 Distribución de los nanotubos

En las simulaciones reportadas, se han considerado principalmente dos distribuciones para los nanotubos. La primera, es una distribución dispersa. En ésta distribución, los nanotubos se ubican aleatoriamente dentro del volumen representativo, siguiendo una distribución uniforme. [38,68,72,74,75]. La segunda forma de distribuir los CNT es considerándolos aglomerados. Los nanotubos aglomerados se ubican siguiendo una distribución normal en torno al punto de aglomeración. Se puede determinar el número de puntos de aglomeración, y éstos pueden estar ubicados regularmente a lo largo de cada eje, o pueden ser posicionados aleatoriamente. [22,37,51,66]

2.2.3.1 Nanotubos dispersos

Para el caso de nanotubos dispersos, la posición de cada nanotubo se asigna aleatoriamente. Los cuatro autores citados utilizan un método similar. En el caso de nanotubos rígidos, basta establecer la posición del centro de masa y la orientación del nanotubo, dada por los ángulos de elevación y de barrido, θ y ϕ , definidos como se muestra en la Figura 26. El ángulo de elevación θ se mide con respecto al eje z, mientras que el ángulo de barrido ϕ se mide con respecto al eje x. En el caso de nanotubos flexibles formados por n segmentos, se requiere establecer la posición de los $(n + 1)$ puntos correspondientes a los extremos de cada segmento.^[37,67] Dichas posiciones se establecen también a partir de una posición inicial y generando cada segmento siguiente a partir de la posición del extremo anterior y según las orientaciones dadas.

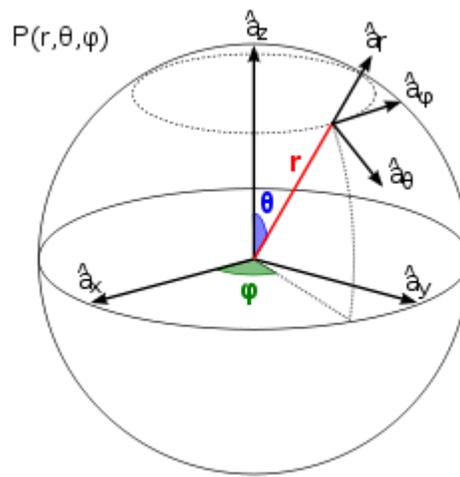


Figura 26: Coordenadas esféricas. Cada punto está definido por el radio r , el ángulo de elevación θ , y el ángulo de barrido ϕ .

Por lo tanto, para cada nanotubos disperso generamos, primero la posición del extremo inicial del nanotubo. Dicha posición es aleatoria, dentro del volumen representativo. Así, si definimos la función

$$rand = \text{número aleatorio entre 0 y 1} \quad (3)$$

La posición del extremo inicial, dada por las coordenadas x_1, y_1, z_1 es

$$x_1 = rand \times L_x, y_1 = rand \times L_y, z_1 = rand \times L_z \quad (4)$$

Además, es necesario conocer las orientaciones entre cada par de segmentos. Dichas orientaciones deben estar acotadas por el cono máximo definido por el parámetro θ_{max} , es decir $\theta_i \in [-\theta_{max}, \theta_{max}]$ y $\phi_i \in [-\theta_{max}, \theta_{max}]$ donde $i = 1..n$. Por lo tanto, establecemos las orientaciones como sigue:^[78,79]

$$\phi_i = (\text{rand} \cdot 2 - 1) \cdot \theta_{max} , \quad i = 1..n \quad (5)$$

$$\theta_i = \text{acos} \left((\text{rand} \cdot 2 - 1) \cdot \frac{\theta_{max}}{\pi/2} \right) , \quad i = 1..n \quad (6)$$

Una vez que se conocen la posición inicial y todos los ángulos, se pueden determinar las n posiciones faltantes, mediante el uso de coordenadas esféricas.

$$x_{i+1} = x_i + \left(\frac{L}{n}\right) \cos(\theta_i) \cos(\phi_i) \quad (7)$$

$$y_{i+1} = y_i + \left(\frac{L}{n}\right) \cos(\theta_i) \sin(\phi_i) \quad (8)$$

$$z_{i+1} = z_i + \left(\frac{L}{n}\right) \sin(\theta_i) \quad (9)$$

En la Figura 27 se muestra un diagrama de un nanotubo flexible compuesto por 5 segmentos ($n = 5$). Por simplicidad del dibujo se omiten los ángulos ϕ entre los segmentos.

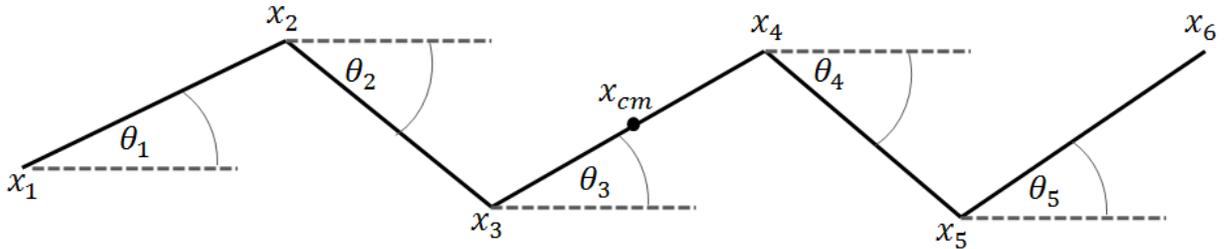


Figura 27: Diagrama de un nanotubo compuesto por 5 segmentos ($n = 5$). Se muestran las posiciones del centro de masa y cada extremo, además del ángulo entre los segmentos.

2.2.3.2 Nanotubos aglomerados

Para generar nanotubos aglomerados en torno a un punto, se debe, primero, establecer un punto de aglomeración. Este es un punto espacial, determinado por tres coordenadas Lxc, Lyc, Lzc . Para que dicho punto, sea efectivamente un punto de aglomeración, se generan las posiciones de los nanotubos siguiendo una distribución normal o *gaussiana* en torno al punto de aglomeración. Es decir, mientras más alejado esté un punto del punto de aglomeración, menor será la probabilidad de encontrar un nanotubo en dicho punto. En los trabajos citados, los puntos de aglomeración están fijos, y se utilizan uno o dos aglomerados, en el caso de Gong y De Vivo, y hasta cuatro aglomerados para el caso de Hu.

Si denotamos como L_{xc}, L_{yc}, L_{zc} las coordenadas de un punto de aglomeración, la posición de un nanotubo se genera aleatoriamente en torno a dicho aglomerado será utilizando el método de Box-Muller, el cual reproduce una distribución normal o *gaussiana* en torno al punto de aglomeración^[63]. Este método asigna la posición mediante la ecuación

$$x_{1_{aglom}} = L_{xc} + L_x \sigma \sqrt{-2 \ln(U_{x1})} \cos(2\pi U_{x2}) \quad (10)$$

Donde,

$$U_{x1} = rand_1, U_{x2} = rand_2 \quad (11)$$

y

$$\sigma = R / \sqrt{2 \ln(N)} \quad (12)$$

Siendo R el radio del aglomerado

Los cálculos para $y_{1_{aglom}}$ y $z_{1_{aglom}}$ son análogos.

2.3 Deformación

Al aplicar una deformación sobre el nanocompósito, cambia la configuración de los nanotubos dentro del polímero. Este cambio se puede caracterizar mediante el cambio de las diversas variables que determinan dicha configuración. Las variables que cambian son las dimensiones del volumen representativo, L_x, L_y, L_z , las posiciones de los nanotubos, x, y, z y las orientaciones de los nanotubos, θ, ϕ .^[51,62]

En las simulaciones reportadas existen dos métodos distintos para recalculer las posiciones y orientaciones de los nanotubos tras la deformación. Cabe destacar que ambos métodos corresponden a deformación de nanotubos rígidos,^[51,62] También es importante mencionar que, ambos métodos consideran que el largo de los nanotubos se mantiene constante ante la deformación. Lo anterior, dado que la matriz polimérica es mucho más sensible a deformaciones axiales que el nanotubo, por lo que se considera que solamente la matriz cambia de dimensiones.

El primer método para la deformación, empleado por De Vivo, y que se encuentra explicado en mayor detalle en un trabajo de Taya^[62] consiste en reposicionar el centro de masa del nanotubo y calcular las nuevas orientaciones, para luego, utilizando coordenadas esféricas calcular la posición de los extremos del nanotubo. Para desarrollar las ecuaciones, se utiliza el diagrama mostrado en la Figura 28:

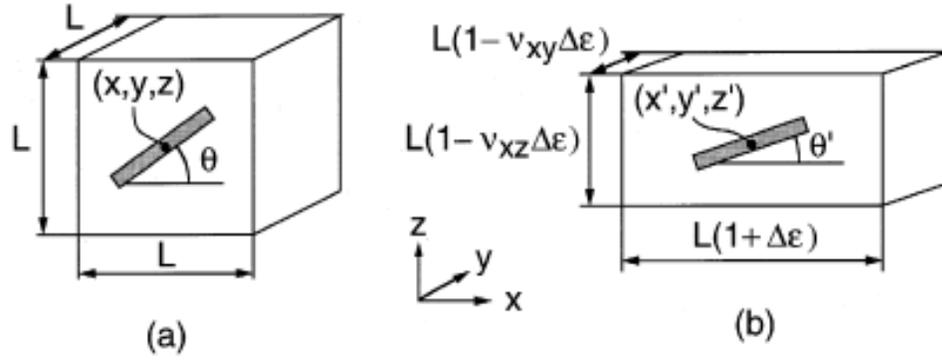


Figura 28: Efecto de aplicar una deformación al nanocompuesto. Cambian las posiciones x, y, z y las orientaciones, θ, ϕ del nanotubo.^[62]

Se observa que los valores de las nuevas variables son:

$$L'_x = L_x(1 + \varepsilon) \quad x'_i = x_i(1 + \varepsilon) \quad (13)$$

$$L'_y = L_y(1 - \nu\varepsilon) \quad y'_i = y_i(1 - \nu\varepsilon) \quad (14)$$

$$L'_z = L_z(1 - \nu\varepsilon) \quad z'_i = z_i(1 - \nu\varepsilon) \quad (15)$$

Donde las variables con “prima” corresponden a las variables después de la deformación y ν corresponde al coeficiente de Poisson, característico de cada polímero.

Además, se tienen las ecuaciones que relacionan las posiciones con los ángulos:

$$x_i = l \sin(\theta_i) \cos(\phi_i) \quad x'_i = l' \sin(\theta'_i) \cos(\phi'_i) \quad (16)$$

$$y_i = l \sin(\theta_i) \sin(\phi_i) \quad y'_i = l' \sin(\theta'_i) \sin(\phi'_i) \quad (17)$$

$$z_i = l \cos(\theta_i) \quad z'_i = l' \cos(\theta'_i) \quad (18)$$

Desarrollando las ecuaciones anteriores, se puede calcular los nuevos ángulos después de la deformación a partir de los ángulos previos a la deformación.

$$\tan(\phi'_i) = \tan(\phi_i) \cdot \left(\frac{1 - \nu\varepsilon}{1 + \varepsilon} \right) \quad (19)$$

$$\tan(\theta'_i) = \tan(\theta_i) \cdot \frac{\sin(\phi_i)}{\sin(\phi'_i)} \quad (20)$$

Por otra parte, el segundo método, empleado por Gong ^[51] se basa en calcular la posición que tendrían los extremos del nanotubo si se hubieran deformado junto al polímero, y luego, dado que existe la condición de que el largo del nanotubo no cambie, los extremos se acercan hasta que el nanotubo alcance la longitud original. Esto se expresa mediante las ecuaciones:

$$x'_{i\ cm} = x_i(1 + \varepsilon) \quad (21)$$

$$y'_{i\ cm} = y_i(1 - \nu\varepsilon) \quad (22)$$

$$z'_{i\ cm} = z_i(1 - \nu\varepsilon) \quad (23)$$

$$x'_{i\ 0} = x'_{i\ cm} - (x'_{i\ cm} - x'_{i\ 0}) \cdot \left(\frac{l}{l'}\right) \quad x'_{i\ 1} = x'_{i\ cm} + (x'_{i\ 1} - x'_{i\ cm}) \cdot \left(\frac{l}{l'}\right) \quad (24)$$

$$y'_{i\ 0} = y'_{i\ cm} - (y'_{i\ cm} - y'_{i\ 0}) \cdot \left(\frac{l}{l'}\right) \quad y'_{i\ 1} = y'_{i\ cm} + (y'_{i\ 1} - y'_{i\ cm}) \cdot \left(\frac{l}{l'}\right) \quad (25)$$

$$z'_{i\ 0} = z'_{i\ cm} - (z'_{i\ cm} - z'_{i\ 0}) \cdot \left(\frac{l}{l'}\right) \quad z'_{i\ 1} = z'_{i\ cm} + (z'_{i\ 1} - z'_{i\ cm}) \cdot \left(\frac{l}{l'}\right) \quad (26)$$

Donde

$$l' = \sqrt{(x_{i\ 1} - x_{i\ 0})^2 \cdot (1 + \varepsilon)^2 + (y_{i\ 1} - y_{i\ 0})^2 \cdot (1 - \nu\varepsilon)^2 + (z_{i\ 1} - z_{i\ 0})^2 \cdot (1 - \nu\varepsilon)^2} \quad (27)$$

2.4 Resumen de los modelos y autores

Para concluir esta sección, se entrega una tabla con los modelos adoptados por los distintos autores.

Tabla 4: Resumen de los modelos adoptados por los distintos autores

	Bao	De Vivo	Gong	Hu
Largo del CNT	Distribución Weibull	Uniforme	Distribución Weibull	Uniforme
Forma del CNT	Rígido y Segmentado	Rígido	Rígido	Segmentado
Distribución	Dispersos y aglomerados	Dispersos	Dispersos y aglomerados	Dispersos y aglomerados
Condiciones de borde	Periódicas	No aplica	Periódicas	No aplica
Ecuación Deformación	No considerada	Angular	Ajustando largo	No informado

2.5 Determinación de parámetros

Una vez establecido un modelo para generar la configuración de los CNT, se procede a calcular los resultados de interés, en particular, la ocurrencia de percolación y la resistencia del compuesto. El detalle y desarrollo de los métodos se muestra a continuación.

2.5.1 Distancia mínima entre nanotubos

Como se ha visto, los nanotubos se consideran en contacto cuando están a una distancia menor que la distancia máxima que permite la ocurrencia de efecto túnel. Por lo tanto, es necesario conocer la distancia mínima entre los nanotubos para determinar cuáles están en contacto y luego saber si ocurre percolación. Es importante mencionar que en este paso, el cálculo de la distancia entre cada par de los N nanotubos, es el que representa un mayor costo de cálculo dentro de la simulación. Además, como se consideran los pares de nanotubos, la cantidad de distancias a calcular aumenta proporcional a N^2 .

Por otra parte, sólo interesan los pares de nanotubos que se encuentran a una distancia mínima menor que la distancia de corte del efecto túnel. Como se observa en la Figura 29, para que esto sea posible, la distancia entre los centros de masa del par nanotubos considerados, tiene que ser menor o igual que la suma de la distancia de corte del efecto túnel, más el diámetro de los nanotubos más el largo de estos. Si la distancia entre los centros de masa de los nanotubos es mayor a la descrita, no existe posibilidad de contacto entre ellos.

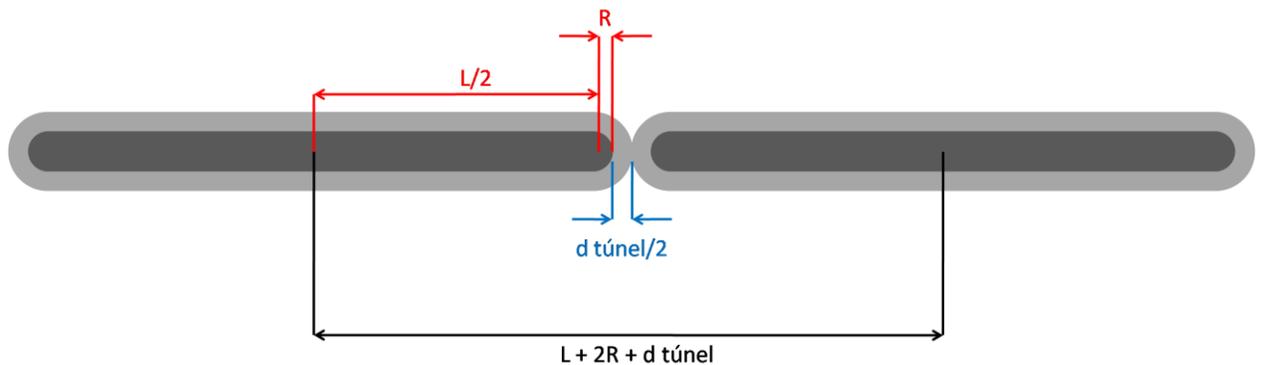


Figura 29: Distancia máxima entre dos CNT en contacto

Debido a lo anterior, se reduce la cantidad de cálculos limitándose a calcular la distancia mínima sólo para los nanotubos que cumplen la última condición. Es decir, se calcula la distancia mínima entre los nanotubos sólo si

$$d_{cm} < L + d_0 + dt$$

Una vez que se ha verificado que es posible el contacto entre los nanotubos, se procede a calcular la distancia mínima. Para este caso, la ubicación del contacto depende de la posición relativa de los nanotubos, y se pueden dar tres casos, que el

contacto ocurra entre dos lados, entre un lado y un extremo, o entre dos extremos. Estos tres casos se grafican a continuación.^[61]

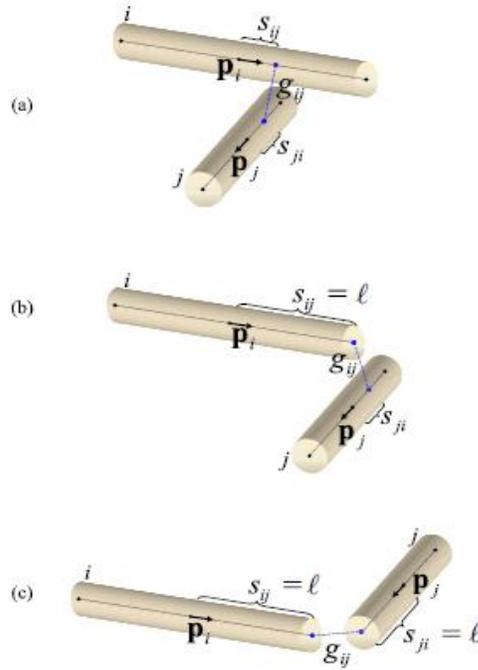


Figura 30: Posibles tipos de contacto entre CNT: (a) lado-lado, (b) lado-extremo, (c) extremo-extremo.^[61]

Para calcular cuál es la distancia mínima, es necesario conocer en que puntos del nanotubo se da dicha distancia. Para esto, primero es necesario encontrar el punto de distancia mínima entre las rectas correspondientes el eje axial de los nanotubos. Se designarán dichos nanotubos con los índices i, j . Luego se introducen dos variables, s_{ij} y s_{ji} . La distancia s_{ij} corresponde a la distancia desde el centro de masa del nanotubo i al punto donde ocurre la menor distancia entre las rectas axiales de los nanotubos. De manera análoga, s_{ji} corresponde a la distancia desde el centro de masa del nanotubo j al punto donde ocurre la menor distancia entre las rectas axiales de los nanotubos. Es importante mencionar que el punto de distancia mínima entre los ejes axiales puede darse fuera de los nanotubos, es decir las distancias s_{ij} y s_{ji} pueden ser mayor que el largo del nanotubos.^[61]

Para calcular las distancias anteriormente descritas, se introduce la función

$$g(s'_{ij}, s'_{ji}) = |\vec{r}_j + s'_{ji} \vec{p}_j - \vec{r}_i - s'_{ij} \vec{p}_i| \quad (28)$$

Esta función corresponde a la distancia entre las líneas axiales de los nanotubos para cualquier par de distancias s'_{ij} y s'_{ji} , como se muestra en la Figura 31

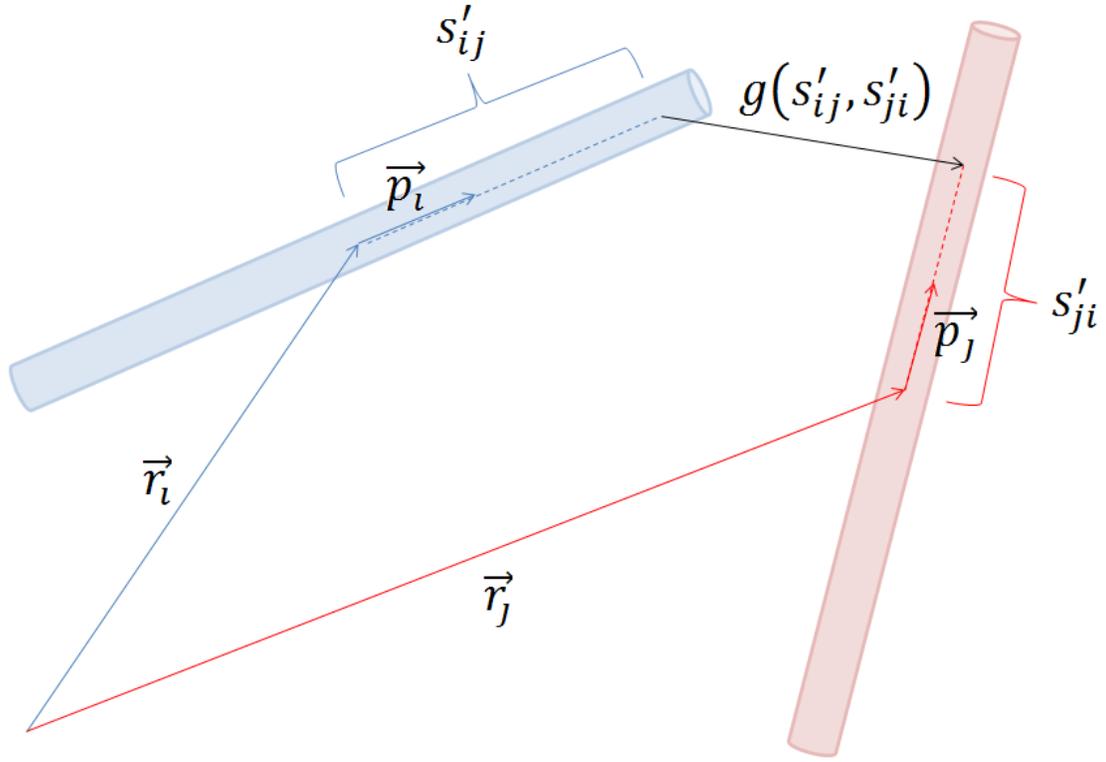


Figura 31: Esquema de la distancia entre dos puntos de la línea axial de dos nanotubos.

Luego, se buscan las distancias s_{ij} y s_{ji} que minimicen dicha función. Esto es,

$$\frac{\partial g}{\partial s_{ij}} = 0 \quad \frac{\partial g}{\partial s_{ji}} = 0 \quad (29)$$

Resolviendo el par de ecuaciones anteriores, se llega a

$$s_{ij} = \frac{[(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{p}_j](\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j) - (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{p}_i}{1 - (\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j)^2} \quad (30)$$

$$s_{ji} = \frac{[(\vec{r}_j - \vec{r}_i) \cdot \vec{p}_i](\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j) - (\vec{r}_j - \vec{r}_i) \cdot \vec{p}_j}{1 - (\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j)^2} \quad (31)$$

Ahora, como se mencionó anteriormente, estas distancias pueden ser mayores que los largos de los nanotubos, y por tanto es necesario verificar dichos casos. Dependiendo de los valores, se pueden tener nueve casos posibles. La forma de actualizar s_{ij}, s_{ji} es cada caso se describe en la Tabla 5 ^[61], en donde $l = \frac{L}{2}$, corresponde a la mitad del largo de un nanotubo.

Tabla 5: Valor de las variables que determinan la distancia mínima entre dos nanotubos para los distintos tipos de contacto.

Valores originales de s_{ij}, s_{ji}	Tipo de interacción	s_{ij}	s_{ji}
$ s_{ij} < l \quad s_{ji} < l$	lado - lado	s_{ij} no cambia	s_{ji} no cambia
$ s_{ij} < l \quad s_{ji} > l$	extremo - lado	$\vec{p}_i \cdot (\vec{r}_j + l \vec{p}_j - \vec{r}_i)$	l
$ s_{ij} < l \quad s_{ji} < -l$	extremo - lado	$\vec{p}_i \cdot (\vec{r}_j - l \vec{p}_j - \vec{r}_i)$	$-l$
$s_{ij} > l \quad s_{ji} < l$	extremo - lado	l	$\vec{p}_j \cdot (\vec{r}_i + l \vec{p}_i - \vec{r}_j)$
$s_{ij} < -l \quad s_{ji} < l$	extremo - lado	$-l$	$\vec{p}_j \cdot (\vec{r}_i - l \vec{p}_i - \vec{r}_j)$
$s_{ij} > l \quad s_{ji} > l$	extremo - extremo	l	l
$s_{ij} > l \quad s_{ji} < -l$	extremo - extremo	l	$-l$
$s_{ij} < -l \quad s_{ji} > l$	extremo - extremo	$-l$	l
$s_{ij} < -l \quad s_{ji} < -l$	extremo - extremo	$-l$	$-l$

Ya calculados, s_{ij}, s_{ji} , finalmente la distancia mínima es ^[80]:

$$g_{ij} = |\vec{r}_j + s_{ji} \vec{p}_j - \vec{r}_i - s_{ij} \vec{p}_i| \quad (32)$$

Los nanotubos cuya distancia mínima es menor que la distancia de corte del efecto túnel se consideran en contacto.

2.5.2 Asignación de clusters

Un cluster es un conjunto de nanotubos que se encuentran conectados entre sí a través de un camino de nanotubos en contacto. Es decir, si para dos nanotubos se puede encontrar un grupo de nanotubos en contacto que los conecten, dichos nanotubos pertenecen al mismo cluster.

Una vez que se ha determinado la distancia mínima entre los nanotubos, y por lo tanto cuáles nanotubos están en contacto entre sí, se realiza la asignación de clusters. Para esto, a cada nanotubo se le asigna un índice usando los números naturales de manera consecutiva. En el ejemplo de la Figura 32 se muestra cada nanotubo asociado con un índice del 1 al 6.

El algoritmo para la asignación de los cluster se basa en un vector que guarde el índice del cluster al que pertenece cada nanotubo. Dicho vector, en un principio asigna

a cada nanotubo en un cluster diferente. Para el ejemplo, dicho vector sería $cluster = [1,2,3,4,5,6]$

Luego, se recorren todos los pares posibles de nanotubos, y si dos nanotubos están en contacto, se les asigna a ambos el menor de los índices de cluster. En el ejemplo, al considerar $CNT(1)$ y $CNT(2)$, como no están en contacto, el vector cluster no cambia. Sin embargo, al considerar $CNT(1)$ y $CNT(3)$ que sí están en contacto, se reasignan los valores de cluster en la posición 1 y 3. Como los valores de cluster en dichas posiciones son 1 y 3, a ambos se les asigna el valor menor, es decir 1. Así, el vector pasaría a ser $cluster = [1,2,1,4,5,6]$. De manera similar, al considerar $CNT(1)$ y $CNT(4)$ el vector se actualiza en las posiciones 1 y 4, pasando a ser $cluster = [1,2,1,1,5,6]$. Como $CNT(1)$ no está en contacto ni con $CNT(5)$ ni $CNT(6)$ el vector cluster se mantiene igual. Al continuar considerando el $CNT(2)$, se observa que está en contacto con el $CNT(4)$, por lo que hay que actualizar las posiciones segunda y cuarta del vector cluster. Los valores de dichas posiciones son 2 y 1 respectivamente. (El valor de la cuarta posición es 1 por que el $CNT(4)$ está en contacto con el $CNT(1)$). Así, a ambas posiciones se les asigna el valor menor de ambos, es decir 1, con lo que el vector se actualiza a $cluster = [1,1,1,1,5,6]$. De igual manera, consideran el contato entre los $CNT(5)$ y $CNT(6)$, el vector de asignación de cluster es finalmente $cluster = [1,1,1,1,5,5]$ y por lo tanto existen dos clusters, el cluster asociado al índice 1, compuesto por los $CNT(1)$, (2), (3) y (4) y el cluster asociado al índice 5, compuesto por los $CNT(5)$ y (6).

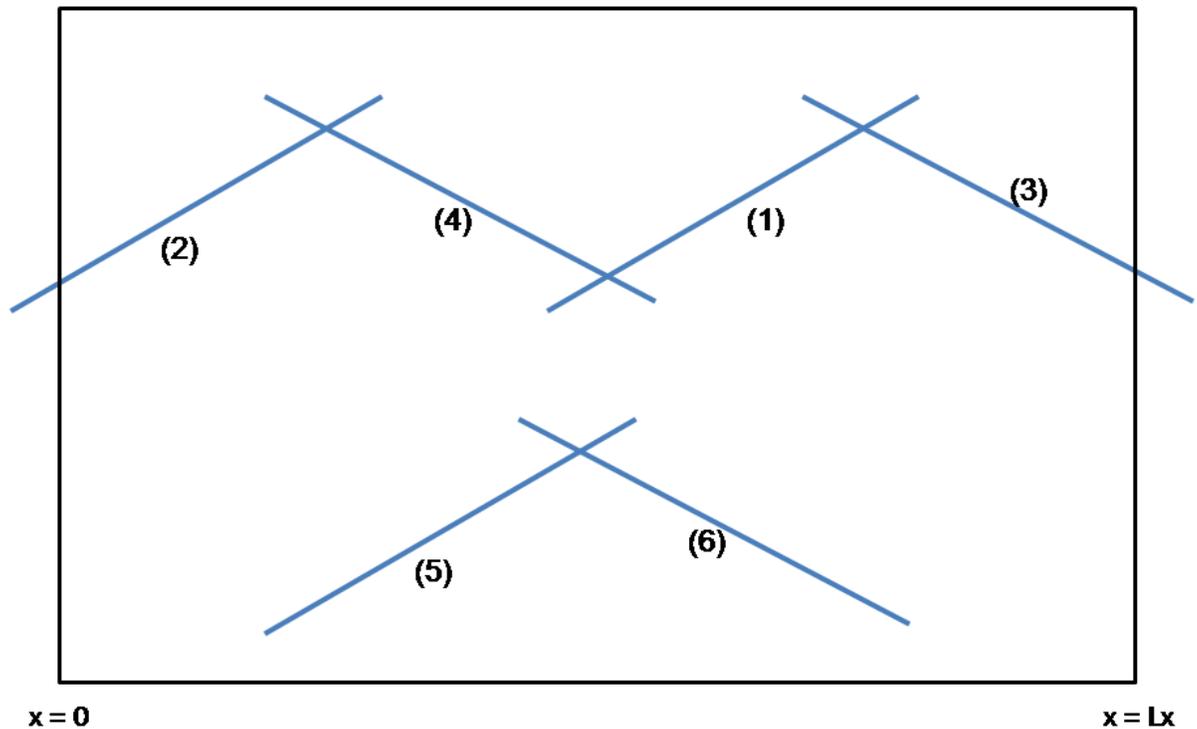


Figura 32: Ejemplo de asignación de clusters. A cada nanotubo se le asigna el índice indica. Hay dos cluster, asociados a los índices (1) y (5). El cluster con índice (1) percola.

2.5.3 Determinar percolación

Una vez determinados los clusters existentes, para cada cluster se determina si éste atraviesa el volumen representativo en el eje x . Para que un cluster atraviese el volumen representativo debe haber al menos un nanotubo perteneciente al cluster atravesando la pared del volumen representativo donde $x = 0$, (es decir, algún nanotubo debe tener coordenada $x < 0$) a la vez que tiene que haber otro nanotubo, también perteneciente al cluster que atraviese la pared del volumen correspondiente a $x = L_x$ (es decir, algún nanotubo debe tener coordenada $x > L_x$). Si dentro del cluster existen un par de nanotubos que cumplan las condiciones anteriores, dicho cluster ha percolado. En el ejemplo de la Figura 32, dentro del cluster asociado al índice (1), el nanotubo con índice (2) cumple la primera condición, mientras que el nanotubo con índice (3) cumple la segunda condición. Por lo tanto, dicho cluster percola.

2.5.4 Cálculo de la resistencia equivalente

Una vez determinados los CNT que percolan, el paso siguiente es calcular la resistencia equivalente de la red percolada. Para el caso de circuitos pequeños es posible realizar el cálculo de manera manual, o de manera computacional ingresando las ecuaciones correspondientes. Estas ecuaciones se basan en las leyes de voltaje y de corriente de Kirchhoff. Sin embargo, el circuito que se debe resolver tiene del orden de cientos o miles de resistencias, por lo que se necesita implementar un algoritmo que permita generar de manera sistemática las ecuaciones de Kirchhoff que resuelven el problema. Uno de los algoritmos que permite esto es el análisis de nodos modificado (MNA, por su sigla en inglés), el cual se detalla a continuación.^[63–65]

2.5.4.1 Análisis de nodos modificados (MNA)

El método MNA genera un sistema lineal de ecuaciones del tipo $A \cdot x = b$, donde A contiene la información de las resistencias del circuito, b contiene la información de los voltajes y corrientes aplicadas al circuito, y x contiene las incógnitas, que corresponden a los voltajes en los nodos, y la corriente que fluye a través del circuito.

La construcción de la matriz A del sistema se basa en la composición de las cuatro submatrices, G , B , C y D que se muestran en la Figura 33. La submatriz G es la que contiene la información de las resistencia entre los nodos, y la forma en que están conectados. La submatriz B contiene la información de cuáles corresponden a los nodos extremos, es decir, entre los nodos que se aplica el voltaje externo y los nodos que corresponden a tierras. La submatriz C corresponde a la submatriz B traspuesta, y la submatriz D corresponde a una matriz de ceros.

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \mathbf{G} & \mathbf{B} \\ \mathbf{C} & \mathbf{D} \end{bmatrix}$$

Figura 33: Forma de la matriz A del sistema $Ax = b$ que caracteriza al circuito

Para construir la submatriz G, se utilizan las ecuaciones de caída de corriente en cada resistencia. Si existe una resistencia entre los nodos i y j, se generan las ecuaciones mostradas en forma matricial en la Figura 34.

$$\begin{Bmatrix} I_i^e \\ I_j^e \end{Bmatrix} = [K_{ij}^e] \begin{Bmatrix} V_i \\ V_j \end{Bmatrix} = \frac{1}{R^e} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} V_i \\ V_j \end{Bmatrix}.$$

Figura 34: Ecuaciones de caída de voltaje en una resistencia^[63]

En la Figura 35 se muestra un circuito de ejemplo a partir del cual se mostrará como generar el sistema que describe el circuito.

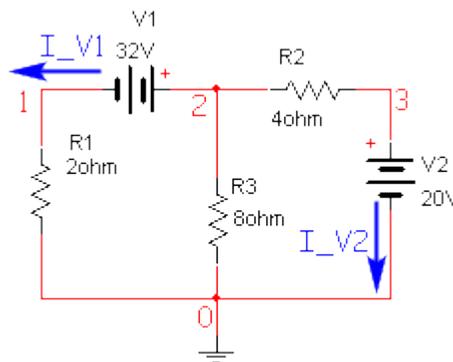


Figura 35: Circuito de ejemplo para explicar método MNA^[81]

La matriz G corresponde a la suma de todas las matrices descritas por las ecuaciones de la Figura 34. Dicho de otra manera, si una resistencia R conecta los nodos i y j, a la matriz G se le suman cuatro términos: $-1/R$ en la posición (i,j), $-1/R$ en la posición (j,i), $1/R$ en la posición (i,i) y finalmente $1/R$ en la posición (j,j). En el caso de que la resistencia R conecte el nodo i con la tierra, o con un nodo asociado a una entrada de voltaje, se suma a la matriz G tan sólo el término $1/R$ en la posición (i,i). Para el ejemplo de la Figura 35, la matriz G se muestra en la Figura 36

$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} \frac{1}{R_1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} & -\frac{1}{R_2} \\ 0 & -\frac{1}{R_2} & \frac{1}{R_2} \end{bmatrix}$$

Figura 36: Matriz G para el circuito mostrado en la Figura 35

La submatriz B corresponde a un vector que contiene ceros en todas las posiciones, excepto en las que corresponde a nodos de entrada o salida de voltaje externas. Si el nodo i corresponde a una entrada de voltaje, la posición i del vector B corresponde a un 1. Si el nodo i corresponde a una salida de voltaje, la posición i del vector B toma el valor -1, excepto en el caso que sea tierra, para el cual toma el valor cero. La matriz B para el ejemplo de la Figura 35 se muestra en la Figura 37

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Figura 37: Matriz B para el circuito mostrado en la Figura 35

Como se indicó anteriormente, la matriz C corresponde a la transpuesta de la matriz B, y la matriz D corresponde a una matriz de ceros que completa la matriz A.

Por otra parte, como se indicó anteriormente, la matriz B contiene la información de las entradas de voltaje del sistema. Como el sistema sólo presenta la aplicación de voltaje entre los nodos extremos, correspondientes a los CNT que atraviesan el volumen representativo, el vector b, se compone de ceros en todas sus posiciones exceptuado la última, en donde toma el valor del voltaje V aplicado al sistema. Con respecto al vector x, este contiene en sus variables a los voltajes en cada nodo, exceptuando el último valor, el que corresponde a la corriente I que fluye a través del circuito. Utilizando todo lo anterior, el sistema lineal formado a partir del ejemplo de la Figura 35 se muestra en la Figura 38

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{R_1} & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} & -\frac{1}{R_2} & 1 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{R_2} & \frac{1}{R_2} & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_{-1} \\ v_{-2} \\ v_{-3} \\ i_{-V1} \\ i_{-V2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ V1 \\ V2 \end{bmatrix}$$

Figura 38: Sistema lineal formado a partir del circuito de la Figura 35

Finalmente, utilizando el valor de la corriente I y el voltaje V , aplicando la ley de Ohm, se puede calcular la resistencia equivalente del circuito, mediante $R = V/I$. En el caso estudiado, se aplica sólo una fuente de voltaje, entre los extremos del compuesto, por lo que la resistencia equivalente, utilizando la notación de la Figura 38 es del tipo $R_{eq} = V1/i_{-V1}$.

2.5.4.2 Solución del sistema

El sistema lineal generado mediante el método MNA es un sistema de un tamaño de un orden de 10^3 . Estos sistemas de gran tamaño en general no son sencillos de resolver, ya que los métodos comunes como eliminación de Gauss o inversión de la matriz A gastan mucho tiempo y memoria, además de que se pueden generar errores de redondeo. Sin embargo, el sistema generado por el método MNA es un sistema *sparse*, es decir, gran parte de sus elementos son cero., lo que puede ser aprovechado en la resolución del sistema, permitiendo encontrar la solución en un menor tiempo. Sin embargo, dicha solución no es trivial de implementar, y escapa a los objetivos de este trabajo, por lo que se recurre a una biblioteca ya implementada especialmente para resolver sistemas lineales *sparse* derivados de circuitos eléctricos, desarrollada por Davis bajo el nombre de método KLU.^[82,83]

2.5.4.3 Cálculo de la resistencia media

Para calcular la media a partir de las distintas repeticiones usadas para el método de Monte Carlo, es usual utilizar la media aritmética, es decir, el promedio. Sin embargo, la resistencia obtenida en las distintas repeticiones sigue una ley de exponentes. Para los casos en que no existe percolación, la resistencia es del orden de 10^4 [Ω], mientras que en el caso que existe percolación dicha resistencia tiene valores típicamente del orden de 10^{-2} [Ω] a 10^{-3} [Ω]. Habiendo dicha diferencia en los valores, el promedio no funciona como una buena media, ya que los valores bajos prácticamente no inciden en el

valor final. Considerando que la resistencia tiene un rango en varios ordenes de magnitud, se utiliza la media sobre los logaritmos de las resistencias, esto es

$$\log_{10} \bar{R} = \frac{\sum_1^{N_{mc}} (\log_{10} R_i)}{N_{mc}} \quad (33)$$

Utilizando las propiedades del logaritmo para desarrollar el lado derecho se obtiene

$$\frac{\sum_1^{N_{mc}} (\log_{10} R_i)}{N_{mc}} = \frac{\log_{10} (\prod_1^{N_{mc}} R_i)}{N_{mc}} = \log_{10} \left(\prod_1^{N_{mc}} R_i \right)^{\frac{1}{N_{mc}}} = \log_{10} \left(\sqrt[N_{mc}]{\prod_1^{N_{mc}} R_i} \right) \quad (34)$$

Con lo que finalmente se tiene que

$$\bar{R} = \sqrt[N_{mc}]{\prod_1^{N_{mc}} R_i} \quad (35)$$

Esta última expresión corresponde a la media geométrica. Por lo tanto, la resistencia media se calcula como la media geométrica de las resistencias obtenidas en las repeticiones del método de Monte Carlo.

Capítulo 3: Alcances del Trabajo de Título

3.1 Motivación

Como ya se ha mencionado, los nanocompuestos con rellenos de nanotubos de carbono son potenciales candidatos a ser excelentes sensores mecánicos. En este trabajo se busca dar una explicación del comportamiento del nanocompuesto ante deformaciones en base a la configuración de los mismos nanotubos en la matriz polimérica. El entender dicho comportamiento, además permitirá mejorar los procesos de producción de estos sensores.

Este trabajo se desarrolla mediante simulaciones computacionales, las cuales buscan reproducir y explicar el comportamiento obtenido en las pruebas experimentales. Por otra parte, las simulaciones permiten explorar diversos escenarios a un bajo costo.

En cuanto a los modelos computacionales, existen diversas publicaciones que han estudiado este problema bajo diversos supuestos y configuraciones. En particular, como se pudo notar en el capítulo anterior, existen publicaciones que consideran a los nanotubos dispersos, o sea, que cumplen con una distribución espacial aleatoria, o que los consideran aglomerados, es decir, distribuidos en torno a un punto. Sin embargo, no hay estudios que consideren configuraciones mixtas, en donde haya simultáneamente nanotubos dispersos y aglomerados. Eso motiva a que este trabajo se centre en el estudio de este último tipo de configuraciones.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivos generales

Simular computacionalmente el comportamiento configuracional de compósitos de nanotubos de carbono en una matriz polimérica sometida a una deformación mecánica, que permitan mostrar el comportamiento piezoresistivo de un nanocompuesto.

3.2.2 Objetivos específicos

Desarrollar un modelo que simule el comportamiento de nanocompuesto de CNT sometido a una deformación, e implementar dicho modelo en un programa.

Utilizar el método de Monte Carlo para estudiar el comportamiento promedio de los nanocompuestos sometido a deformación.

Implementar una versión paralelizada del programa, y ejecutarla en un cluster, obteniendo los resultados para las distintas configuraciones generadas por el método de Monte Carlo.

Procesar, agrupar, y promediar los datos obtenidos, y generar gráficos que permitan visualizar los resultados.

Estudiar la conductividad eléctrica para diferentes configuraciones. Dentro de estas configuraciones, usar distintas concentraciones de CNT, distintos estados de dispersión de los CNT, distintos grados de flexibilidad de los CNT.

Estudiar el cambio de la conductividad eléctrica al aplicar una deformación sobre el nanocompósito, para las diferentes configuraciones mencionadas

3.3 Metodología

Se realizarán simulaciones utilizando el método de Monte Carlo. Por cada conjunto de parámetros se generarán distintas condiciones iniciales de manera aleatoria, y se utilizará el promedio de los resultados obtenidos para cada condición inicial.

Las simulaciones se realizarán en los lenguajes de programación MATLAB y C++.

Se iniciará programando en MATLAB sistemas pequeños, y observando gráficamente el comportamiento de dichos sistemas.

Luego se replicará el código en C++, el cual utiliza menos recursos que MATLAB, siendo así más rápido y permitiendo trabajar con sistemas de mayor tamaño.

Debido a la gran cantidad de repeticiones que se realizan por cada conjunto de parámetros, se utiliza un cluster, en donde las simulaciones pueden ser realizadas en paralelo.

Los datos de cada simulación se irán guardando en archivos de textos. Dada la gran cantidad de datos generados por las simulaciones, para el manejo de dichos archivos se utilizará el programa "R", mediante el cual, luego de seleccionar y ordenar los datos deseados, se dispondrán en un formato que pueda ser cargado a MATLAB.

Finalmente, usando MATLAB se generarán y guardarán los diversos gráficos que permitan apreciar los resultados y la influencia de los distintos parámetros.

Capítulo 4: Simulación

En el Capítulo 2: se vieron los modelos más utilizados al momento de simular nanocompósito de CNT7polímero y su comportamiento ante deformaciones. En este capítulo, se muestra que tipo de modelo se adopta para el desarrollo de este trabajo, así como los cambios y mejoras introducidos.

4.1 Parámetros

4.1.1 Geometría de un nanotubo

En este trabajo se utilizan nanotubos rígidos y flexibles. Se utilizarán los nanotubos rígidos debido a que gran parte de los trabajos reportados de simulación los han utilizado, ya que son una buena primera aproximación. Por otra parte, los nanotubos flexibles se utilizan debido a que se aproximan mejor a los nanotubos reales. Además, estos dos casos son más simples de generar que geometrías complicadas como la de arco o forma “de codo”. Por otra parte, las geometrías de “codo” o “arco” tampoco permiten de manera sencilla generar nanotubos compuestos de varios segmentos flexibles, o sea, no es sencillo expandirlos. Finalmente, tampoco es sencillo ni directo determinar el efecto que sufren al ser deformados.

Con respecto al largo, teniendo en consideración que se aplicarán deformaciones a los nanotubos tanto rígidos como flexibles, se opta por utilizar un largo uniforme para todos los nanotubos, evitando tener así que tomar consideraciones más complicadas para calcular la deformación de dichos CNT

Por lo tanto, se utilizarán nanotubos rígidos y flexibles formados por segmentos rectos. Así, cada nanotubo se encuentra determinado geométricamente por cuatro parámetros:

- 1) El largo L del nanotubo. En el caso de nanotubos flexibles, la suma del largo de los segmentos es L .
- 2) El diámetro d_0 del nanotubo. En el caso de nanotubos flexibles, se considera constante a lo largo de todos los segmentos
- 3) La cantidad de segmentos n . Los nanotubos rígidos se pueden considerar como nanotubos con $n = 1$. Para los nanotubos flexibles, el largo de cada segmento es $l = L/n$.
- 4) El ángulo máximo θ_{max} entre los segmentos de nanotubo.

4.1.2 Distribución de los nanotubos

En este trabajo, a diferencia de los estudios anteriores, en donde se considera a los nanotubos completamente dispersos, o completamente aglomerados, se utilizará una combinación de ambos casos, en donde cada nanotubo presenta una cierta probabilidad de estar ya sea disperso, ya sea aglomerado.

Así, en este trabajo se introduce un nuevo parámetro: la probabilidad de que un nanotubo esté aglomerado, $p_{aglomerado}$. Los nanotubos que no están aglomerados, están dispersos. Por lo tanto, la probabilidad de que un nanotubo esté disperso es $(1 - p_{aglomerado})$. El caso $p_{aglomerado} = 0$ corresponde a una distribución de nanotubos dispersos. El caso $p_{aglomerado} = 1$ corresponde a nanotubos aglomerados.

Por otra parte, a diferencia de los trabajos de Gong y De Vivo se considerarán situaciones con múltiples aglomerados, donde además los aglomerados pueden estar distribuidos uniforme o aleatoriamente.

Para establecer la distribución de los nanotubos se usan cuatro parámetros:

- 1) $n_{aglomerados}$, el número de aglomerados distribuidos aleatoriamente dentro del volumen representativo. Si se desean aglomerados distribuidos aleatoriamente se le asigna un número natural. Si se desean aglomerados regularmente espaciados, se asigna el valor $n_{aglomerados} = 0$.
- 2) $n_{aglomerado\ s_x}$, el número de aglomerados distribuidos regularmente en el eje x. Se considera sólo si $n_{aglomerados} = 0$, y en ese caso deber ser un entero positivo.
- 3) $n_{aglomerado\ s_y}$, el número de aglomerados distribuidos regularmente en el eje y. Se considera sólo si $n_{aglomerados} = 0$, y en ese caso deber ser un entero positivo.
- 4) $n_{aglomerado\ s_z}$, el número de aglomerados distribuidos regularmente en el eje z. Se considera sólo si $n_{aglomerados} = 0$, y en ese caso deber ser un entero positivo.

4.1.3 Dimensiones del sistema

En este trabajo, dado que se utilizarán estados de aglomeración mixtos, y varios aglomerados a la vez, no se aplicarán condiciones de borde periódicas, ya que así se pueden distinguir más claramente los efectos de los distintos estados de aglomeración y de la distribución espacial de los aglomerados.

Considerando el trabajo de Hu ^[70] en que mostró que con $L_x = L_y = L_z = 5L$ se obtienen resultados estables, se utilizará dicho valor para las dimensiones del volumen. Recordar que L_x, L_y, L_z son el largo en x, y, z del volumen y L es el largo de los nanotubos. Por otra parte, denotaremos como N el número de nanotubos utilizados.

Cabe mencionar que conociendo las dimensiones de cada nanotubo, el número de nanotubos y las dimensiones del volumen representativo, se puede calcular la concentración volumétrica de nanotubos utilizada mediante la siguiente ecuación:

$$\Phi_{\text{vol}} = \frac{V_{\text{CNT}}}{V_{\text{total}}} = \frac{N \left(\pi r^2 L + \frac{4}{3} \pi r^3 \right)}{L_x \cdot L_y \cdot L_z} = \frac{N \left(\pi \frac{d_0^2}{4} L + \frac{1}{6} \pi d_0^3 \right)}{L_x \cdot L_y \cdot L_z} \quad (36)$$

4.2 Configuración inicial

Como se mencionó previamente, los nanotubos en la configuración inicial pueden estar aglomerados o dispersos. Para generar cada uno de estos estados se utilizan dos métodos distintos, uno para la posición dispersa y otro para la posición aglomerada. Para cada nanotubo se generan dos posiciones: la que tendría si está disperso y la que tendría si está aglomerado. Una vez generadas ambas posiciones, se determina en cuál de los dos estados se encuentra, y se le asigna finalmente la posición correspondiente a dicho estado.

En los trabajos citados, todos los autores comenzaban generando la posición de uno de los extremos del nanotubo, y a partir de dicho extremo se generan las posiciones de los siguientes extremos que determinan la posición del CNT. Sin embargo, dicha metodología presenta el problema de que el centro de masa de los nanotubos, no se encuentra distribuido uniformemente en el volumen, ya que la probabilidad de que el centro de masa se ubique en los extremos disminuye. En el caso de los nanotubos flexibles, este efecto es aún mayor. Por lo tanto, en este trabajo se establecerá una nueva forma de generar las posiciones de los CNT, de manera que el centro de masa siga efectivamente una distribución uniforme, incluido los extremos del volumen. Por lo tanto, se redefinen las ecuaciones usadas para generar la configuración inicial.

4.2.1 Nanotubos dispersos

El cambio más significativo en la generación de las posiciones de nanotubos dispersos, es que en vez de utilizarse uno de los extremos como punto inicial, se usará la posición del centro de masa, al cuál será asignada aleatoriamente siguiendo una distribución uniforme.

Así, en el caso de nanotubos rígidos, basta establecer la posición del centro de masa y la orientación del nanotubo, dada por los ángulos de elevación y de barrido, θ y ϕ , tal como se hizo en la sección 2.2.3.1. En el caso de nanotubos flexibles formados por n segmentos, se requiere establecer la posición de los $(n+1)$ puntos correspondientes a los extremos de cada segmento. Dichas posiciones se pueden establecer a partir de la posición del centro de masa del nanotubo y de las n orientaciones de los segmentos.

Para cada nanotubo disperso generamos, primero la posición del centro de masa del nanotubo. Dicha posición es aleatoria, dentro del volumen representativo. Así, si definimos la función

$$rand = \text{número aleatorio entre 0 y 1} \quad (37)$$

La posición del centro de masa, dada por las coordenadas x_{CM}, y_{CM}, z_{CM} es

$$x_{CM} = rand \cdot L_x, \quad y_{CM} = rand \cdot L_y, \quad z_{CM} = rand \cdot L_z \quad (38)$$

Las orientaciones se calculan de igual manera que en los métodos reportados

$$\phi_i = (rand \cdot 2 - 1) \cdot \theta_{max}, \quad i = 1..n \quad (39)$$

$$\theta_i = \text{acos} \left((rand \cdot 2 - 1) \cdot \frac{\theta_{max}}{\pi/2} \right), \quad i = 1..n \quad (40)$$

Una vez que se conocen la posición del centro de masa y todos los ángulos, se pueden determinar las n posiciones faltantes, mediante el uso de coordenadas esféricas.

En la Figura 39 se muestra nuevamente el diagrama de un nanotubo flexible compuesto por 5 segmentos ($n = 5$), para ayudar a entender como se generan las posiciones de los extremos de cada segmento. Se recuerda que por simplicidad del dibujo se omiten los ángulos ϕ entre los segmentos.

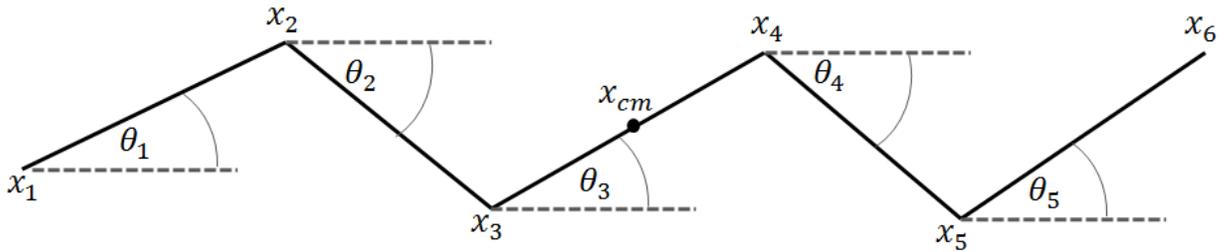


Figura 39: Diagrama de un nanotubo compuesto por 5 segmentos ($n = 5$). Se muestran las posiciones del centro de masa y cada extremo, además del ángulo entre los segmentos.

El cálculo de las posiciones $x_1 \dots x_{(n+1)}$ a partir de la posición del centro de masa x_{cm} y los ángulos entre los segmentos $\theta_1 \dots \theta_n$, se realiza en tres pasos. Primero se calcula la posición de los extremos del segmento que contiene al centro de masa. Luego se calculan las posiciones hacia atrás (o hacia la izquierda) y finalmente, las posiciones hacia delante (o hacia la derecha)..Para esto se definen dos variables, el largo de cada segmento, $l = \frac{L}{n}$ y el índice del segmento que contiene el centro de masa, $n_{cm} = \frac{n+1}{2}$. Observando la Figura 27, se deduce que para el punto anterior a x_{cm} las posiciones son:

$$x_{n_{cm}} = x_{cm} - \frac{l}{2} \cdot \sin(\theta_{n_{cm}}) \cos(\phi_{n_{cm}}) \quad (41)$$

$$y_{n_{cm}} = y_{cm} - \frac{l}{2} \cdot \sin(\theta_{n_{cm}}) \sin(\phi_{n_{cm}}) \quad (42)$$

$$z_{n_{cm}} = z_{cm} - \frac{l}{2} \cdot \cos(\theta_{n_{cm}}) \quad (43)$$

Y para el punto posterior a x_{cm} las posiciones son:

$$x_{(n_{cm}+1)} = x_{cm} + \frac{l}{2} \cdot \sin(\theta_{n_{cm}}) \cos(\phi_{n_{cm}}) \quad (44)$$

$$y_{(n_{cm}+1)} = y_{cm} + \frac{l}{2} \cdot \sin(\theta_{n_{cm}}) \sin(\phi_{n_{cm}}) \quad (45)$$

$$z_{(n_{cm}+1)} = z_{cm} + \frac{l}{2} \cdot \cos(\theta_{n_{cm}}) \quad (46)$$

Para los puntos hacia la izquierda, las ecuaciones son:

$$x_i = x_{(i+1)} - l \cdot \sin(\theta_i) \cos(\phi_i) \quad (47)$$

$$y_i = y_{(i+1)} - l \cdot \sin(\theta_i) \sin(\phi_i) \quad (48)$$

$$z_i = z_{(i+1)} - l \cdot \cos(\theta_i) \quad (49)$$

Y finalmente, para los puntos hacia la derecha, las ecuaciones son:

$$x_{(i+1)} = x_i + l \cdot \sin(\theta_i) \cos(\phi_i) \quad (50)$$

$$y_{(i+1)} = y_i + l \cdot \sin(\theta_i) \sin(\phi_i) \quad (51)$$

$$z_{(i+1)} = z_i + l \cdot \cos(\theta_i) \quad (52)$$

4.2.2 Nanotubos aglomerados

Con respecto a la generación de nanotubos aglomerados, como se mencionó anteriormente, este trabajo permite el uso de diversas configuraciones para los puntos de aglomeración, tanto en cantidad como en distribución. Por lo tanto, es necesario redefinir el método mediante el cuál se calculan los puntos de aglomeración. Cabe recordar que dichos puntos pueden estar posicionados de manera aleatoria, o de manera uniformemente distribuida.

4.2.2.1 Puntos de aglomeración

Si los puntos de aglomeración no se encuentran determinados, se establecen de manera aleatoria. Esto es,

$$x_{aglomerados\ aleatorios} = rand \cdot L_x \quad (53)$$

$$y_{aglomerados\ aleatorios} = rand \cdot L_y \quad (54)$$

$$z_{aglomerados\ aleatorios} = rand \cdot L_z \quad (55)$$

En el caso de que los aglomerados tengan posiciones fijas predeterminadas, se calcula de manera que estén equiespaciados en cada uno de los ejes, como se muestra en la Figura 40.

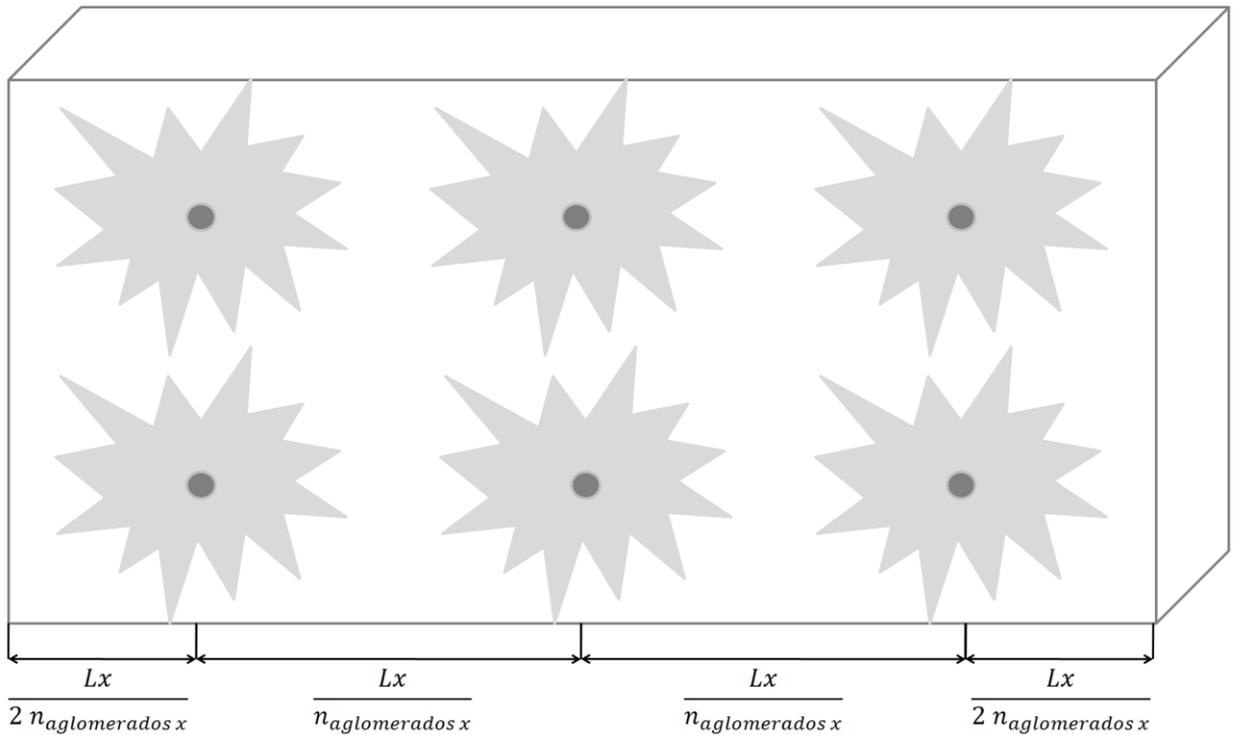


Figura 40: Ejemplo de distribución de nanotubos en torno a aglomerados fijos, para el caso $n_{aglomerados\ x} = 3$, $n_{aglomerados\ y} = 2$, $n_{aglomerados\ z} = 1$.

$$x_{aglomerados\ fijos} = \left[\frac{i}{n_{aglomerados\ x}} + \frac{1}{2 n_{aglomerados\ x}} \right] \cdot L_x \quad (56)$$

$$x_{aglomerados \text{ fijos}} = \frac{2i + 1}{2 n_{aglomerados \ x}} \cdot L_x \quad i = 0..(n_{aglomerados \ x} - 1) \quad (57)$$

$$y_{aglomerados \text{ fijos}} = \frac{2i + 1}{2 n_{aglomerados \ y}} \cdot L_y \quad i = 0..(n_{aglomerados \ y} - 1) \quad (58)$$

$$z_{aglomerados \text{ fijos}} = \frac{2i + 1}{2 n_{aglomerados \ z}} \cdot L_z \quad i = 0..(n_{aglomerados \ z} - 1) \quad (59)$$

En el ejemplo de la Figura 40 los valores que toman las variables son

$$x_{aglomerados \text{ fijos}} = \left[\frac{1}{6} \cdot L_x, \quad \frac{3}{6} \cdot L_x, \quad \frac{5}{6} \cdot L_x \right] \quad (60)$$

$$y_{aglomerados \text{ fijos}} = \left[\frac{1}{4} \cdot L_y, \quad \frac{3}{4} \cdot L_y \right] \quad (61)$$

$$z_{aglomerados \text{ fijos}} = \left[\frac{1}{2} \cdot L_z \right] \quad (62)$$

Cabe notar que el número total de puntos de aglomeración fijos es la multiplicación del número de puntos de aglomeración en cada uno de los ejes, es decir, $n_{total \ aglomerados} = n_{aglomerados \ x} \cdot n_{aglomerados \ y} \cdot n_{aglomerados \ z}$. Una vez que se conocen las posiciones de los puntos de aglomeración, se le asigna a cada nanotubo, uno de los $n_{total \ aglomerados}$ puntos de aglomeración. Para esto, por cada nanotubo se genera un número aleatorio en $[0, n_{aglomerados}]$, luego se redondea dicho número hacia arriba, y finalmente, se le asigna el aglomerado correspondiente a ese número. La ecuación de esto es:

$$aglomerado \text{ al que pertenece } x = \text{redondear}(n_{aglomerados} \cdot rand) \quad (63)$$

$$aglomerado \text{ al que pertenece } y = \text{redondear}(n_{aglomerados} \cdot rand) \quad (64)$$

$$aglomerado \text{ al que pertenece } z = \text{redondear}(n_{aglomerados} \cdot rand) \quad (65)$$

Finalmente, se extraen las coordenadas x, y, z del aglomerado al que pertenece dicho nanotubos. Dichas coordenadas se designaran como L_{xc}, L_{yc}, L_{zc} , para cada nanotubo. Es decir,

$$L_{xc} = x_{aglomerados \text{ aleatorios}} [aglomerado \text{ al que pertenece } x] \quad (66)$$

$$L_{yc} = y_{aglomerados \text{ aleatorios}} [aglomerado \text{ al que pertenece } y] \quad (67)$$

$$L_{zc} = z_{aglomerados \text{ aleatorios}} [aglomerado \text{ al que pertenece } z] \quad (68)$$

Ahora que ya se ha asignado a cada nanotubo un punto de aglomeración, se calcula la posición del nanotubo.

4.2.2.2 Posición en torno al punto de aglomeración

Una vez generado los puntos de aglomeración, la posición de los nanotubos se calcula de manera análoga, usando el método de Box-Muller ^[63], mediante la siguiente ecuación:

$$x_{cm \ aglom} = L_{xc} + L_x \sigma \sqrt{-2 \ln(U_{x1})} \cos(2\pi U_{x2}) \quad (69)$$

Donde,

$$U_{x1} = rand_1, U_{x2} = rand_2 \quad (70)$$

y

$$\sigma = R / \sqrt{2 \ln(N)} \quad (71)$$

Siendo R el radio del aglomerado

Los cálculos para $y_{cm \ aglom}$ y $z_{ccm \ aglom}$ son análogos.

4.2.3 Estado de aglomeración

Como se ha mencionado en reiteradas ocasiones, en este trabajo no se utilizan sólo estados dispersos o aglomerados, si no que también se consideran configuraciones mixtas. Esas configuraciones se implementan asignando a cada nanotubo una probabilidad de estar aglomerado o disperso.

Para cada nanotubo, se generan tanto una posición para el estado disperso como una posición para el estado aglomerado, y luego se determina cuál de ambas posiciones se le asignará al nanotubo. Para esto, se genera para cada nanotubo un número aleatorio en el intervalo $[0,1]$ y luego se compara dicho valor con el valor del parámetro $p_{aglomerado}$ que corresponde a la probabilidad de que un nanotubo esté aglomerado. Si el valor aleatorio es mayor que $p_{aglomerado}$ se le asigna la posición inicial correspondiente al estado aglomerado. Si el valor aleatorio, es menor que $p_{aglomerado}$ se le asigna la posición inicial disperso. Es decir, se genera la variable $aglomerado$ de la siguiente manera:

$$aglomerado = \begin{cases} 1 & \text{si } rand() > p_{aglom} \\ 0 & \text{si } rand() \leq p_{aglom} \end{cases} \quad (72)$$

Luego, utilizando la variable *aglomerado* se puede asignar la posición del centro de masa de la siguiente manera

$$x_{cm} = x_{aglom} \cdot aglomerado + x_{no_aglom} \cdot (1 - aglomerado) \quad (73)$$

Cabe notar que cuando la variable *aglomerado* es 1, $(1 - aglomerado)$ es 0, y viceversa, por lo que el valor de x_{cm} es

$$x_{cm} = \begin{cases} x_{aglom} & \text{si } aglomerado = 1 \\ x_{no_aglom} & \text{si } aglomerado = 0 \end{cases} \quad (74)$$

4.3 Deformación

Observando que las posiciones de los segmentos de nanotubos, para el caso de nanotubos flexibles, se generan a partir de la posición del centro de masa del nanotubo y de las orientaciones de cada segmento, el método a utilizar en este trabajo es el primero, empleado por Taya, ya que está más acorde con la forma de generar los nanotubos utilizada anteriormente. Además, en el caso de nanotubos flexibles, el segundo método puede fallar en mantener los segmentos de nanotubo conectados, es decir, los extremos de los segmentos pueden no coincidir.

4.4 Determinación de CNT que efectivamente conducen corriente

Para calcular los resultados de la percolación y resistencia se utilizan los métodos expuestos anteriormente. Sin embargo, entre el paso en que se determinó los clusters percolados, y que se calcula la resistencia equivalente, es posible introducir una mejora, que permite refinar el cluster percolado, eliminando los CNT que no conducen corriente

Al asignar los CNT a un cluster, sólo se considera que está a una distancia que permita efecto túnel con otro CNT perteneciente al cluster. Así, si un cluster percola a través del volumen representativo, pueden haber CNT, que aún perteneciendo a dicho cluster, no conducen corriente. En general, observando la Figura 41 no es difícil ver que para que un CNT conduzca corriente dentro de la red percolada, éste tiene que estar conectado con al menos dos CNT que lo hagan. Por lo tanto, los CNT que sólo se encuentran conectado con un CNT no conducirán corriente y no aportan a la red de percolación, como es el caso de los CNT en azul en la Figura 41. La única excepción es el caso de los CNT que se encuentran atravesando con uno de sus extremos el volumen representativo, en cuyo caso basta con que estén en contacto con un CNT que se encuentre completamente dentro del volumen representativo. Utilizando todo lo anterior, se puede obtener, a partir del cluster percolado, la red de CNTs que efectivamente aportan a la conductividad. Vale mencionar que pueden existir caminos

formados por más de un CNT que no conduzcan, como en el caso del camino superior en la Figura 41(a), por lo que el proceso se debe hacer de forma iterativa, eliminando en cada iteración los CNT no conductores. En el ejemplo mostrado, se requieren dos iteraciones para eliminar el camino no percolado superior formado por dos CNT. Finalmente, en la Figura 41(c) se observa la red ya refinada en donde todos los CNT son conductores.

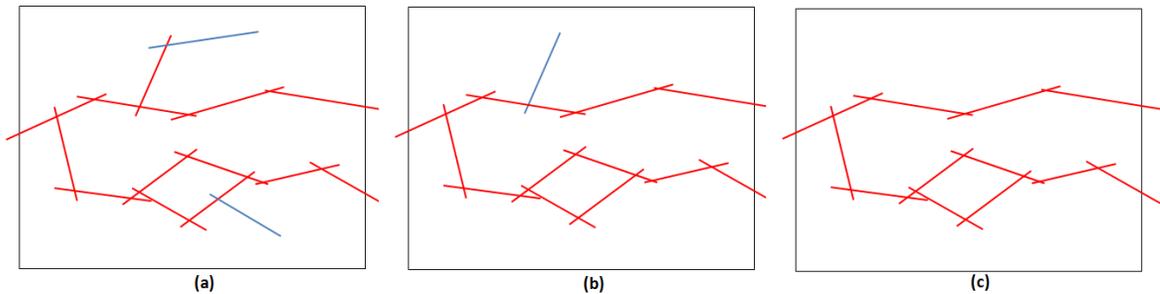


Figura 41: Proceso de refinación de la red percolada, eliminando los CNT que no conducen corriente

Como se observa, el método para refinar la red percolada es bastante ligero en cuanto a la cantidad de cálculos necesarios, y permite reducir el tamaño del sistema que se debe resolver en el siguiente paso, al calcular la resistencia, mejorando así el tiempo de cálculo necesario.

4.5 Generación de números aleatorios

Un punto sobre el cuál, por lo general, no se hace mayores reparos, ni es mencionado en las publicaciones es el de la generación de números aleatorios. Considerando que la simulación realizada se basa en el método de Monte Carlo, el cuál se basa en la generación de configuraciones de manera aleatoria, es importante controlar la manera en la cual se generan dichos números aleatorios. En teoría, un computador no puede generar números que sea realmente aleatorios, ya que el computador, para generar dichos números, realiza cálculos que son determinados, es decir, siguen una regla específica. Sin embargo, en la práctica, es posible generar secuencias de números que aparentan ser aleatorios, conocidos como pseudoaleatorios. La forma de generar dicha secuencia, es partir de un número, y generar los siguientes números aplicando una regla sobre dicho número. La regla a aplicar para producir la secuencia de números pseudoaleatorios se conoce como “generador de números aleatorios”, o RNG por las siglas en inglés. El primer número de la serie se conoce como semilla y en general se le puede entregar como parámetro. Por otra parte, muchos RNG en el cálculo del nuevo número de la secuencia a partir del anterior utilizan un conjunto de parámetros. Existen diversos RNG, los cuales pueden tener mejor o peor desempeño, en cuanto a la cantidad de números aleatorios distintos que pueden generar, y el tiempo que tardan en generar una secuencia.

La mayoría de los programas trae incorporado una función RNG. En el caso de los programas utilizados, C++ y MATLAB, dicha función es rand. En el caso de C++, la

función rand es bastante rápida comparada con otros RNG, sin embargo, su periodo es de tan sólo 32767.^[84] Considerando que existen simulaciones en donde se utilizarán hasta 10000 CNT, cada uno caracterizado por la posición y orientación de los extremos de sus segmentos (hasta 9) y que se realizan 1000 repeticiones por caso, el rango de números generados por rand es claramente insuficiente. Por otra parte, existe el RNG llamado Mersenne Twister, el cual presenta un rango de $2^{19937}-1$ ($\approx 4.3 \times 10^{6001}$).^[80] Por lo tanto, Mersenne Twister podría ser un RNG adecuado, pero como el trabajo presente se realiza utilizando tanto C++ como MATLAB, es conveniente poder implementar el mismo RNG en ambos programas, y Mersenne Twister no genera la misma secuencia de números aleatorios en ambos programas y es complicado de implementar, por lo que no es plausible utilizarlo en ambos programas. Además, es más lento que la mayoría de los otros RNG.^[85]

Otro RNG es el algoritmo xorshift 128, el cual tiene un periodo de $2^{128}-1$ ($\approx 3.4 \times 10^{38}$). el cual, si bien es considerablemente menor que el de Mersenne Twister, es suficiente para este trabajo. Además es más rápido que el algoritmo mencionado. Por otra parte, es un algoritmo basado en 4 parámetros, simple de implementar.^[86]

Así, en RNG xorshift 128 presenta un compromiso adecuado entre el rango de números generados, velocidad de cálculo e implementabilidad, por lo que es el RNG utilizado en este trabajo, el cual se implementa en ambos programas, permitiendo y comprobándose que se generen las mismas secuencias de números pseudoaleatorios tanto en C++ como en MATLAB.

4.6 Lenguajes de programación

Para realizar este trabajo se han utilizado principalmente tres lenguajes de programación: MATLAB, C++ y R. A continuación se realiza una breve descripción de cada uno, indicando las principales ventajas y desventajas con respecto a la simulación realizada.

4.6.1 Programa MATLAB

MATLAB es un lenguaje de programación enfocado en el cálculo numérico, mediante la utilización de matrices (MATLAB es la abreviación de MATrix LABoratory).^[87] Una de las mayores ventajas de MATLAB es que posee una interfaz gráfica de usuario (GUI por sus siglas en inglés), que permite visualizar de manera directa las variables y sus valores, además de poder ejecutar líneas individuales de código de forma directa (sin necesidad de compilar y ejecutar el programa ante cada cambio). Esto permite hacer un seguimiento rápido del programa y facilita la detección de errores. Otra ventaja, es que MATLAB no requiere realizar tareas de bajo nivel, como declarar variables, especificar tipos de datos o reservar memoria. Esto permite un desarrollo más veloz del programa. Además, como MATLAB trabaja de manera natural con vectores y matrices, permite escribir programas más compactos, eliminando la necesidad de ciertos ciclos, pudiendo realizar con un comando tareas que en lenguajes como C++ requieren varias líneas de código. Finalmente, MATLAB permite realizar gráficos y visualizar los CNT de manera bastante directa.

La gran desventaja de MATLAB es su baja velocidad de cálculo. Otra desventaja importante, es que utiliza más memoria que C++. Dado que está orientado a matrices y no requiere declarar los tipos de variables ni reservar memoria para estas, utiliza una gran cantidad de memoria para las variables, y por consiguiente, para los cálculos.

Considerando lo anterior, en una primera instancia se utiliza MATLAB para desarrollar la base del programa, aprovechando la facilidad de revisar y cambiar el código y encontrar errores, además de poder ver gráficamente las configuraciones de CNT. Cabe mencionar que, dada la limitación de memoria y velocidad de ejecución de MATLAB, en esta primera etapa se utiliza un sistema considerablemente menor que el simulado finalmente.

4.6.2 Programa C++

Una vez que se ha logrado desarrollar la base del programa en MATLAB, se utiliza el lenguaje C++ para poder realizar cálculos de mayor envergadura.

La mayor ventaja de C++ es su velocidad de cálculo. En las simulaciones realizadas, la diferencia en tiempo de cálculo entre C++ y MATLAB es de entre dos a tres órdenes de magnitud, es decir, C++ es entre 100 a 1000 veces más rápido que MATLAB.

C++ es un lenguaje de programación estandarizado, que requiere compilación antes de ser ejecutado. Dicha compilación, convierte el código escrito a un código directamente interpretable por el computador, lo que permite que C++ sea uno de los lenguajes más rápidos disponibles. Sin embargo, para lograr esto es necesario, como se mencionó anteriormente, declarar las variables con sus respectivos tipos y reservar la memoria para éstas. Esto hace que desarrollar el código en C++ sea más complicado que en MATLAB. Por otra parte, eso mismo permite tener un mayor control de las operaciones, y por sobre todo, permite optimizar los cálculos y la memoria utilizada.^[88]

Por otra parte, C++ posee una enorme cantidad de bibliotecas disponibles que pueden ser implementadas, expandiendo su funcionalidad.

Una última ventaja de C++, es que puede ser ejecutado en diversas plataformas, incluidas Windows, Linux y Mac.

En cuanto a visualización de los resultados, C++ tiene la desventaja de no contar con funciones internas que permitan graficar, por lo que los gráficos se realizan con un programa externo. En este caso, se utiliza MATLAB. Para esto, es necesario guardar los resultados obtenidos, lo que se realiza mediante archivos de texto con valores separados por espacios.

4.6.3 Programa R

La simulación ejecutada en C++ genera una gran cantidad de datos. Por cada conjunto de parámetros se realizan entre 100 y 1000 repeticiones mediante el método de Monte Carlo, para 5 a 10 cantidades distintas de CNT, y el número de conjuntos de parámetros distintos es de dos a tres órdenes de magnitud. Por lo tanto, el número de experimentos necesarios es de entre 100.000 y 10.000.000. Para manejar estos datos, se utiliza el lenguaje de programación R.

R es un software libre, enfocado en el análisis estadístico. Permite un manejo eficiente de gran cantidad de datos, pudiendo importar y exportar datos de manera eficiente y ordenada. Una de las características más interesantes de R es que permite manejar tablas de datos en forma de matrices y viceversa. Lo anterior, combinando con la posibilidad de programar en R (es decir, utilizar funciones y ciclos) permite seleccionar, separar y agrupar de manera simple y eficiente los datos, de acuerdo a diferentes criterios. ^[89]

En este trabajo, se utiliza R para importar los resultados en bruto obtenidos con C++ y exportarlos a MATLAB ya organizados y listos para ser graficados.

4.7 Paralelización

Considerando que el programa tiene un uso intensivo, tanto de memoria como de procesamiento, se recurrió a la utilización de un cluster, facilitado amablemente por el profesor Javier Bustos, perteneciente a NIC Chile. En este computador, el programa es ejecutado en varios procesadores simultáneamente. Las simulaciones basadas en el método de Monte Carlo son especialmente idóneas para ser ejecutadas en varios procesadores, ya que cada procesador se encarga de manera independiente de resolver una de las iteraciones del método de Monte Carlo, uniéndose al final la información de cada iteración.

El computador utilizado cuenta con 23.5 GB de memoria disponible. Por otra parte, cuenta con 24 núcleos, cada uno de los cuáles puede correr 24 hilos distintos.

Con respecto a la cantidad de hilos utilizados en simultáneo, en un principio, al aumentar de hilos, el tiempo de ejecución disminuye considerablemente. Al seguir aumentando, por sobre los 20 hilos en paralelo, en general se sigue logrando mejoría en la velocidad, pero esta es cada vez menor (menos de un 10%). Por otra parte, al aumentar la cantidad de hilos, en especial para casos con los mayores valores de cantidad de nanotubos, $N = 10000$, el programa comienza a utilizar demasiada memoria y se vuelve inestable. Es por esto que se busca un equilibrio entre velocidad y estabilidad al momento de elegir el número de hilos a utilizar. En general se utiliza del orden de 10 a 20 hilos para casos de N sobre 6000 y hasta 50 hilos para casos con valor N pequeño.

Capítulo 5: Resultados

5.1 Parámetros fijos y variables

Los resultados aquí presentados corresponden a la simulación efectuada con diversos parámetros, para algunos de los cuales se utilizaron valores distintos, mientras que otros se mantuvieron fijos para todas las simulaciones realizadas.

Los parámetros que se mantuvieron fijos y sus valores se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6: Parámetros que se mantienen fijos para todas las simulaciones

Parámetro	Variable	Valor	Unidad
Largo de los CNT	L	1000	[nm]
Diámetro de los CNT	d_0	25	[nm]
Ángulo máximo entre segmentos de CNT	θ_{max}	$\pi/2$	[rad]
Número de aglomerados en eje x	$n_{aglomerados\ x}$	2	[]
Número de aglomerados en eje y	$n_{aglomerados\ y}$	1	[]
Número de aglomerados en eje z	$n_{aglomerados\ z}$	1	[]
Coefficiente de Poisson	ν	0.45	[]
Largo en eje x del volumen representativo	L_x	5000	[nm]
Largo en eje y del volumen representativo	L_y	5000	[nm]
Largo en eje z del volumen representativo	L_z	5000	[nm]
Distancia de equilibrio de Van der Waals	d_{vdw}	1.4	[nm]
Distancia de corte de efecto túnel	d_{tunnel}	4	[nm]
Número de repeticiones	N_{MC}	1000	[]
Resistencia en ausencia de percolación	R_{pol}	10001	[S/m]

Los parámetros que se variaron y los valores posibles de éstos se muestran en la Tabla 7. Todos los valores son adimensionales.

Tabla 7: Parámetros que se varían en las simulaciones

Parámetro	Variable	Valores
Número de CNT	N	$(1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10) \times 10^3$
Número de segmentos que forman el CNT	n	1, 5, 9
Probabilidad de aglomeración	$p_{aglomeración}$	$(0, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10) \times 10^{-1}$
Deformación aplicada	ε	$(0, 5, 10, 15, 20) \times 10^{-2}$

5.2 Estados no deformados

En esta parte se estudia el comportamiento del compuesto antes de ser sometido a alguna deformación. En particular, se estudia el efecto de la geometría, tanto de los CNT en sí, y de ellos como conjunto. Para cada caso se estudia el efecto sobre la percolación y la conductividad, usando distintas concentraciones. Además, se muestran las configuraciones en 3 dimensiones y los histogramas de las posiciones de los nanotubos.

5.2.1 Efecto de la forma del CNT

Como se mencionó en la sección 2.2.1, los CNT se modelan como segmentos rectos unidos entre ellos, con lo que se pueden representar CNT rígidos, correspondiente a un solo cilindro recto, o CNT flexibles, correspondientes a un CNT con curvatura. El grado de flexibilidad del CNT está dado por el número de segmentos que lo conforman, el cual se parametriza como n . En este estudio se utiliza los valores de $n = 5$ y 9 para los CNT flexibles. El caso de CNT rígido corresponde a $n = 1$. En la Figura 42 se puede observar de manera gráfica la forma de cien CNT (correspondientes a una concentración de $\phi_{vol} = 0.039$) para los distintos valores de n . Se visualiza que a mayor n , mayor es la flexibilidad de los CNT.

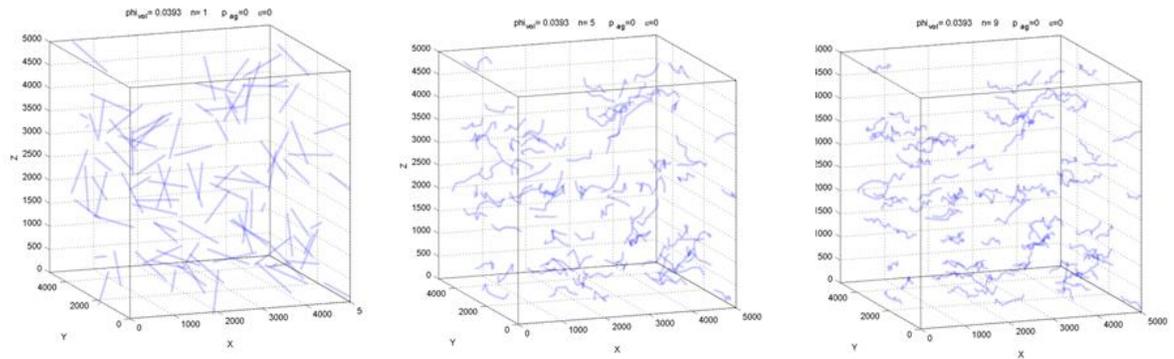


Figura 42: Visualización de los CNT con valores de $n = 1, 5$ y 9

En la Figura 43 se muestran los resultados obtenidos para la probabilidad de percolación y la resistencia. Se observa que a mayor flexibilidad de los CNT, mayores son el punto de percolación y la resistencia, lo que está en concordancia con lo discutido en la sección 1.5.4, donde el aumento en la resistencia y el punto de percolación se atribuye a la disminución del largo efectivo del nanotubo (o equivalentemente disminución en la razón de aspecto) al aumentar la curvatura de los CNT. Cabe mencionar que al ocurrir la percolación, la resistencia disminuye en seis órdenes de magnitud. También es interesante observar que aun ya alcanzada la percolación, al aumentar la concentración de CNT la resistencia continúa disminuyendo, como se observa para valores de $\phi_{vol} > 3$.

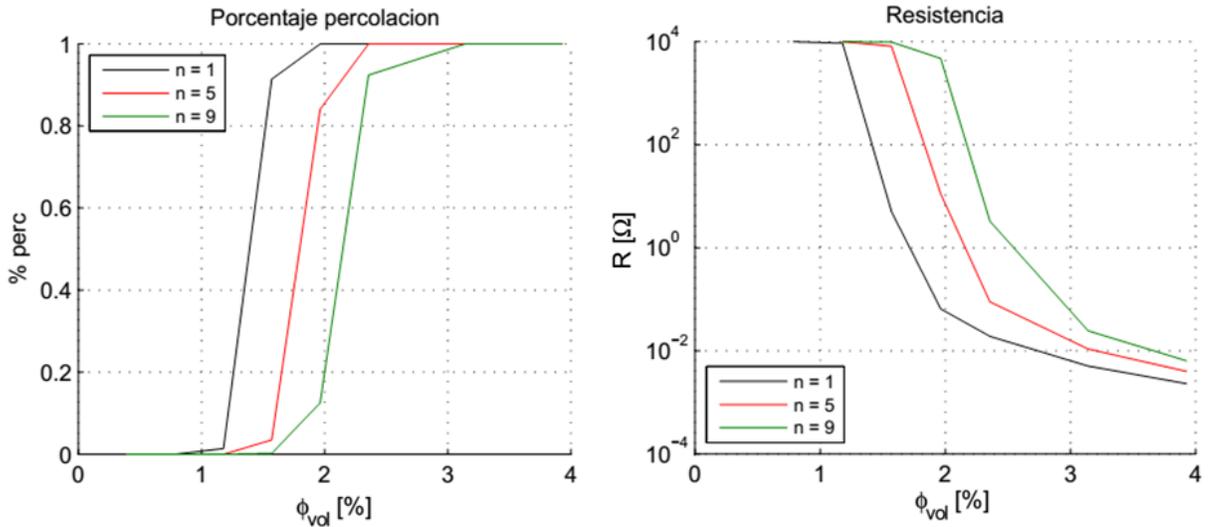


Figura 43: Probabilidad de percolación y resistencia vs concentración en volumen para CNT de distintas flexibilidades

Dentro de las verificaciones realizadas, está la de la distribución de las posiciones de los CNT. En la Figura 44 se muestra el histograma correspondiente a la posición del centro de masa tanto en los ejes x, y, z . Se observa que la distribución se asemeja a una distribución uniforme en los tres ejes, como se espera para una configuración dispersa, es decir, sin aglomeración.

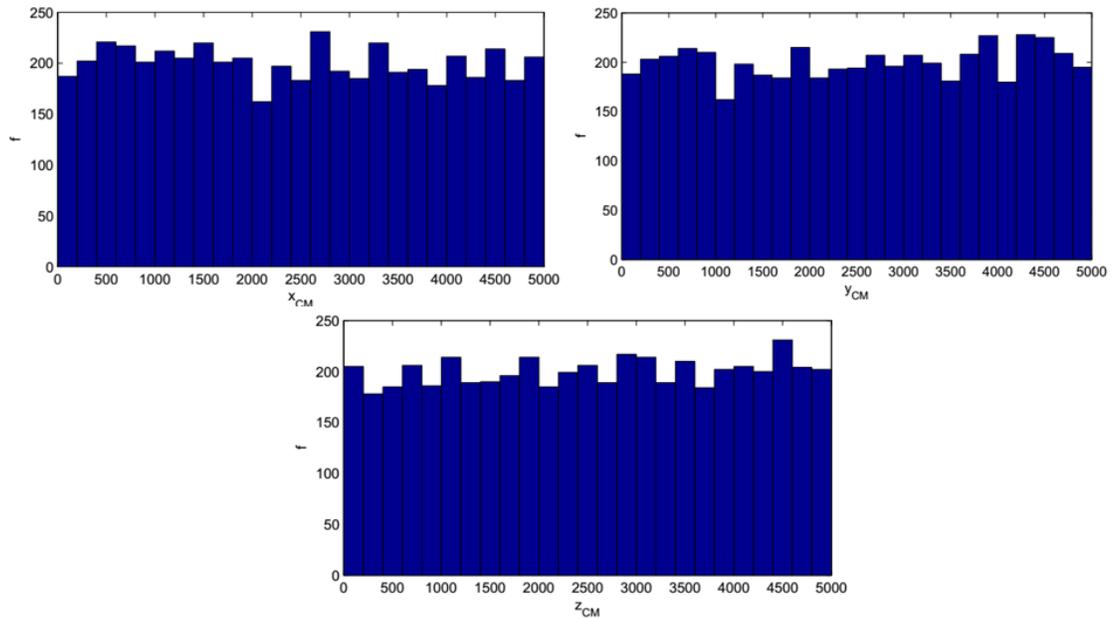


Figura 44: Distribución de las posiciones del centro de masa para configuración dispersa

Otra verificación importante es la visualización de la percolación. En la Figura 45 se muestra la configuración en 3D de los CNT de una de las repeticiones realizadas con una concentración en volumen de $\phi_{vol} = 1.96$ correspondiente a 4000 CNT, los cuales son rígidos ($n = 1$), y se encuentran dispersos ($p_{aglomeración} = 0$). A la izquierda, se muestran en rojo los CNT que pertenecen al cluster que percola a través del volumen representativo y en azul los CNT que no pertenecen a dicho cluster. Como se mostró en la sección 4.4, no todos esos CNT están aportando a la conductividad, por lo que se realiza una refinación, desde la red percolada a la red de CNT que efectivamente conduce corriente, la cual llamaremos red conductora. Dicha red se muestra en la Figura 45 a la derecha, con los CNT de color rojo. Se aprecia que la red conductora, además de ser más significativa para los resultados, permite una mejor visualización de la configuración, por lo que de ahora en adelante, todos los gráficos en 3D mostrarán la red conductora en vez de la red percolada.

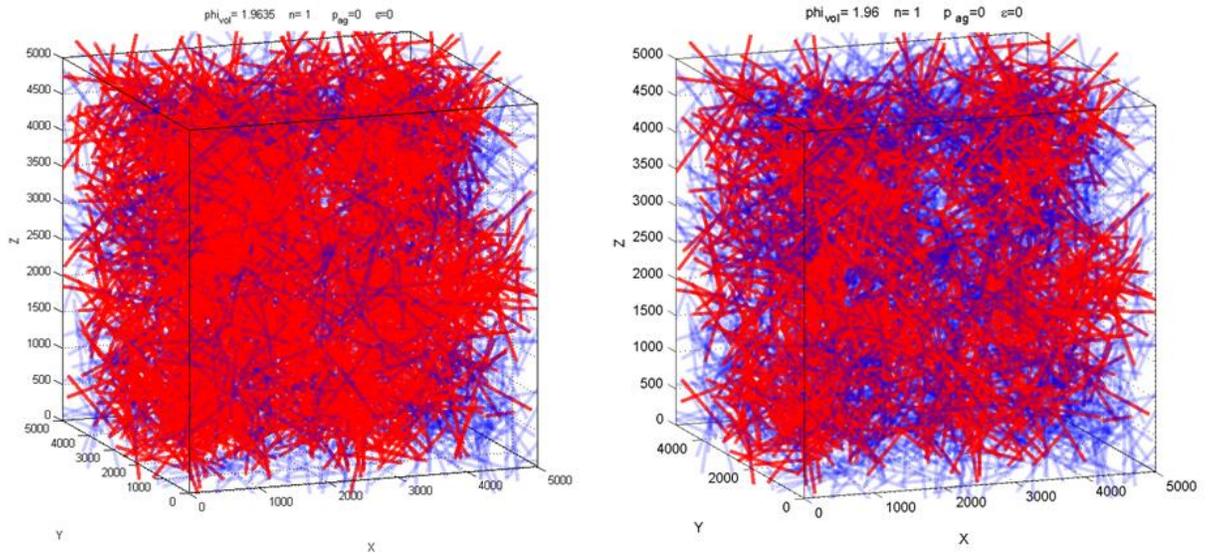


Figura 45: Visualización en 3D de la configuración de CNT rígidos para $\phi_{vol} = 1.96$. En rojo, a la izquierda la red percolada y a la derecha la red efectivamente conductora de CNT.

En la Figura 46 se muestra la configuración para los casos flexibles, con $n = 5$ a la izquierda, y $n = 9$ a la derecha. Se observa que para $n = 5$ el sistema percola, pero la cantidad de nanotubos que contribuyen a la conducción eléctrica es mucho menor que para el caso de CNT rígidos mostrado en la Figura 45. Esto se debe a que el largo efectivo de los nanotubos disminuye, y por lo tanto es necesaria una cantidad mayor de estos para lograr un camino percolado, disminuyendo así el número de caminos percolados y por lo tanto de nanotubos aportando a la conductividad, lo que implica además una mayor resistencia. En el caso de nanotubos con $n = 9$ el sistema ya no percola. Observando la Figura 43 para el valor de $\phi_{vol} = 1.96$ representado, el sistema de CNT rígidos siempre percola, el sistema con $n = 5$ percola en la mayoría de los casos (alrededor del 85%) y el sistema más flexible percola tan sólo el 10% de las veces, lo que se condice con las configuraciones mostradas.

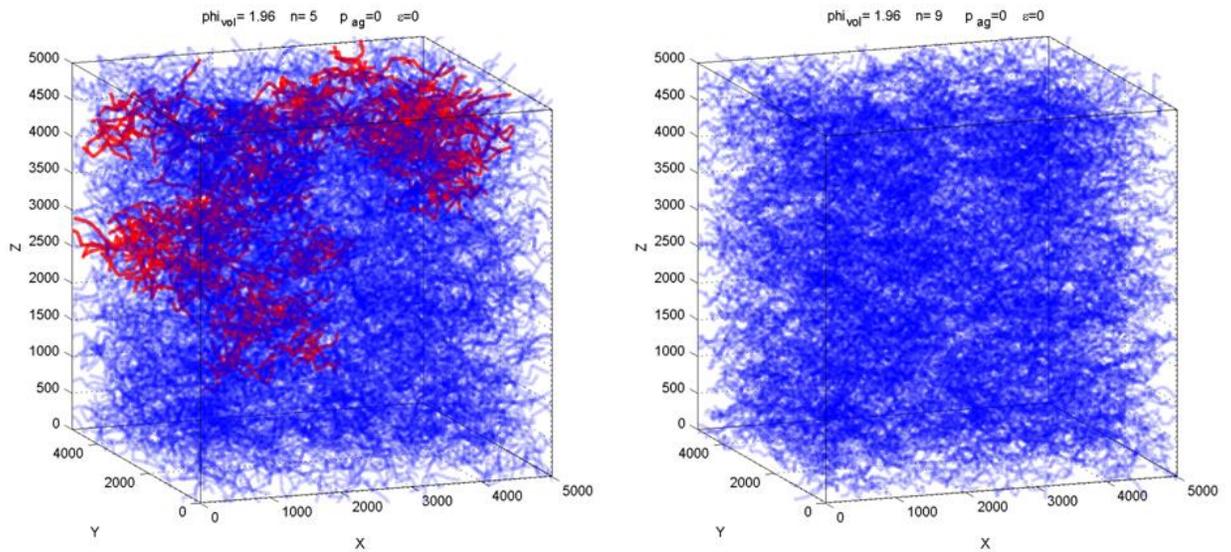


Figura 46: Gráfico en 3D de las configuraciones de CNT flexibles con $n = 5$ y $n = 9$ respectivamente para $\phi_{vol} = 1.96$. En rojo la red conductora

5.2.2 Efecto del estado de aglomeración de los CNT

Una vez estudiado el efecto de la morfología de cada nanotubo individual, se estudia el efecto de la aglomeración de los nanotubos. Para esto, se realizan los gráficos mostrados en la Figura 47. Se muestra el caso de nanotubos flexibles ($n = 5$) por ser el caso en donde se distingue más claramente la diferencia entre las curvas. Si se observa cuidadosamente los gráficos, se puede notar que para el caso de nanotubos dispersos ($p_{ag} = 0$) el punto de percolación está entorno a $\phi_{vol} = 1.57$ y que al comenzar a aumentar la aglomeración, el punto de percolación comienza a descender. Luego, al aumentar aún más la aglomeración, por sobre el 40% ($p_{ag} = 0.4$) el punto de percolación claramente comienza a aumentar.

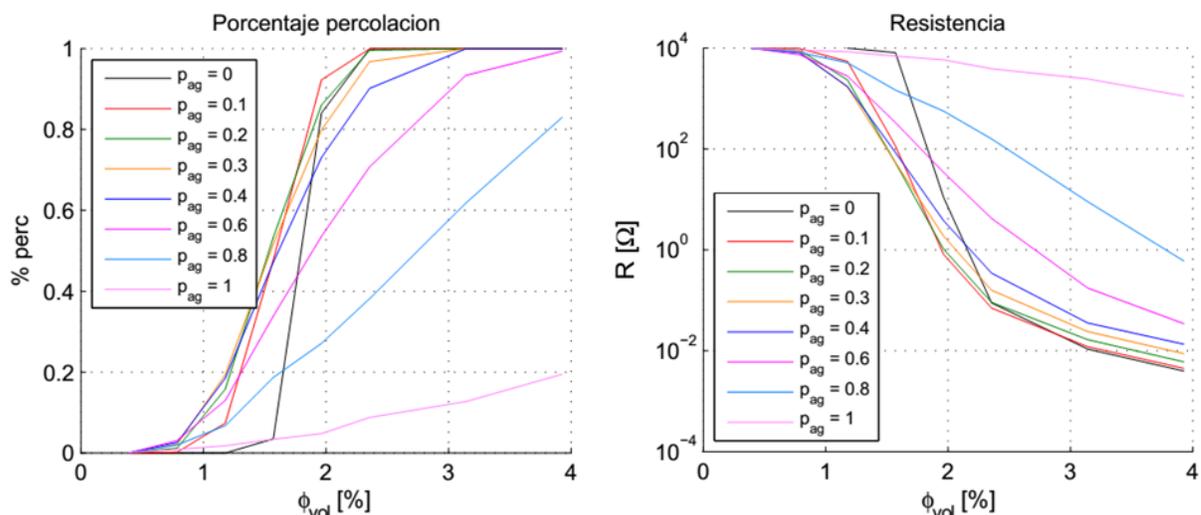


Figura 47: Probabilidad de percolación y resistencia versus concentración de nanotubos flexibles ($n = 5$) para distintas aglomeraciones.

Lo mencionado anteriormente queda más claro al graficar la probabilidad de percolación y resistencia con respecto al estado de aglomeración para las distintas concentraciones de nanotubos, como se muestra en la Figura 48. En este nuevo gráfico es evidente que al pasar de estados dispersos a estados con poca aglomeración (en torno al 10 ó 20%) mejora la percolación y conductividad del sistema. Sin embargo, pasado cierto punto, al seguir aumentando la aglomeración, la probabilidad de percolación y conductividad del sistema comienzan a disminuir. En la Figura 48 es posible ver que para bajas concentraciones, como la probabilidad de lograr percolación es muy baja, la aglomeración casi no influye en las propiedades del sistema, ya que será aislante de cualquier manera. Para altas concentraciones, como la ocurrencia de percolación es casi segura, el estado de aglomeración tampoco será determinante. Es en las concentraciones en torno al punto de percolación en donde el estado de aglomeración cobra mayor importancia. En dichos casos, existe una cantidad de aglomeración óptima en la que se maximiza la conductividad y percolación. En el ejemplo mostrado, dicha aglomeración es del orden de 10 a 20%, dependiendo de la concentración de nanotubos.

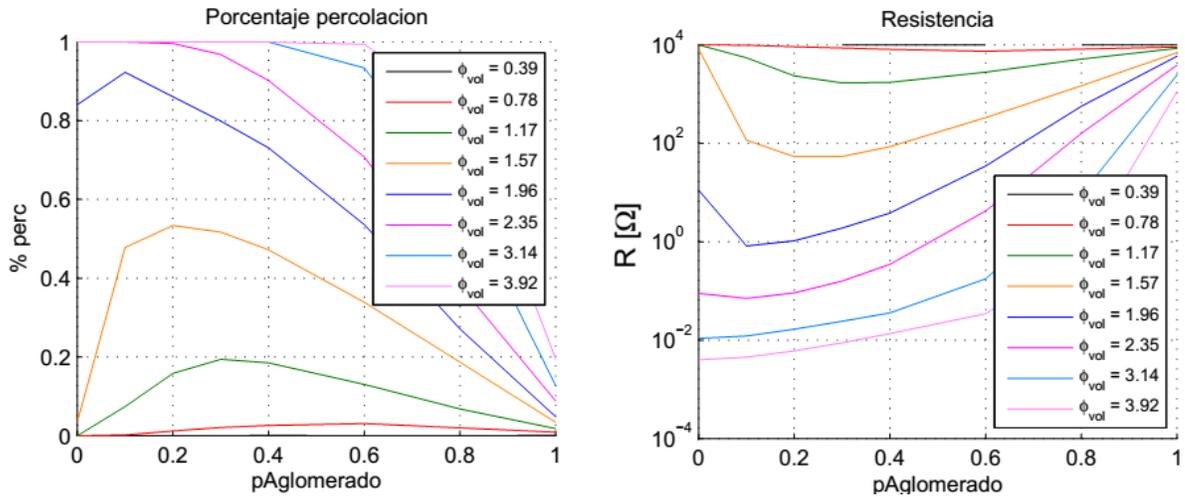


Figura 48: Probabilidad de percolación y resistencia versus aglomeración para nanotubos flexibles ($n = 5$) para distintas concentraciones de nanotubos.

De manera similar, si se utiliza como concentración crítica la concentración a la cual la probabilidad de percolación es de un 50%, al graficar dicha concentración versus la probabilidad de aglomeración, se obtiene la Figura 49. En dicha figura, es posible apreciar de manera clara que la aglomeración que minimiza la concentración necesaria para alcanzar el 50% de probabilidad de percolación se encuentra en torno al 20% y por lo tanto dicha aglomeración es la óptima. También se observa que se sigue cumpliendo lo obtenido en la sección 5.2.1 en donde se vió que al aumentar el número de segmentos que componen el nanotubo, n , es decir, al aumentar la flexibilidad del nanotubo, aumenta también la concentración de nanotubos necesaria para alcanzar la percolación.

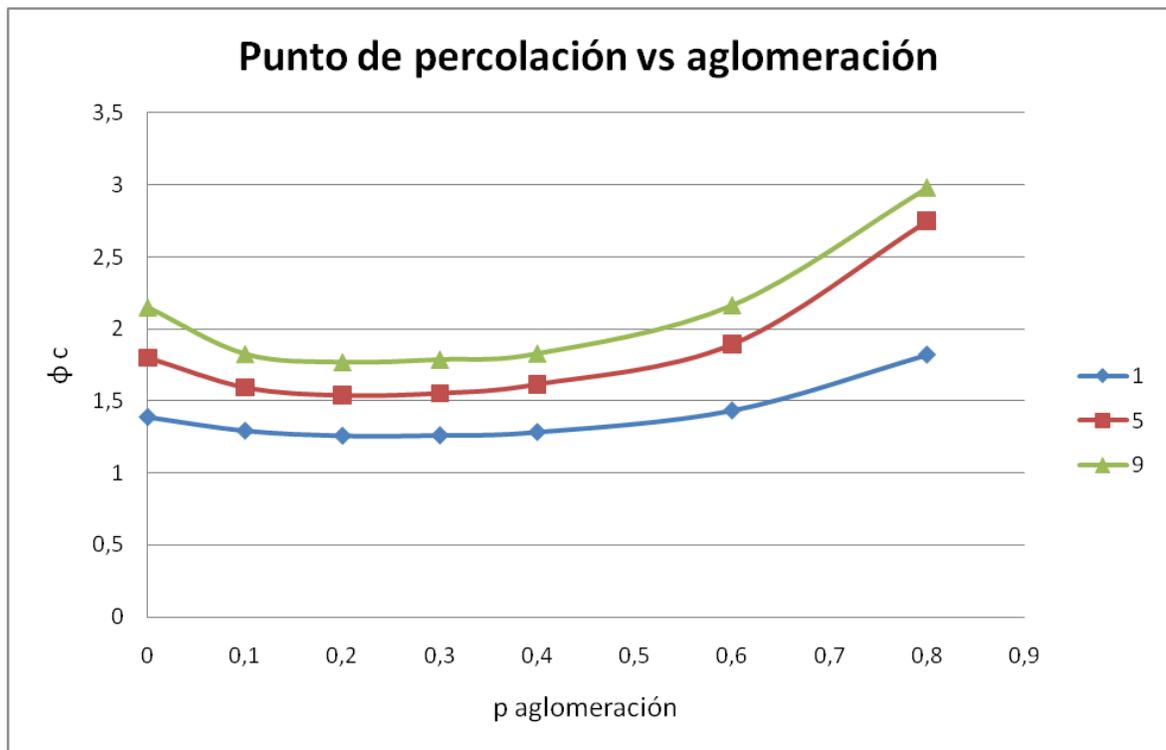


Figura 49: Percolación crítica (percolación = 50%) versus probabilidad de aglomeración, para las distintas geometrías de nanotubo

Dado que las simulaciones realizadas anteriormente para el estudio del efecto de la aglomeración de nanotubos sobre la percolación por lo general sólo consideran los casos disperso o aglomerado, este resultado no se encuentra reportado en simulaciones anteriores. Experimentalmente, como se discutió en la sección 1.5.2, se ha mostrado que la aglomeración hasta cierto punto puede ayudar a la conductividad del compósito, debido a la disminución en la distancia entre nanotubos. Por lo tanto, la explicación posible es que al aumentar la aglomeración ocurren dos efectos que se contraponen. El primero, es que al aglomerarse, la distancia entre los CNT disminuye, por lo que aumenta el número de contactos y el tamaño de los cluster en cuanto a la cantidad de nanotubos que lo componen. Por otra parte, el segundo efecto es que los nanotubos al aglomerarse tienden a ocupar más algunas regiones del volumen representativo que otras. En particular, las zonas de aglomeración estarán densamente pobladas, pero las zonas alejadas de los aglomerados disminuirán su densidad. Y para que ocurra la percolación, es necesario que en aquellas zonas alejadas de los aglomerados se forme un camino que conecte los bordes del volumen representativo con los aglomerados, y a los aglomerados entre sí. Así, la aglomeración en un principio ayuda a la ocurrencia de percolación al acercar los nanotubos entre sí, pero al seguir aumentando, deja zonas con baja densidad de nanotubos en donde será más difícil la formación de un camino percolado.

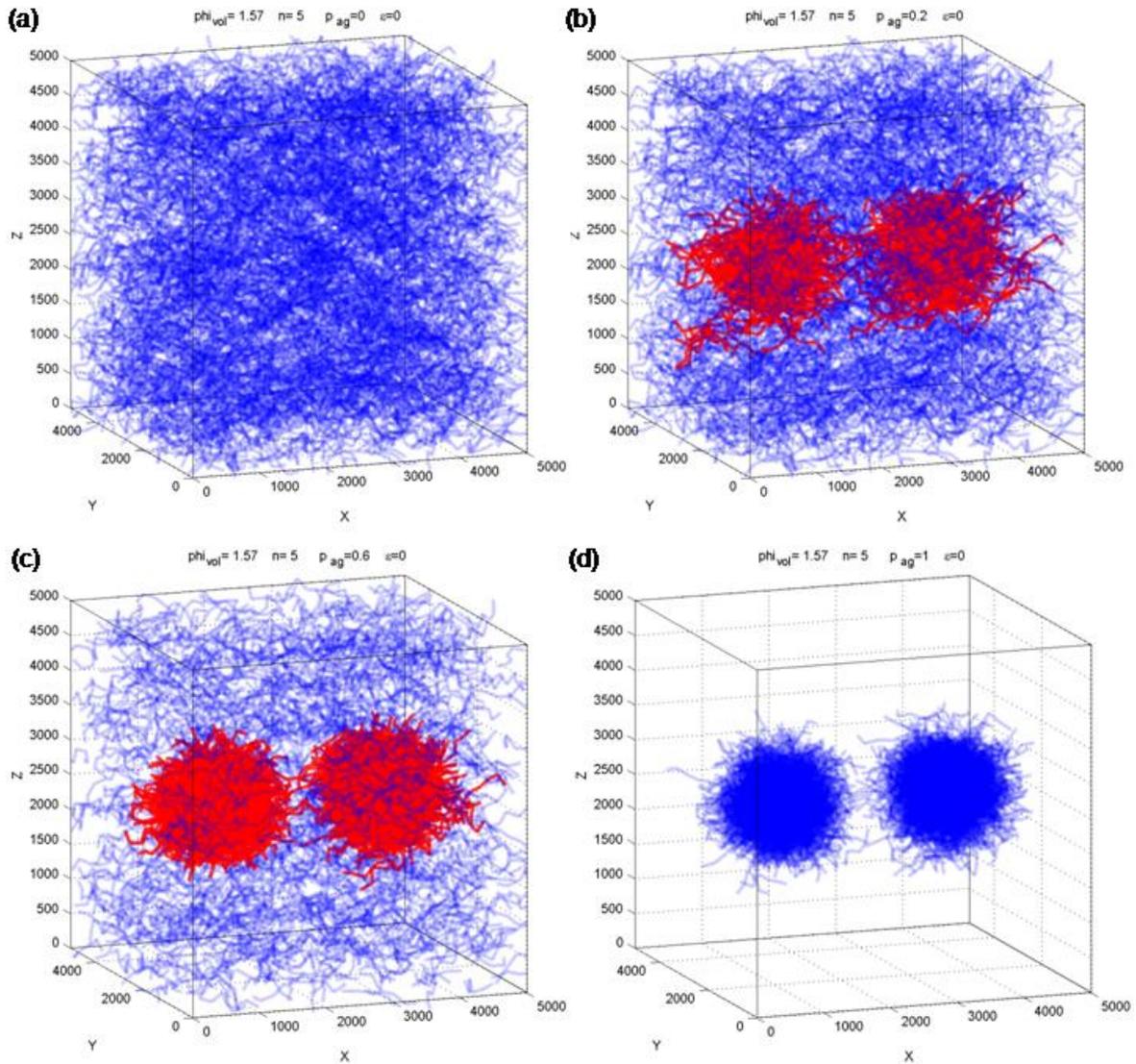


Figura 50: Gráfico en 3D de las configuraciones de CNT flexibles con $n = 5$ y $\phi_{vol} = 1.57$ para aglomeraciones de (a) 0%, (b) 20%, (c) 60% y (d) 100% respectivamente. En rojo la red conductora.

En la Figura 50 se muestran las configuraciones para una de las repeticiones con distintos grados de aglomeración correspondientes a $p_{ag} = 0.0, 0.2, 0.6$ y 1.0 . Se observa que en los casos totalmente disperso ($p_{ag} = 0$) y totalmente aglomerado ($p_{ag} = 1$) no ocurre percolación, la que sí ocurre en los casos de aglomeración parcial con $p_{ag} = 0.2$ y $p_{ag} = 0.6$. Se observa que para $p_{ag} = 0.2$ los nanotubos tienden a concentrarse levemente en torno a los puntos de aglomeración, lo que ayuda a la formación del camino percolado. Luego, para $p_{ag} = 0.6$ ya se comienza a notar una densidad menor de nanotubos fuera de los aglomerados, pero dichos nanotubos aún son suficientes para poder formar el camino que conecte los aglomerados con los bordes del volumen representativo.

Observando la distribución 3D en la Figura 50, se nota además que son justamente los aglomerados los que participan en mayor medida de la conductividad. Esto, también nos permite explicar el comportamiento de la probabilidad de percolación en la Figura 47, en el sentido de que para bajas probabilidades de aglomeración, la pendiente de la curva es abrupta, y que esta va disminuyendo al aumentar la aglomeración. Esto se debe a que para el caso disperso o con poca aglomeración, los caminos conductores se pueden formar en todo el espacio del volumen representativo, con lo que al aumentar la concentración, que equivale a aumentar la cantidad de nanotubos, se pueden formar varios caminos conductivos distintos simultáneamente. Por otra parte, para los estados más aglomerados, al aumentar la cantidad de nanotubos, estos permitirán que ocurra percolación sólo cuando forman un camino conductivo entre los aglomerados o entre un aglomerado y un borde. Es decir, al aumentar la concentración es menos probable que dichos nanotubos porten a la percolación.

A continuación, se muestran los histogramas de la distribución de las posiciones x e y de los centros de masa de los nanotubos. Las Figura 51(a) y (b) corresponden a una aglomeración del 20%, las Figura 51(c) y (d) a un 60% aglomerado y las Figura 51(e) y (f) al caso totalmente aglomerado. Se distinguen claramente las zonas de aglomeración y las zonas dispersas. Además, al aumentar la probabilidad de aglomeración, aumenta la frecuencia en torno a los aglomerados, que es lo que se espera. Las posiciones en el eje z se omiten por ser equivalentes a las de la posición y .

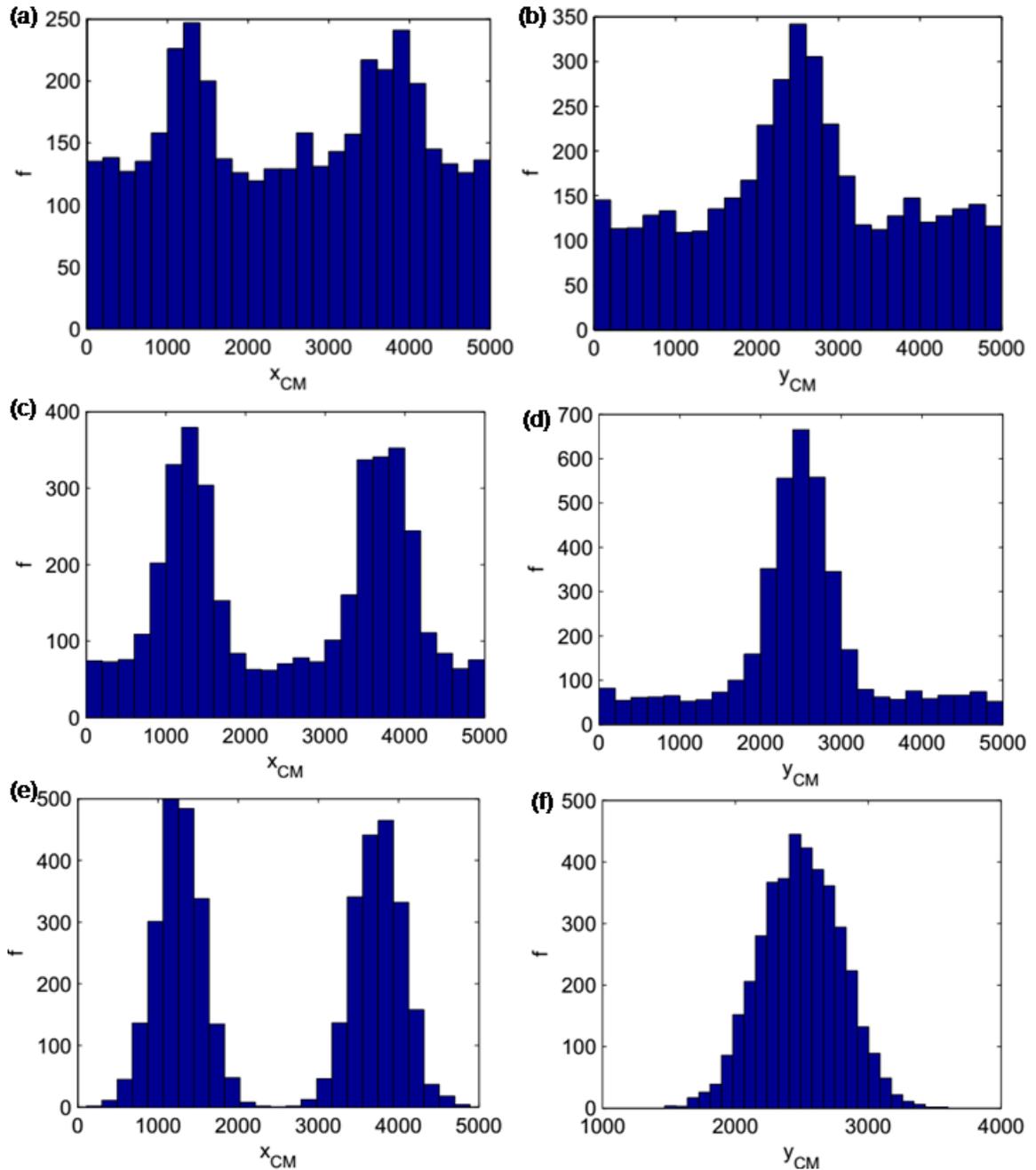
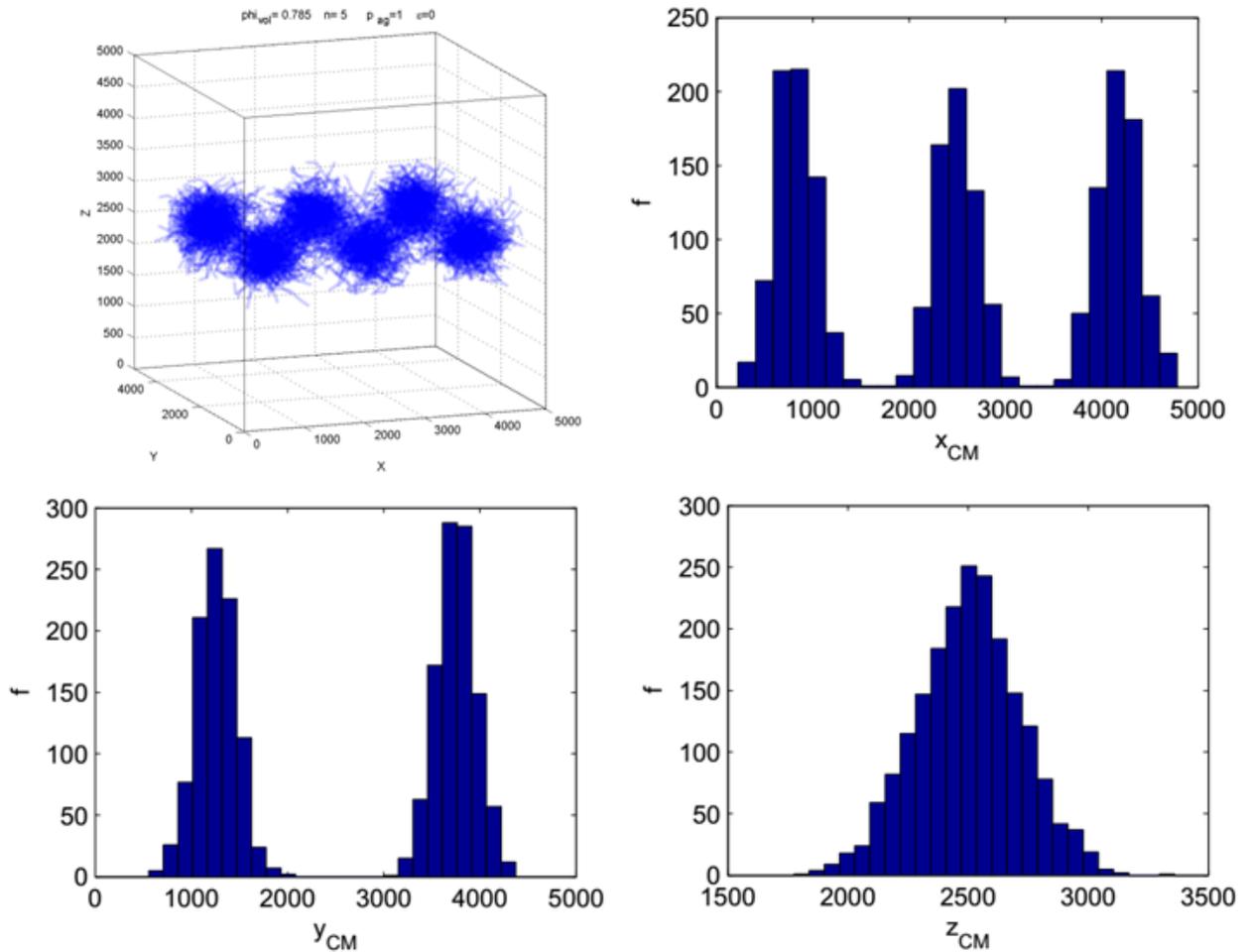


Figura 51. Histogramas de la distribución de las posiciones x (a,c,e) e y (b,d,f) de los nanotubos de la Figura 50. Las filas corresponden a las aglomeración de $p_{ag} = 0.2$ (a, b), $p_{ag} = 0.6$ (c, d) y $p_{ag} = 1.0$ (e, f) respectivamente.

Finalmente, a modo de verificación, se genera una configuración con tres posiciones de aglomeración en x , dos posiciones de aglomeración en y y una posición de aglomeración en z y se grafican los histogramas. Dicha configuración correspondería a los parámetros $n_{aglomerados\ x} = 3$, $n_{aglomerados\ y} = 2$ y $n_{aglomerados\ z} = 1$. Dando lugar a $6 (= 3 \cdot 2 \cdot 1)$ aglomerados en total. Se verifica que la aglomeración y las distribuciones generadas son las esperadas.



5.3 Estados con deformación

5.3.1 Nanotubos rígidos sometidos a deformación

A partir de las configuraciones descritas en la sección anterior, se obtendrá los estados deformados tras aplicar los cambios de posiciones y orientaciones en cada nanotubo de la manera descrita en 1.6.1. Las deformaciones aplicadas a cada configuración inicial son de 5, 10, 15 y 20 %. En la Figura 52 se muestran tanto la probabilidad de percolación como en la resistencia para las distintas deformaciones aplicadas, para el caso de nanotubos rígidos ($n = 1$) y parcialmente aglomerados ($p_{ag} = 0.6$). Se observa que para todas las concentraciones, al aplicar una deformación disminuye la probabilidad de percolación y aumenta la resistencia, siendo además el cambio mayor para mayores deformaciones. Es interesante observar que el cambio

inducido por la deformación es leve tanto para bajas concentraciones como para altas concentraciones, o dicho de otra manera, para estados sin percolar o para estados percolados. Por otra parte, el cambio producido por la deformación es mayor para estados con probabilidad de percolación intermedia, o sea, estados en torno al punto de percolación. Lo anterior está en concordancia con lo discutido en la 1.6.2.

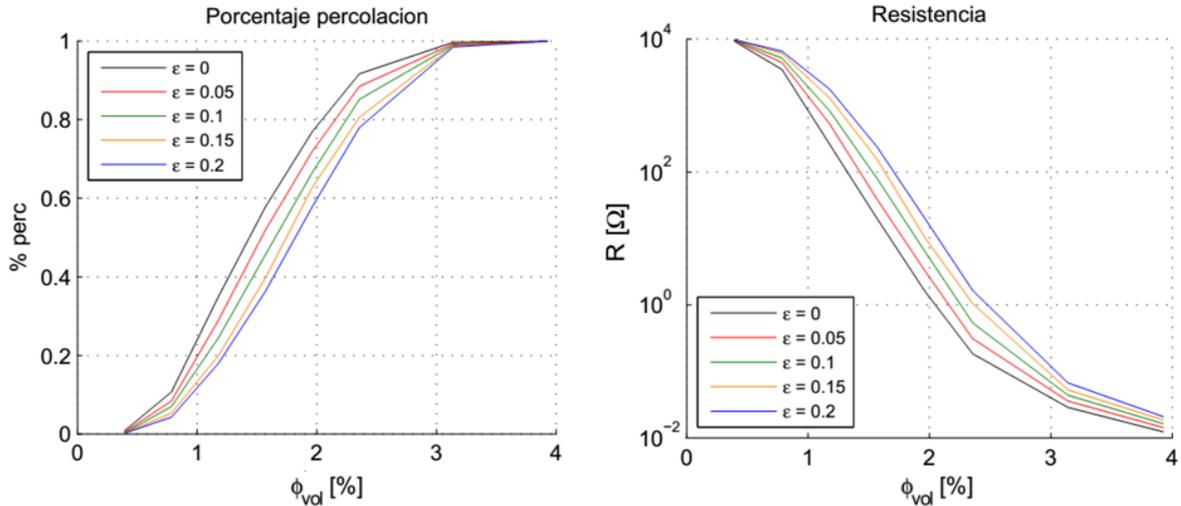


Figura 52: Probabilidad de percolación y resistencia para distintas deformaciones. Nanotubos rígidos ($n = 1$) y parcialmente aglomerados ($p_{ag} = 0.6$)

En la Figura 53 se muestra el gráfico en 3D para una de las repeticiones, con $\phi_{vol} = 1.18$ correspondiente a 4000 nanotubos. Los CNT son rígidos y están con una aglomeración intermedia de un 60%. Se muestra el caso sin deformación, luego con una deformación de un 10% y finalmente sometido a una deformación de un 20%. Es posible verificar un leve alineamiento de los CNT. La tendencia a la alineación de los nanotubos se puede observar más claramente en los aglomerados, los cuales pasan de tener una forma esférica a una forma ovalada.

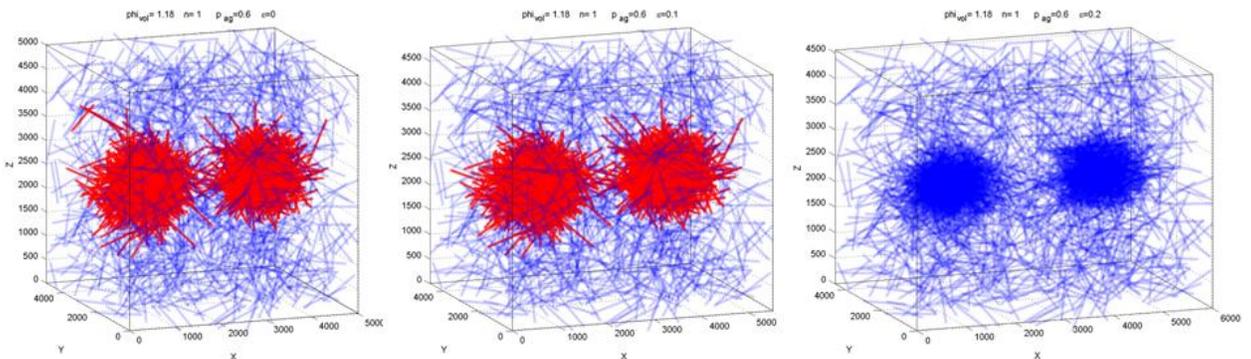


Figura 53: Representación en 3D de una de las repeticiones para deformaciones nula, de 10% y 20% respectivamente. Nanotubos rígidos ($n = 1$) y parcialmente aglomerados ($p_{ag} = 0.6$)

Considerando los resultados representado en la Figura 52, se realiza el análisis de la sensibilidad de la resistencia con respecto a la deformación. Para esto, se realiza el

gráfico de la probabilidad de percolación versus deformación para las distintas concentraciones mostrado en la Figura 54(a) y se nota que la variación es casi lineal, y que la pendiente de la curva es prácticamente nula para concentraciones lejos de la percolación (es decir, bajas concentraciones y altas concentraciones) y en las concentraciones cercanas al punto de percolación la pendiente aumenta. En base a lo anterior, se realiza el gráfico del cambio en la probabilidad de percolación versus la concentración, que se muestra en la Figura 54(b). Se observa que existe un máximo para $\phi_{vol} = 1.57$. Este valor corresponde a la concentración de percolación, y es el punto donde la resistencia es más sensible a las deformaciones, por haberse formado recién los primeros caminos percolados.

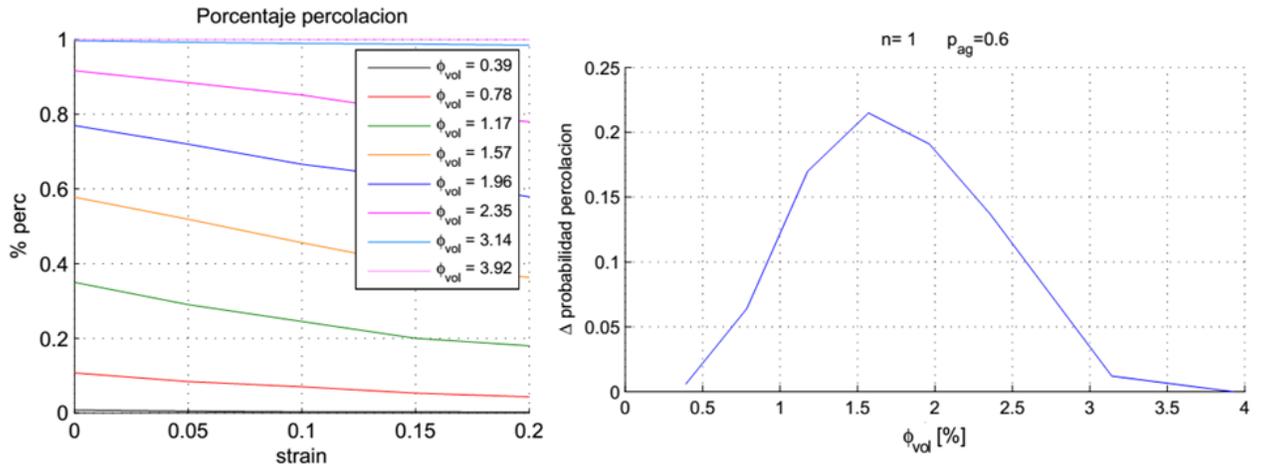


Figura 54: Variación de la probabilidad de percolación al aplicar una deformación, desde un 0 a un 20% para las distintas concentraciones. A la derecha se grafica la diferencia en la probabilidad de percolación versus la concentración. Nanotubos rígidos ($n = 1$) y parcialmente aglomerados ($p_{ag} = 0.6$).

El mismo procedimiento anterior se puede realizar para los distintos estados de aglomeración. El resultado se muestra en la Figura 55. Lo primero interesante de notar es que el punto máximo de cada curva, que corresponde al punto de percolación, no sigue una tendencia monótona. Comenzando desde el estado disperso ($p_{ag} = 0$) al aumentar la aglomeración el punto de percolación disminuye, alcanzando un mínimo en torno a $p_{ag} = 0.2$, a partir de la cual, comienza a aumentar nuevamente el punto de percolación. Esto está en concordancia con lo mostrado en la Figura 48. Lo segundo interesante, es que mientras mayor es la aglomeración, mayor es el cambio en la probabilidad de percolación, o sea, mayor es la sensibilidad a las deformaciones. Esto se podría explicar considerando el hecho de que mientras mayor es la aglomeración la cantidad de nanotubos disponibles para conectar los extremos y los aglomerados entre sí es menor y por lo tanto basta con que unos pocos de dichos nanotubos pierdan el contacto para que se destruya la red de percolación.

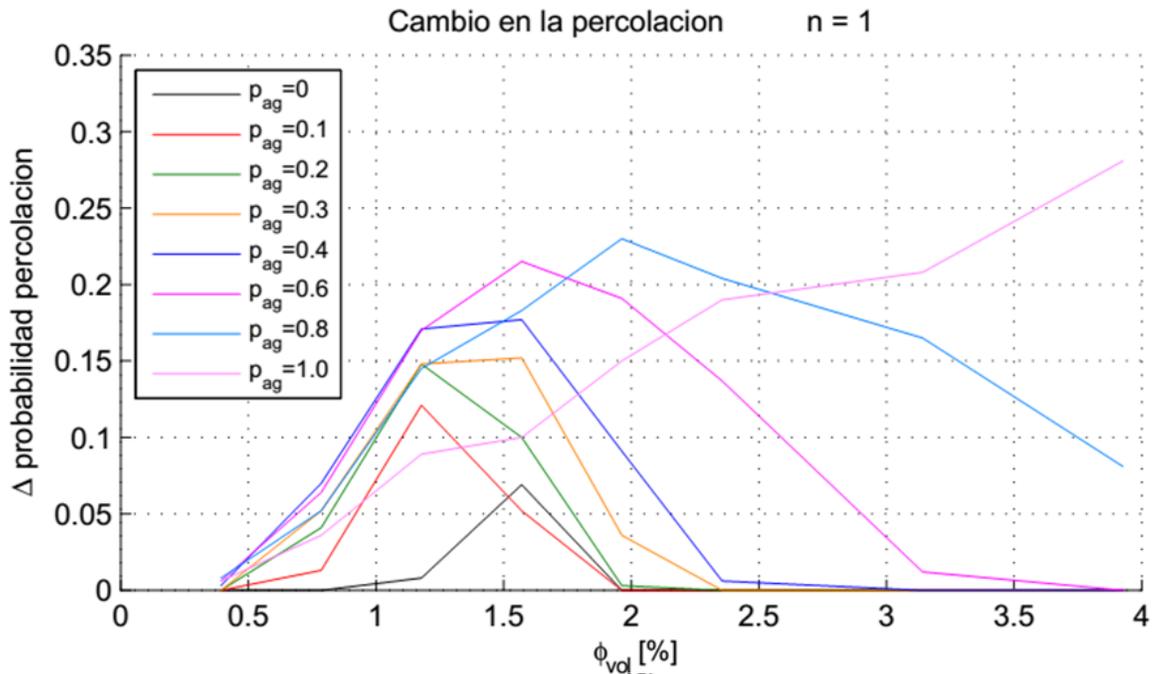


Figura 55: Cambio en la probabilidad de percolación versus concentración de nanotubos rígidos ($n = 1$) para distintos estados de aglomeración.

Para verificar la reorientación de los CNT al ser sometidos a una deformación, se analizan los histogramas de los ángulos θ y ϕ que definen la orientación. Para poder visualizar mejor los cambios, en vez de graficar el histograma mediante barras, se grafica el perfil que siguen dichas barras. Los resultados se muestran en la Figura 56. Se observa que al aumentar la deformación, el ángulo azimutal, representado por θ se agrupa en torno al valor $\theta = \pi/2$, lo que equivale a que los nanotubos tienen a orientarse de forma horizontal con respecto al plano xy . Así mismo, el ángulo de barrido, ϕ , que inicialmente presenta una distribución casi uniforme, tiende a aumentar en torno al valor cero mientras disminuye en los valores extremos $-\pi$ y π . Esto quiere decir que los nanotubos tienden a alinearse de manera perpendicular al plano yz . Lo anterior confirma que al aplicar una deformación los nanotubos tienden a alinearse en la dirección en que la deformación fue efectuada.

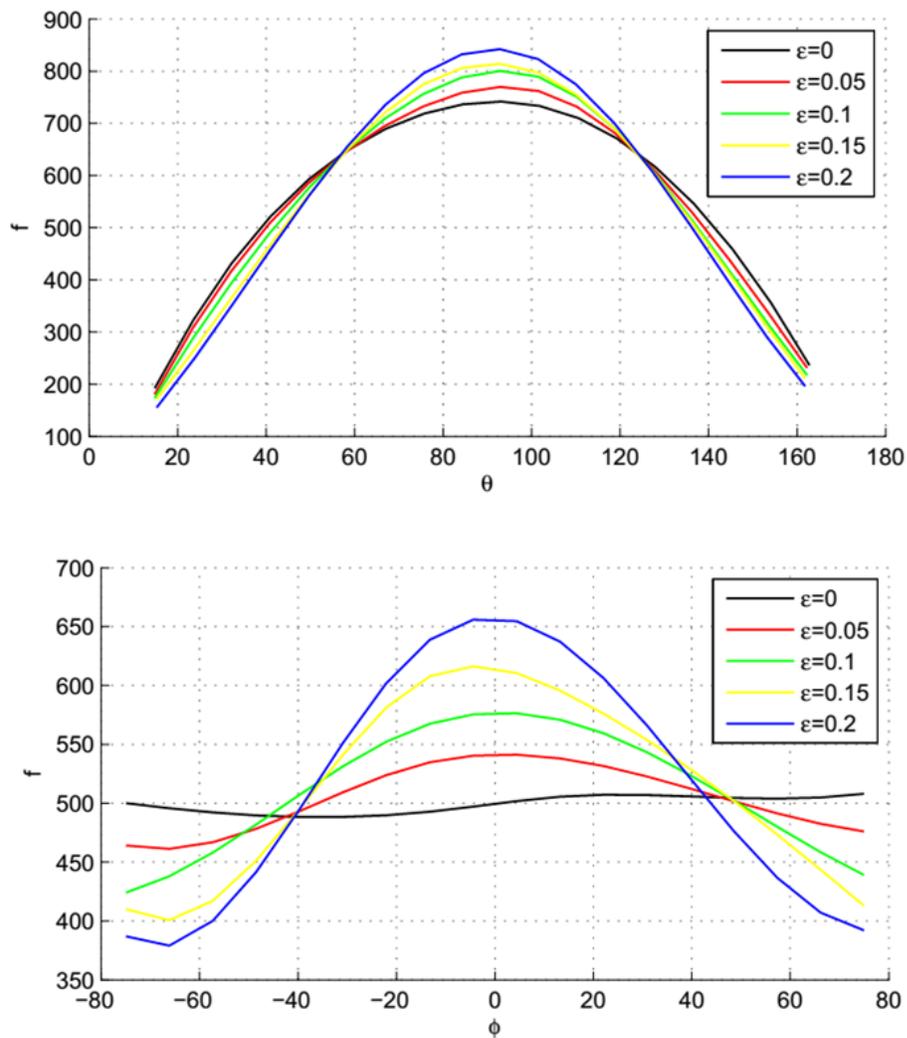


Figura 56: Cambio en la distribución de la orientación de los nanotubos dado por los ángulos θ y ϕ

5.3.2 Nanotubos flexibles sometidos a deformación

En la Figura 57, de manera similar a la Figura 52, se muestran tanto la probabilidad de percolación como en la resistencia para las distintas deformaciones aplicadas, pero esta vez para nanotubos flexibles ($n = 5$) e igualmente aglomerados ($p_{ag} = 0.6$). Se observa una tendencia similar a la discutida en la sección anterior. Las concentraciones para alcanzar la percolación son mayores que en la Figura 52, lo que se está acorde al resultado de la Figura 43, en donde se observó que al aumentar la flexibilidad del nanotubo (aumentar n) aumenta la concentración necesaria para alcanzar percolación, debido a la disminución del largo efectivo del nanotubo.

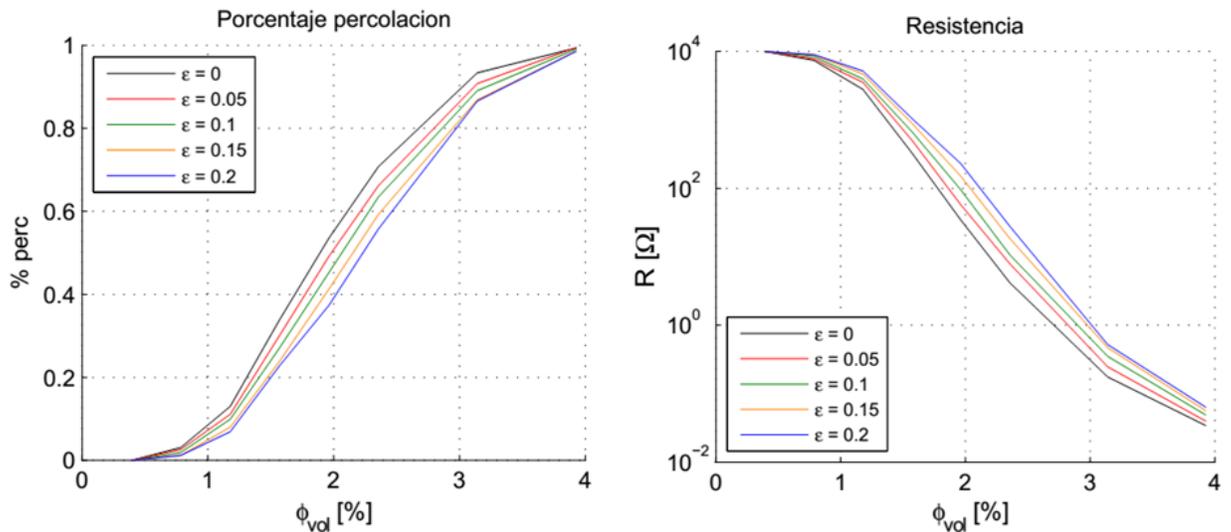


Figura 57: Probabilidad de percolación y resistencia para distintas deformaciones. Nanotubos flexibles ($n = 5$) y parcialmente aglomerados ($p_{ag} = 0.6$)

La Figura 58 es análoga a la Figura 53, con la diferencia de que se grafican nanotubos flexibles ($n = 5$). También es posible observar la elongación y reorientación de los nanotubos, y sobre todo, la deformación de los aglomerados.

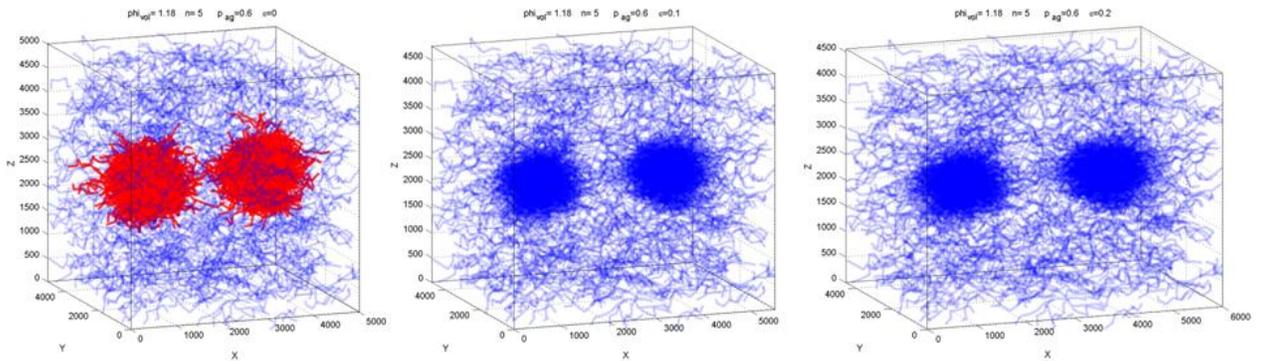


Figura 58: Representación en 3D de una de las repeticiones para deformaciones nula, de 10% y 20% respectivamente. Nanotubos flexibles ($n = 5$) y parcialmente aglomerados ($p_{ag} = 0.6$).

En la Figura 59, de manera análoga a la sección anterior (Figura 52) se presentan tanto la probabilidad de percolación como en la resistencia eléctrica para las distintas deformaciones aplicadas, pero en este caso para nanotubos flexibles ($n = 5$). Nuevamente, las variaciones de la probabilidad de percolación al cambiar la deformación es prácticamente lineal. Como es de esperar por los resultados de la sección 5.2.1, el punto de percolación, dado por el máximo de la curva de la Figura 59(b) es $\phi_{vol} = 1.97$, mayor que para el caso de nanotubos rígidos.

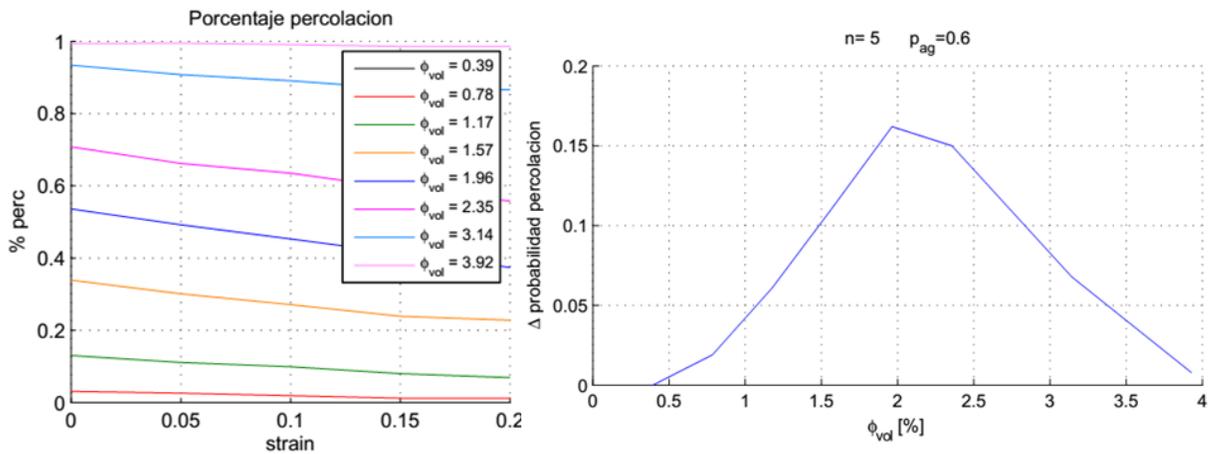


Figura 59: Variación de la probabilidad de percolación al aplicar una deformación para las distintas concentraciones. A la derecha se grafica la diferencia en la probabilidad de percolación versus la concentración. Nanotubos flexibles ($n = 5$) y parcialmente aglomerados ($p_{ag} = 0.6$)

En la Figura 60, de manera análoga a la Figura 55, se muestra el cambio en la probabilidad de percolación al aplicar una deformación versus la concentración para distintas aglomeraciones, esta vez para nanotubos flexibles ($n = 5$). Se observa que se presentan tendencias similares a la del caso de nanotubos rígidos. Sin embargo, en este caso las curvas aparecen menos diferenciadas, lo que podría ser un efecto visual debido a los valores discretos de ϕ_{vol} en los que se realizó la simulación. También cabe notar que en general el cambio en la percolación es menor en el caso de nanotubos flexibles, lo que se explicaría por la mayor cantidad de contactos que existe entre nanotubos flexibles con respecto a los nanotubos rígidos.

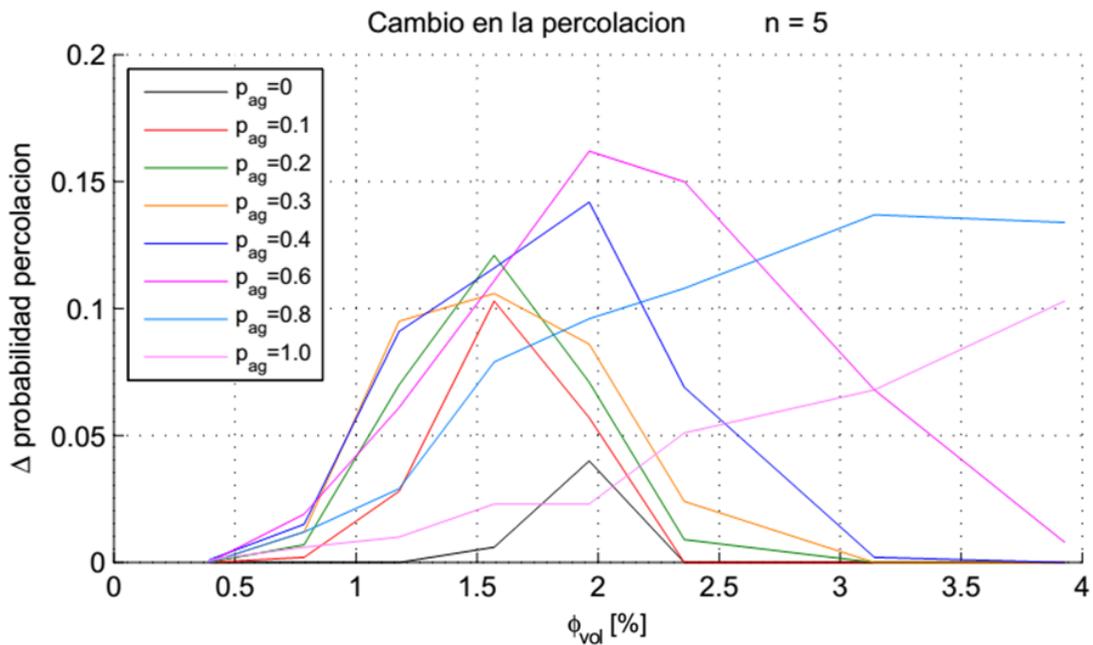


Figura 60: Cambio en la probabilidad de percolación versus concentración de nanotubos flexibles ($n = 5$) para distintos estados de aglomeración.

Capítulo 6: Conclusiones

Se logró desarrollar un programa que simula computacionalmente el comportamiento de compósitos de nanotubos en matrices poliméricas sometidos a deformación mecánica. En la simulación se realizó el estudio de la influencia de la concentración de nanotubos, el porcentaje de aglomeración, la flexibilidad de los nanotubos, y la deformación sobre la probabilidad de percolación y resistencia del compósito.

La concentración se varió desde un 0.39% a un 3.92% en volumen. Para la aglomeración se estudiaron los casos dispersos, aglomerados y configuraciones mixtas con distinto nivel de aglomeración. Los valores utilizados fueron 0,10,20,30,40,60,80, y 100% de aglomeración. La forma del nanotubo se varió entre una forma rígida y una forma compuesta de 5 y 9 segmentos unidos entre sí con ángulo aleatorio. La deformación se varió entre el 0 al 20%.

Para cada conjunto de parámetros, se generaron de manera aleatoria 1000 configuraciones en las cuales se estudió la ocurrencia de percolación y la resistencia. Dicho resultados se promediaron, usando la media aritmética para el caso de la percolación y la media geométrica para el caso de la resistencia.

Se logró obtener percolación de los compósito en el rango de concentraciones estudiados, y dicha percolación se vio acompañada de un aumento en varios órdenes de magnitud de la resistencia.

Al aumentar la flexibilidad de los nanotubos, se obtuvo un aumento en el punto de percolación y de la resistencia, asociado a la disminución del largo efectivo del nanotubo al aumentar la flexibilidad y por lo tanto una disminución en su razón de aspecto.

Al aplicar las deformaciones se obtuvo una disminución de la probabilidad de percolación, en donde a mayor deformación, mayor es la disminución de aquella probabilidad. Además, se encontró que en torno al punto de percolación, la variación de la percolación ante deformaciones es máxima. Por lo tanto, para el desarrollo de sensores, la concentración de percolación es la óptima, lo cual se explica notando que en torno al punto de percolación están recién formándose los primeros caminos conductores y por lo tanto la red conductora es más frágil a las deformaciones.

Al estudiar la variación del punto de percolación y resistencia con respecto a la aglomeración de nanotubos, se encontró una aglomeración óptima, en torno al 20%, para la cuál se minimiza la concentración necesario de nanotubos para alcanzar el punto de percolación.

Se verificó que tanto los resultados visuales (configuraciones en 3D) como las distribuciones de las posiciones y orientaciones (histogramas) están de acuerdo a lo esperado teóricamente. Además, los resultados obtenidos mediante la simulación desarrollada están en concordancia con lo reportado, tanto en simulaciones anteriores como en experimentos, lo que permite validar el modelo. Finalmente, la existencia de una aglomeración óptima es un resultado nuevo, del cuál existen referencias experimentales, pero no ha sido reportado en simulaciones anteriores.

Capítulo 7: Bibliografía

- [1] BELTRAN M., MANCILLA A. 2012. Tecnología de Polímeros. Madrid, Universidad de Alicante. 276p.
- [2] GALLI P., VECELLIO G. 2004. Polyolefins: The Most Promising Large-Volume Materials for the 21st Century. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 42, 396–415.
- [3] PROSPECTOR. 2016. Polyolefin Plastic. [en línea] <<https://plastics.ulprospector.com/generics/38/polyolefin>>[consulta: 20 septiembre 2016]
- [4] SCHAEFER D.W., JUSTICE R.S. 2007. How Nano Are Nanocomposites? *Macromolecules*, 40, 8501–8517.
- [5] KUMAR A.P., DEPAN D., SINGH TOMER N., et al. 2009. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—Trends and future perspectives. *Progress in Polymer Science*, 34, 479–515.
- [6] SO H.H., CHO J.W., SAHOO N.G. 2007. Effect of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyimide/carbon nanotubes nanocomposites. *European Polymer Journal*, 43, 3750–3756.
- [7] BAUHOFFER W., KOVACS J.Z., SWAN T., et al. 2009. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology*, 69, 1486–1498.
- [8] HAN Z., FINA A. 2011. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review. *Progress in Polymer Science*, 36, 914–944.
- [9] IJIMA S. 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56-58.
- [10] KUILLA T., BHADRA S., YAO D., et al. 2010. Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science*, 35, 1350–1375.
- [11] MA P.-C., SIDDIQUI N. A., MAROM G., et al. 2010. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41, 1345–1367.
- [12] ZANDONELLA C. 2001. Is it all just a pipe dream? *Nature*, 410, 734–735.
- [13] CHEN Y., SHAW D.T., BAI X.D., et al. 2001. Hydrogen storage in aligned carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 78, 2128–2130.
- [14] SAITO Y., UEMURA S. 2000. Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources. *Carbon*, 38, 169–182.
- [15] LIU Z., CAI W., HE L., et al. 2007. In vivo biodistribution and highly efficient tumour targeting of carbon nanotubes in mice. *Nature nanotechnology*, 2, 47–52.
- [16] PÖTSCHKE P., DUDKIN S.M., ALIG I. 2003. Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate—multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer*, 44, 5023–5030.

- [17] SPITALSKY Z., TESIS D., PAPAGELIS K., et al. 2010. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 35, 357–401.
- [18] CHRISTENSEN K. 2013. Critical Phenomena and Percolation Theory: II. En: JOINT CRM - Imperial College School and Workshop Complex Systems. Barcelona, España. Complexity & Networks Group Imperial College London, 33p.
- [19] STAUFFER, D. 2003. Introduction to percolation theory. 3^{ed}. Filadelfia, Taylor & Francis, 181p.
- [20] ZIMMERMAN D., HOOPER T., CAPLINGER D., et al. 2015. Measuring Electrical Conductance of Percolating Metal-insulator Composites Computer Simulations of the Percolation Transition in 2D Arrays. , 1–5.
- [21] GENIN D. 2007. Percolation: Theory and Applications. [en línea] <https://www.nist.gov/sites/default/files/documents/itl/cxs/percolation_slides.pdf> [consulta: 20 septiembre 2016]
- [22] HU N., FUKUNAGA H., ATOBE S., et al. 2011. Piezoresistive Strain Sensors Made from Carbon Nanotubes. *Sensors*, 11, 10691–10723.
- [23] SIMMONS J.G. 1963. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *Journal of Applied Physics*, 34, 1793.
- [24] RAHMAN R., SERVATI P. 2012. Effects of inter-tube distance and alignment on tunnelling resistance and strain sensitivity of nanotube/polymer composite films. *Nanotechnology*, 23, 55703.
- [25] LI J., MA P.C., CHOW W.S., et al. 2007. Correlations between Percolation Threshold, Dispersion State, and Aspect Ratio of Carbon Nanotubes. *Advanced Functional Materials*, 17, 3207–3215.
- [26] SILVA J., RIBEIRO S., LANCEROS-MENDEZ S., et al. 2011. The influence of matrix mediated hopping conductivity, filler concentration, aspect ratio and orientation on the electrical response of carbon nanotube/polymer nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 71, 643–646.
- [27] MUTISO R.M., SHERROTT M.C. 2012. Simulations and Generalized Model of the Effect of Filler Size Dispersity on Electrical Percolation in Rod Networks Simulations and Generalized Model of the Effect of Filler Size Dispersity. *Physical Review B*, 86, 214306
- [28] LI J., KIM J.K. 2007. Percolation Threshold of Conducting Polymer Composites Containing 3D Randomly Distributed Graphite Nanoplatelets, *Composites Science and Technology*, 67(10):2114-2120
- [29] SIMOES R., SILVA J., LANCEROS-MENDEZ S., et al. 2009. Influence of fiber aspect ratio and orientation on the dielectric properties of polymer-based nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 45, 268–270.
- [30] YIN G., HU N., KARUBE Y., et al. 2011. A carbon nanotube / polymer strain sensor with linear and anti-symmetric piezoresistivity. *Journal of composite*

materials, 0(0), 1–9.

- [31] LI J., MA P.C., SZE C.W., et al. 2007. Percolation threshold of polymer nanocomposites containing graphite nanoplatelets and carbon nanotubes. En: 16th International conference on composite materials. Kyoto, Japan. 8p.
- [32] LI J., WONG P., KIM J. 2008. Hybrid nanocomposites containing carbon nanotubes and graphite nanoplatelets. *Materials Science and Engineering A* 484, 660–663.
- [33] CELZARD A, MCRAE E., DELEUZE C., et al. (1996). Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler. *Physical review. B, Condensed matter*, 53, 6209–6214.
- [34] ALIG I., PÖTSCHKE P., LELLINGER D., et al. 2012. Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts. *Polymer*, 53, 4–28.
- [35] PARMAR K., MAHMOODI M., PARK C., et al. 2013. Effect of CNT alignment on the strain sensing capability of carbon nanotube composites. *Smart Materials and Structures*, 22, 075006.
- [36] BERHAN L., SASTRY A. 2007. Modeling percolation in high-aspect-ratio fiber systems. I. Soft-core versus hard-core models. *Physical Review E*, 75, 1–8.
- [37] BAO W.S., MEGUID S.A., ZHU Z.H., et al. 2014. Effect of carbon nanotube geometry upon tunneling assisted electrical network in nanocomposites Effect of carbon nanotube geometry upon tunneling assisted electrical network in nanocomposites. 234313.
- [38] DE VIVO B., LAMBERTI P., SPINELLI G., et al. 2013. Numerical investigation on the influence factors of the electrical properties of carbon nanotubes-filled composites. *Journal of Applied Physics*, 113, 244301.
- [39] DE VIVO B., LAMBERTI P., SPINELLI G., et al. 2014. Simulation and experimental characterization of polymer/carbon nanotubes composites for strain sensor applications. *Journal of applied physics* 116, 054307.
- [40] HU N., KARUBE Y., ARAI M., et al. 2010. Investigation on sensitivity of a polymer/carbon nanotube composite strain sensor. *Carbon*, 48, 680–687.
- [41] BAUHOFER W., SCHULZ S.C., EKEN A. E., et al. 2010. Shear-controlled electrical conductivity of carbon nanotubes networks suspended in low and high molecular weight liquids. *Polymer*, 51, 5024–5027.
- [42] PEGEL S., PÖTSCHKE P., PETZOLD G., et al. 2008. Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts. *Polymer*, 49, 974–984.
- [43] GONG S., ZHU Z.H., LI J., et al. 2014. Modeling and characterization of carbon nanotube agglomeration effect on electrical conductivity of carbon nanotube polymer composites Modeling and characterization of carbon nanotube agglomeration effect on electrical conductivity of carbon nanotube poly. 194306.
- [44] SKIPPA T., LELLINGER D., BÖHM W., et al. 2010. Influence of shear deformation on carbon nanotube networks in polycarbonate melts: Interplay between build-up

and destruction of agglomerates. *Polymer*, 51, 201–210.

- [45] LIN K., LEE D., AN L., et al. 2013. Finite-Size Scaling Features of Electric Conductivity Percolation in Nanocomposites. *Nanoscience and Nanoengineering* 1(1): 15-22
- [46] GIRIFALCO L.A., HODAK M., LEE R.S. 2000. Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential. *Physical Review B*, 62(19), 104–110.
- [47] SWITZER L.H., KLINGENBERG D.J. 2004. Flocculation in simulations of sheared fiber suspensions. *International Journal of Multiphase Flow*, 30, 67–87.
- [48] SCHULZ S.C., SCHLUTTER J., BAUHOFER W. 2010. Influence of Initial High Shearing on Electrical and Rheological Properties and Formation of Percolating Agglomerates for MWCNT/Epoxy Suspensions. *Macromolecular Materials and Engineering*, 295, 613–617.
- [49] POGORELOV E.G., ZHBANOV A.I., CHANG Y., et al. 2012. Uniform curves for van der Waals interaction between single-wall carbon nanotubes. *Langmuir*, 28, 1276–1282.
- [50] SUN C.-H., LU G.-Q., CHENG H.-M. 2006. Simple approach to estimating the van der Waals interaction between carbon nanotubes. *Physical Review B*, 73, 1–5.
- [51] GONG S., ZHU Z.H., MEGUID S. A. 2014. Carbon nanotube agglomeration effect on piezoresistivity of polymer nanocomposites. *Polymer*, 55, 5488–5499.
- [52] SKIPA T., LELLINGER D., SAPHIANNIKOVA M., et al. 2009. Shear-stimulated formation of multi-wall carbon nanotube networks in polymer melts. *Physica Status Solidi (B)*, 246, 2453–2456.
- [53] AGUILAR J.O., BAUTISTA-QUIJANO J.R., AVILÉS F. 2010. Influence of carbon nanotube clustering on the electrical conductivity of polymer composite films. *Express Polymer Letters*, 4, 292–299.
- [54] KASALI WAL G.R., VILLMOW T., PEGEL S., et al. 2011. Influence of material and processing parameters on carbon nanotube dispersion in polymer melts En: MCNALLY T., PÖTSCHKE P. *Polymer–Carbon Nanotube Composites*. In: Ingleterra, Woodhead Publishing Limited. pp. 92–132.
- [55] BAO W.S., MEGUID S. A, ZHU Z.H., et al. 2011. Modeling electrical conductivities of nanocomposites with aligned carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 22, 485704.
- [56] DU F., FISCHER J., WINEY K. 2005. Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites. *Physical Review B*, 72, 1–4.
- [57] MAHMOODI M. 2013. Electrical, Thermal, and Machining Behaviour of Injection Moulded Polymeric CNT Nanocomposites. Doctor of Philosophy in Mechanical Engineering, Calgary, University of Calgary. 196p.
- [58] BERHAN L., YI Y.B., SASTRY A.M. 2004. Effect of nanorope waviness on the effective moduli of nanotube sheets. *Journal of Applied Physics*, 95, 5027–5034.
- [59] LI C., THOSTENSON E.T., CHOU T.-W. 2008. Effect of nanotube waviness on the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites. *Composites Science and Technology*, 68, 1445–1452.

- [60] HU N., MASUDA Z., YAN C., et al. 2008. The electrical properties of polymer nanocomposites with carbon nanotube fillers. *Nanotechnology*, 19, 215701.
- [61] SWITZER L. 2002. *Simulating Systems of Flexible Fibers*. Doctor of Philosophy in Chemical Engineering. Winsconsin, University of Wisconsin–Madison. 283p.
- [62] TAYA M., KIM W.J., ONO K. 1998. Piezoresistivity of a short fiberrelastomer matrix composite. *Mechanics of Materials*, 28, 53–59.
- [63] LI C., CHOU T.-W. 2007. A direct electrifying algorithm for backbone identification. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 40, 14679–14686.
- [64] AGUIRRE C.M., MARTEL R., SIMONEAU L., et al. Influence of statistical distributions on the electrical properties of disordered and aligned carbon nanotube networks. *Journal of applied physics*, 114, 114312.
- [65] LI C., CHOU T.-W. 2008. Modeling of damage sensing in fiber composites using carbon nanotube networks. *Composites Science and Technology*, 68, 3373–3379.
- [66] BAO W.S., MEGUID S. A., ZHU Z.H., et al. 2012. A novel approach to predict the electrical conductivity of multifunctional nanocomposites. *Mechanics of Materials*, 46, 129–138.
- [67] DE VIVO B., LAMBERTI P., SPINELLI G., et al. 2013. Numerical investigation on the influence factors of the electrical properties of carbon nanotubes-filled composites. *Journal of Applied Physics*, 113, 244301.
- [68] GONG S., ZHU Z.H. 2014. On the mechanism of piezoresistivity of carbon nanotube polymer composites. *Polymer*, 55, 4136–4149.
- [69] GONG S., ZHU Z.H., HADDAD E.I. 2015. Modeling electrical conductivity of nanocomposites by considering carbon nanotube deformation at nanotube junctions Modeling electrical conductivity of nanocomposites by considering carbon nanotube deformation at nanotube junctions. *Journal of applied physics*, 114, 074303.
- [70] HU N., MASUDA Z., YAMAMOTO G., et al. 2008. Effect of fabrication process on electrical properties of polymer / multi-wall carbon nanotube nanocomposites. *Composites: Part A*, 39, 893–903.
- [71] LANDAU D., BINDER K. 2005. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, 2^{ed}. Estados Unidos, Cambridge University Press. 449p.
- [72] WANG Z., YE X. 2013. A numerical investigation on piezoresistive behaviour of carbon nanotube/polymer composites: mechanism and optimizing principle. *Nanotechnology*, 24, 265704.
- [73] WANG S., LIANG Z., WANG B., et al. 2006. Statistical characterization of single-wall carbon nanotube length distribution. *Nanotechnology*, 17, 634–639.
- [74] LU W., CHOU T.-W., THOSTENSON E.T. 2010. A three-dimensional model of electrical percolation thresholds in carbon nanotube-based composites. *Applied Physics Letters*, 96, 223106.
- [75] LIN C., WANG H., YANG W. 2013. Variable percolation threshold of composites with fiber fillers under compression. *Journal of applied physics*, 108, 013509.

- [76] MA H.M.M., GAO X.-L. 2008. A three-dimensional Monte Carlo model for electrically conductive polymer matrix composites filled with curved fibers. *Polymer*, 49, 4230–4238.
- [77] KIM Y. 2012. *Polymer Nanocomposite Foams: Fabrication, Characterization, and Modeling*. Doctor of Philosophy. Texas, The University of Texas at Austin. 199p.
- [78] WEISSTEIN E.W. 2015. Sphere Point Picking. MathWorld-A Wolfram Web Resource [en línea]<<http://mathworld.wolfram.com/SpherePointPicking.html>> [consulta: 20 septiembre 2016]
- [79] HONG K.. 2016. Uniform Distribution of Points on a Sphere. [en línea] <http://www.bogotobogo.com/Algorithms/uniform_distribution_sphere.php> [consulta: 20 septiembre 2016]
- [80] M. MATSUMOTO M., NISHIMURA T. 1998. Mersenne Twister: A 623-dimensionally equidistributed uniform pseudorandom number generator. *ACM Trans. on Modeling and Computer Simulation*, 8(1), 1–30.
- [81] CHEEVER E. 2013. All of Cheever's MNA Pages Condensed Into One: Analysis of Resistive Circuits.<https://www.swarthmore.edu/NatSci/echeeve1/Ref/mna/MNA_All.html> [consulta: 20 septiembre 2016]
- [82] DAVIS T. A., NATARAJAN E.P. 2010. Algorithm 907: KLU, A Direct Sparse Solver for Circuit Simulation Problems. *ACM Transactions on Mathematical Software*, 37, 1–17.
- [83] DAVIS T. A, NATARAJAN E.P. 2011. User Guide for KLU and BTF. *Science*, 1–41.
- [84] CCPREFERENCE. 2015. std::rand function. [en línea] <<http://en.cppreference.com/w/cpp/numeric/random/rand>> [consulta: 20 septiembre 2016]
- [85] BLACKMAN D. Xorshift * / xorshift + generators and the PRNG shootout. [en línea] <<http://xoroshiro.di.unimi.it/>> [consulta: 20 septiembre 2016]
- [86] MARSAGLIA G. 2003. Xorshift RNGs. *Journal Of Statistical Software*, 8, 1–6.
- [87] THE MATHWORKS. MATLAB Key Features. [en línea] <<http://www.mathworks.com/products/matlab/features.html?requestedDomain=www.mathworks.com>> [consulta: 20 septiembre 2016]
- [88] ALBATROS. 2000. A Brief Description Preface An Overview of Programs and Programming Languages The Features of C ++ as a Language. [en línea] <<http://www.cplusplus.com/info/description/>> [consulta: 20 septiembre 2016]
- [89] THE R FOUNDATION. What is R? [en línea] <<https://www.r-project.org/about.html>> [consulta: 20 septiembre 2016]

Anexos

A. Códigos de los programas

Los archivos que contienen los programas se encuentran en un repositorio en la página <https://github.com/sebastian-roman/Trabajo-de-Titulo/tree/master/repositorio> desde donde pueden ser vistos y descargados.

Dicho repositorio cuenta con ocho archivos, que consisten en lo siguiente:

cpp.cpp: corresponde al archivo principal, desarrollado en C++. Este archivo es el que generará las distintas configuraciones de nanotubos y guarda los resultados en formato txt

R1.r: Es el primero de los tres archivos escritos en R para manejar los resultados obtenidos por el archivo cpp.cpp. Este archivo calcula los valores promedios a partir de el resultado de cada iteración realizada.

R2.r: También escrito en R para manejar los datos, crea un archivo Excel con el registro de las distintas combinaciones de parámetros utilizadas, y la cantidad de repeticiones realizadas en cada combinación.

R3.r: El último de los archivos en R. Este código agrupa los resultados ya promediados por R1.r y los agrupa según las distintas variables que se quieran graficar. Entrega los datos agrupados en archivos de formato MATLAB, para generar los gráficos en dicho programa.

M1.m: El primero de cuatro archivos de MATLAB, usados para graficar los resultados. Este código genera los gráficos de probabilidad de percolación y resistencia, variando uno de los parámetros y fijando el resto.

M2.m: Este archivo genera gráficos similares a los de M1.m, pero lo hace para todas las combinaciones de parámetros y permite guardar los gráficos en formatos pdf y png.

M3.m: Este archivo crea el gráfico del cambio de percolación al aplicar una deformación, para una sólo aglomeración fija y una geometría del nanotubo dada.

M4.m: Este último archivo genera un gráfico similar al que genera M3.m, pero lo hace para las curvas asociadas a distintas aglomeraciones y geometrías.