

## 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 <sup>[33]</sup> .....	11
Tabla 3: Punto de percolación para cuatro muestras sometidas a distintos procesos de dispersión. Estudio realizado por Li <sup>[25]</sup> .....	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 $p = 1.5\%pp$ . <sup>[16]</sup> .....	3
Figura 2: Diagrama de sistema con probabilidad de ocupación $p$ . Para $p = 0,504$ se forma un camino continuo través del sistema. <sup>[20]</sup> .....	4
Figura 3: Gráfico probabilidad de formación de un aglomerado continuo que percole vs probabilidad de ocupación. <sup>[21]</sup> .....	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. <sup>[22]</sup> .....	6
Figura 5: Descripción del efecto túnel. El electrón representado por la función de onda $\Psi$ 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. <sup>[35]</sup> .....	8
Figura 7: Conductividad por efecto túnel versus distancia para distintos valores de la barrera de potencial. <sup>[39]</sup> .....	9
Figura 8: Diagrama de la red de resistencias formadas por el efecto túnel. <sup>[40]</sup> .....	10
Figura 9: Comparación entre la conductividad de un compuesto hecho con carbón negro (a) y nanotubos de carbono (b) para distintas concentraciones. <sup>[34]</sup> .....	11
Figura 10: Probabilidad de percolación versus concentración de nanotubos para distintos valores de razón de aspecto ( $L/D$ ). <sup>[45]</sup> .....	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. <sup>[46]</sup> .....	13
Figura 12: Imágenes micro y macroscópicas de las muestras preparadas, de acuerdo a Li <sup>[25]</sup> 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. <sup>[54]</sup> .....	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) $\theta_{max} = 0^\circ$ . <sup>[57]</sup> .....	17

Figura 15: Gráfico de la distancia entre tubos versus la orientación máxima para distintas concentraciones. <sup>[24]</sup> .....	17
Figura 16: Efecto de la orientación de los nanotubos en la percolación. <sup>[56]</sup> .....	18
Figura 17: Conductividad versus ángulo máximo para distintas concentraciones. <sup>[55]</sup> .....	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. <sup>[59]</sup> .....	20
Figura 19: Diagrama del efecto global al aplicar una deformación. <sup>[62]</sup> .....	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. <sup>[22]</sup> ..	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. <sup>[22]</sup> .....	24
Figura 24: Nanotubo con forma “de codo”, dado por dos segmentos unidos formando un ángulo $\gamma$ fijo entre ellos, e igual para todos los nanotubos. <sup>[76]</sup> .....	25
Figura 25: Estabilidad de resultados para distintos largs del volumen representativo <sup>[70]</sup> .....	26
Figura 26: Coordenadas esféricas. Cada punto está definido por el radio $r$ , el ángulo de elevación $\theta$ , y el ángulo de barrido $\phi$ .....	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, $\theta, \phi$ del nanotubo. <sup>[62]</sup> .....	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. <sup>[61]</sup> .....	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 <sup>[63]</sup> .....	38
Figura 35: Circuito de ejemplo para explicar método MNA <sup>[81]</sup> .....	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 $\theta$ y $\phi$ .....	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