



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
TECNOLOGICO NACIONAL DE MÉXICO  
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE MÉRIDA

ITM

**“DISEÑO Y FABRICACIÓN DE UN DISPOSITIVO  
MECÁNICO PARA APLICACIÓN DE CAMPOS  
ELÉCTRICOS A COMPUESTOS POLIMÉRICOS CON  
NANOTUBOS DE CARBONO”**

OPCIÓN:

**TESIS PROFESIONAL**

PARA OPTAR AL TÍTULO DE:

**INGENIERO MECÁNICO**

PRESENTA:

**RICARDO RENÉ CASANOVA SALAZAR**

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO  
2019





**SEP**

SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Mérida

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

DEPENDENCIA: DEPTO. METAL-MECÁNICA  
No. DE OFICIO: O-025/2019

**Anexo III**

**Formato de liberación del proyecto para la titulación integral**

Mérida, Yucatán a 15 de Febrero de 2019

ASUNTO: Liberación de proyecto para titulación integral

**M.C. DARVIN PEREZ SOSA**

**JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES**

**P R E S E N T E**

Por este medio le informo que ha sido liberado el siguiente proyecto para la titulación integral

|                          |                                                                                                                                           |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a) Nombre del Estudiante | RICARDO RENE CASANOVA SALAZAR                                                                                                             |
| b) Carrera               | INGENIERÍA MECÁNICA                                                                                                                       |
| c) N° de Control         | E13080960                                                                                                                                 |
| d) Nombre del Proyecto   | "DISEÑO Y FABRICACIÓN DE UN DISPOSITIVO MECÁNICO PARA APLICACIÓN DE CAMPOS ELÉCTRICOS A COMPUESTOS POLIMÉRICOS CON NANOTUBOS DE CARBONO." |
| d) Producto              | TESIS PROFESIONAL                                                                                                                         |

Agradezco de antemano su valioso apoyo en esta importante actividad para la formación profesional de nuestros egresados

**ATENTAMENTE**

**JEFE DEL DEPTO. DE METAL-MECÁNICA**

**M.C. MELCHOR DE LOS R. NARVÁEZ RODRÍGUEZ**



|                             |                                     |                            |
|-----------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| DR. ANDRÉS IVÁN OLIVA ARIAS | ING. EMILIANO ALBERTO CANTO QUINTAL | ING. OSCAR MAGRIÑA GARCÍA  |
|                             |                                     |                            |
| Nombre y Firma del Asesor   | Nombre y Firma del Revisor          | Nombre y Firma del Revisor |

c.c.p. Expediente



P.O. Box 911

91001, 91401

<http://www.itmerida.mx>

A SEP Instituto Tecnológico de Mérida, P.O. Box 911 Carretera Mérida-

C.P. 97118 Mérida Yucatán, México, Tels. 244-

10601, 10201 e-mail: itm@itmerida.mx



## Dedicatorias

A mis padres **Ignacio Casanova** y **Verónica Salazar**, por ser ese ejemplo de que todo trabajo y esfuerzo tiene su recompensa, por todo su apoyo y enseñanzas de vida. No tengo palabras para agradecer todo lo que hacen por mí. Este trabajo se los dedico en especial a ustedes ya que son mi motivación en esta etapa de mi carrera profesional.

A mis hermanos **Uriel**, **Yenni** y **Saraí** por ser mis acompañantes de vida, gracias por sus consejos y ánimos y apoyo para terminar la carrera.

A mi novia **Cinthia Balam**, por ser la pieza faltante de mi vida, gracias por todo tu apoyo, ánimos y enseñanzas para ser mejor persona y ser una motivación más para terminar mi carrera.

A todas las demás personas que forman parte de mi familia, de mi vida y de mi persona, gracias por su tiempo, apoyo y amor que me han brindado.

## **Agradecimientos**

A Dios, por todas las bendiciones que me ha dado en la vida y por permitirme llevar a cabo este gran trabajo.

Al Dr. Andrés Iván Oliva Arias, por su valiosa dirección y asesoría en la realización de este proyecto desde el primer día, por abrirme las puertas de su laboratorio y permitirme conocer el campo de la investigación.

Al Dr. Andrés Iván Oliva Avilés, por aceptarme en su equipo de trabajo y por su constante y valiosa dirección y asesoría a lo largo de esta investigación, la dedicación y tiempo que me brindó desde el primer día de trabajo.

Al Ing. José Emilio Corona Hernández por sus valiosas asesorías y gran apoyo técnico en la realización de este proyecto.

Al Cinvestav Unidad Mérida, por brindarme las herramientas necesarias para la realización de este proyecto y acceso a sus instalaciones. En especial a laboratorio de Microscopía y al todo el grupo de trabajo del laboratorio.

A la Universidad Anáhuac Mayab, por brindarme las herramientas necesarias para la realización de este proyecto y otorgar las instalaciones apropiadas para la presente investigación.

A mis compañeros del grupo de trabajo de investigación del Dr. Andrés Iván Oliva Avilés, por la amistad y apoyo en la realización de este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca No. 27321 otorgada a través del Fondo Sectorial de Investigación para la Educación No. 235905 a cargo del Dr. Andrés Iván Oliva Avilés.

Al Instituto Tecnológico de Mérida por brindarme las herramientas necesarias para mi desarrollo profesional y darme el conocimiento para la realización de este proyecto. Por permitirme la estancia en sus instalaciones y ser mi segunda casa en

mi etapa de carrera profesional. A todos mis maestros y compañeros del Instituto Tecnológico de Mérida, gracias por brindarme su amistad.

Y a todas las personas que directa o indirectamente formaron parte en la realización de este trabajo y que mi memoria no alcance a recordar.

Sinceramente,

Ricardo René Casanova Salazar

## Prólogo

En este trabajo se diseñó y fabricó un dispositivo mecánico para la orientación de nanotubos de carbono (NTCs) de pared múltiple en una matriz polimérica termoplástica de polisulfona (PSF) mediante la aplicación de campos eléctricos de corriente alterna. El uso de los polímeros como matriz en materiales compuestos actualmente han ganado mucha atención debido a las propiedades versátiles que presentan como su flexibilidad, peso ligero, resistencia a condiciones ambientales, bajo coeficiente de expansión térmica, bajo costo y baja humedad. La adición de nanopartículas conductoras, como son los NTCs, a los polímeros ha permitido la obtención de materiales compuestos con propiedades mejoradas (eléctricas, mecánicas, térmicas). Los NTCs como refuerzo son de las nanopartículas más utilizadas para matrices poliméricas y surgen como candidatos ideales debido a sus extraordinarias propiedades físicas. Entre las diferentes técnicas de manipulación de NTCs está el uso de campos eléctricos.

En este proyecto se desarrolló una metodología para la fabricación de materiales compuestos poliméricos a partir del uso del dispositivo mecánico fabricado. Las propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas de los compuestos NTC/PSF resultantes fueron estudiadas y comparadas con las de los compuestos fabricados sin el uso del dispositivo. Se observó, a escala macro y microscópica, la formación de una red interconectada de NTCs alineada en la dirección del campo eléctrico (a través del espesor de los compuestos). La conductividad eléctrica de los compuestos NTC/PSF aumentó en el compuesto líquido de forma importante con el alineamiento de los NTCs. Los compuestos NTC/polímero presentan un gran potencial en aplicaciones como sensores, transistores y dispositivos electrónicos, la orientación de los NTCs en una dirección preferencial permite optimizar sus propiedades efectivas.

Esta tesis consta de cuatro capítulos. En el Capítulo 1 se discuten los aspectos generales y aplicaciones sobre los nanotubos de carbono en materiales poliméricos. En el Capítulo 2 se detalla el diseño conceptual del dispositivo mecánico que se utilizará para aplicar los campos eléctricos en los materiales compuestos con

nanotubos de carbono. La metodología seguida para la fabricación y caracterización de los materiales compuestos es explicada en el Capítulo 3. El Capítulo 4, detalla los resultados de la caracterización óptica, eléctrica y morfológica de los materiales compuestos preparados y orientados. Finalmente, se dan las Conclusiones y las Referencias consultadas para el trabajo.

# Índice

Pág.

|                                                                                                                            |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Dedicatorias.....                                                                                                          | i    |
| Agradecimientos.....                                                                                                       | ii   |
| Prólogo .....                                                                                                              | iv   |
| Índice de Figuras.....                                                                                                     | viii |
| Índice de Tablas.....                                                                                                      | xi   |
| Hipótesis.....                                                                                                             | xii  |
| Objetivos.....                                                                                                             | xiii |
| Introducción.....                                                                                                          | 1    |
| Capítulo 1. Manipulación de nanotubos de carbono en nanocompuestos<br>poliméricos: Conceptos generales y aplicaciones..... | 3    |
| 1.1 Nanotubos de carbono: Propiedades y aplicaciones.....                                                                  | 3    |
| 1.1.1 Estructura de los NTCs.....                                                                                          | 3    |
| 1.1.2 Síntesis de los NTCs.....                                                                                            | 5    |
| 1.1.3 Propiedades de los NTCs.....                                                                                         | 6    |
| 1.1.4 Aplicaciones de los NTCs.....                                                                                        | 7    |
| 1.2 Nanocompuestos poliméricos basados en NTCs.....                                                                        | 8    |
| 1.2.1 Técnicas y retos en la fabricación de nanocompuestos con NTCs .....                                                  | 8    |
| 1.2.2 Propiedades de los nanocompuestos NTC/polímero.....                                                                  | 12   |
| 1.3 Manipulación de NTC en matrices poliméricas mediante campos<br>eléctricos.....                                         | 13   |
| 1.4 Dispositivos para aplicación de campos eléctricos en<br>nanocompuestos.....                                            | 17   |
| Capítulo 2. Diseño conceptual del sistema mecánico para aplicación de<br>campos eléctricos.....                            | 19   |
| 2.1 Requerimientos de diseño.....                                                                                          | 19   |
| 2.2 Diseños propuestos y selección de diseño final.....                                                                    | 19   |
| 2.3 Fabricación del dispositivo mecánico.....                                                                              | 21   |
| 2.4 Diseño final, material utilizado y costo.....                                                                          | 29   |
| Capítulo 3. Fabricación y caracterización de nanocompuestos<br>NTC/polisulfona.....                                        | 32   |

|                   |                                                                                                                                      |    |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1               | Fabricación de nanocompuestos NTC/polisulfona bajo campos eléctricos.....                                                            | 32 |
| 3.2               | Medición <i>in situ</i> de la corriente eléctrica durante la aplicación de campos eléctricos.....                                    | 34 |
| 3.3               | Observación de NTCs en el nanocompuesto mediante microscopía electrónica de barrido.....                                             | 36 |
| Capítulo 4.       | Resultados.....                                                                                                                      | 39 |
| 4.1               | Caracterización óptica de los compuestos en la macroescala.....                                                                      | 39 |
| 4.2               | Evaluación <i>in situ</i> de la impedancia de los compuestos en fase líquida.....                                                    | 40 |
| 4.3               | Conductividad eléctrica de los compuestos NTC/PSF sólidos.....                                                                       | 44 |
| 4.4               | Morfología del nanocompuesto bajo microscopía electrónica de barrido.....                                                            | 45 |
| Conclusiones..... |                                                                                                                                      | 48 |
| Referencias.....  |                                                                                                                                      | 50 |
| Apéndice A.       | Máquinas y herramientas utilizadas para la fabricación del dispositivo mecánico de orientación vertical de nanotubos de carbono..... | 58 |
| Apéndice B.       | Planos de componentes del dispositivo.....                                                                                           | 61 |
| Apéndice C.       | Imágenes SEM de alta resolución.....                                                                                                 | 68 |

# Índice de Figuras

Pág.

|                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.1. Ilustraciones de NTCs de pared simple (SWCNT) y de pared múltiple (MWCNT) [7].                                                                                                                                                                            | 3  |
| Figura 1.2. Estructura de NTCs [7]. a) Esquema de la estructura de un NTC y del vector quiral a partir de una hoja de grafeno, b) tipos de estructura de NTCs.                                                                                                        | 4  |
| Figura 1.3 Nanocompuestos NTC/polímero: oblea de NTC/PSF                                                                                                                                                                                                              | 11 |
| Figura 1.4. Esquema de partículas dieléctricas polarizadas bajo un campo eléctrico (E). a) DEF positiva b) DEF negativa [84].                                                                                                                                         | 15 |
| Figura 1.5. Mecanismos para formar una red conductora de NTC. a) Rotación y orientación en dirección del campo eléctrico. b) Interacciones entre NTCs debido a los dipolos inducidos. c) Formación de una red conductora de NTCs a través de los electrodos [90].     | 16 |
| Figura 1.6. Esquema de dispositivo para alinear NTCs horizontalmente en una matriz polimérica de PSF [51].                                                                                                                                                            | 17 |
| Figura 1.7. Dispositivos para orientar NTCs a través del espesor de los materiales compuestos fabricados. a) dispositivo de placas paralelas para la fabricación de NTC/poliestireno [96], b) dispositivo de placas paralelas para la fabricación de NTC/caucho [97]. | 18 |
| Figura 2.1 a) Propuesta de diseño No. 1, b) Propuesta de diseño No. 2.                                                                                                                                                                                                | 20 |
| Figura 2.2 Dibujo en Solid Works del diseño seleccionado (propuesta 2).                                                                                                                                                                                               | 21 |
| Figura 2.3. a) Diseño de placa base de acero inoxidable, b) placa base terminada.                                                                                                                                                                                     | 21 |
| Figura 2.4 a) Diseño de pata niveladora, b) pata niveladora terminada.                                                                                                                                                                                                | 22 |
| Figura 2.5 a) Diseño de los complementos de la pata niveladora, b) Piezas terminadas.                                                                                                                                                                                 | 23 |
| Figura 2.6 a) Diseño final de soporte roscado, b) soporte terminado.                                                                                                                                                                                                  | 23 |
| Figura 2.7. a) Diseño de brazo con perforaciones b) brazo de terminado.                                                                                                                                                                                               | 24 |



|                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.2 Muestras de NTC/PSF fabricadas a) sin campo eléctrico aplicado,<br>b)19.2 kV <sub>pp</sub> /m, c)38.4 kV <sub>pp</sub> /m.....     | 40 |
| Figura 4.3. Evolución temporal de la resistencia eléctrica de la solución<br>NTC/PSF/CHCl <sub>3</sub> sin aplicación de campo eléctrico..... | 41 |
| Figura 4.4. Gráfica de mediciones in situ de corriente eléctrica con el tiempo<br>aplicando dos valores de campo eléctrico (CE). ....         | 42 |
| Figura 4.5. Gráfica de mediciones in situ de la impedancia sin y con campo<br>eléctrico aplicado.....                                         | 43 |
| Figura 4.6. a) Muestra de NTC/PSF, b) muestra pintada con pintura de plata,<br>c) medición de la muestra. ....                                | 44 |
| Figura 4.7. Imágenes SEM de NTC/PSF sin aplicación de un campo eléctrico ....                                                                 | 46 |
| Figura 4.8. Imágenes SEM de NTC/PSF con aplicación de un campo eléctrico<br>.....                                                             | 46 |

## Índice de Tablas

|                                                                          | Pág. |
|--------------------------------------------------------------------------|------|
| Tabla 2.1 Materiales de los componentes fabricados del dispositivo. .... | 30   |
| Tabla 2.2 Costos de materiales del dispositivo .....                     | 31   |
| Tabla 4.1 Tabla de conductividades eléctricas promedio. ....             | 45   |

## **Hipótesis**

Los nanotubos de carbono (NTCs) pueden ser manipulados mediante la aplicación de campos eléctricos en direcciones preferenciales dentro de un polímero viscoso. La orientación preferencial de NTCs a través del espesor de un material compuesto conformado por una matriz polimérica mejora las propiedades eléctricas de los nanocompuestos NTC/polímero en la dirección de dicha orientación. De igual modo, es posible monitorear la evolución de la estructura conductora formada dentro del polímero mediante el registro de la corriente eléctrica a través del material.

# Objetivos

## Objetivo general

Diseñar y construir un dispositivo mecánico que permita aplicar campos eléctricos con alto grado de control durante la fabricación de materiales compuestos conformados por una matriz polimérica (polisulfona) y NTCs, provocando la alineación de los NTCs a través del espesor.

## Objetivos específicos

1. Recopilar información sobre la metodología de fabricación de materiales compuestos conformados por NTCs y matriz polimérica, así como sobre los equipos y dispositivos actuales para la manipulación de los NTCs durante la fabricación de dichos compuestos.
2. Realizar propuestas de dispositivos para alinear los NTCs considerando sus ventajas, desventajas y requerimientos específicos.
3. Generar un diseño mecánico asistido por computadora donde se determinen las dimensiones y componentes de sistema propuesto.
4. Fabricar el dispositivo propuesto en el diseño final, con base en las dimensiones y materiales seleccionados.
5. Fabricar nanocompuestos NTC/polisulfona mediante la técnica de vertido de solución con y sin aplicación de campos eléctricos utilizando el dispositivo fabricado.
6. Caracterizar los compuestos mediante observaciones ópticas en la macro y microescala, así como mediante la medición eléctrica durante y después del proceso de fabricación.

## Introducción

En los últimos años, la nanotecnología ha sido una de las áreas de la ciencia que ha crecido de manera rápida y que ha llamado fuertemente la atención dentro de la investigación. Entre sus campos más estudiados destacan la nanobioteconología, la nanoelectrónica y los nanomateriales, donde importantes aplicaciones pueden ser halladas en sensores, actuadores y transistores de nueva generación. Toda esta innovación ha sido impulsada por el descubrimiento de nuevos materiales y la invención de métodos de fabricación que permiten su diseño y desarrollo en una muy baja escala. Uno de los materiales ampliamente estudiados en el área de la investigación son los nanotubos de carbono (NTCs). Debido a su particular estructura, arreglo atómico y simetría, los NTCs exhiben excelentes propiedades físicas, químicas y mecánicas, entre otras. Los esfuerzos y avances en la investigación dedicados por académicos y por la comunidad industrial han inducido un gran avance de la ciencia y la tecnología para los NTCs en muchos campos, incluida su síntesis, control de propiedades, aplicación e incorporación dentro de dispositivos, etc., de modo que se visualiza que los NTC serán capaces de reemplazar algunos materiales en dispositivos electrónicos.

Los nanocompuestos NTC/polímero son en la actualidad nanomateriales de gran interés para la comunidad científica, ya que los NTCs cuentan con excepcionales propiedades que, combinadas con las propiedades del polímero, dan como resultado materiales con características mejoradas. Sin embargo, para obtener las propiedades deseadas en los compuestos NTC/polímero es fundamental que la dispersión y distribución de los NTCs dentro de la matriz polimérica sea uniforme. Debido a que los NTCs presentan excelentes propiedades unidireccionales a menudo es necesario que los NTC se ensamblen en una dirección particular cuando se utilizan para construir nanodispositivos electrónicos y nanomateriales. Si bien se han reportado diferentes técnicas para manipular los NTCs, el uso de campos eléctricos ha demostrado ser un método eficaz debido a su sencillez, alto control y capacidad de escalamiento.

El presente trabajo consiste en la fabricación de un dispositivo mecánico para alinear preferencialmente NTCs en una matriz polimérica, esto es, a través del espesor de los compuestos fabricados, bajo la aplicación de un campo eléctrico. Los NTCs son introducidos y dispersados en una matriz de polisulfona para posteriormente aplicar un campo eléctrico de corriente alterna. El estado de la red conductora de NTCs dentro del polímero es estudiado mediante observaciones en la microescala, así como mediante la medición de la corriente eléctrica fluyendo a través del compuesto durante la aplicación del campo eléctrico.

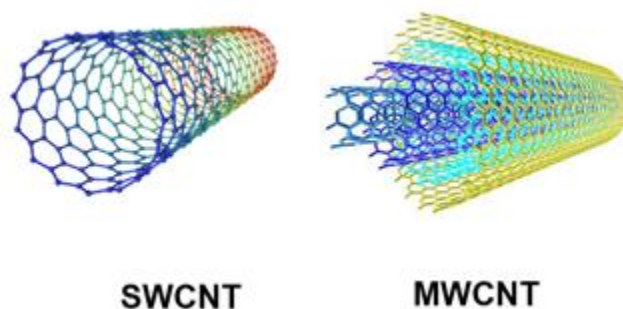
# Capítulo 1. Manipulación de nanotubos de carbono en nanocompuestos poliméricos: Conceptos generales y aplicaciones

## 1.1 Nanotubos de carbono: Propiedades y aplicaciones

### 1.1.1 Estructura de los NTCs

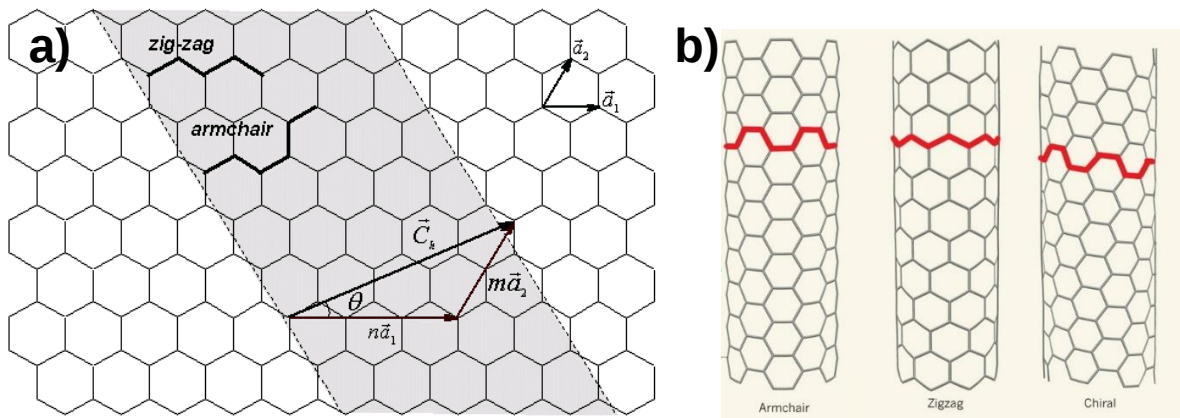
Los nanotubos de carbono (NTCs) son nanoestructuras en forma cilíndrica compuestas de una red hexagonal de átomos unidos por medio del enlace covalentes [1]. Los NTCs pueden ser concebidos como una o varias capas de grafeno enrolladas concéntricamente [1], aunque es importante notar que su síntesis se realiza por procesos diferentes. Fueron sintetizados por primera vez por Sumio Iijima en 1991 [2] y desde ello ha despertado mucho interés en el campo de la ciencia de materiales e investigación debido a sus excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. El diámetro de los NTCs es generalmente de unos pocos nanómetros y su longitud puede llegar a ser desde una micra hasta varios milímetros. Esto provoca que los NTCs tengan valores altos de razón de aspecto (longitud/diámetro) y una alta área específica [3].

Los NTCs se clasifican generalmente como NTCs de pared simple (SWCNT, singlewall carbon nanotubes, por sus siglas en inglés) y NTCs de pared múltiple (MWCNT, multiwall carbon nanotubes, por sus siglas en inglés) [4-7]. La Figura 1.1 muestra ilustraciones representativas de ambos NTCs.



**Figura 1.1.** Ilustraciones de NTCs de pared simple (SWCNT) y de pared múltiple (MWCNT) [7].

Los enlaces químicos que unen a los átomos de carbono en los NTCs son uniones  $sp^2$ , similares a las del grafito [8]. Como se mencionó anteriormente, para comprender la estructura de los NTCs, es conveniente considerar a los NTCs como láminas de grafeno enrolladas, con los bordes de la hoja juntos para formar un cilindro “sin costura”, ver Figura 1.2a. La flecha mayor del triángulo en la Figura 1.2a muestra el vector circunferencial  $\vec{C}$ , que indica la dirección de enrollamiento para el NTC. El vector se define como  $\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$  donde  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$  son los vectores unitarios reticulares del grafeno,  $n$  y  $m$  son los índices quirales. Los índices quirales  $(n, m)$  definen únicamente la dirección enrollada de la lámina de grafeno. Según los índices quirales, los NTCs se pueden clasificar en estructuras en *zig-zag*, *armchair* y *quiral*, como se muestra en la Figura 1.2b. Para los NTC armchair, los índices quirales son iguales ( $n = m$ ), mientras que para los NTC “zig-zag”,  $n$  o  $m = 0$ . Se llama quiral a los NTCs donde  $n > m > 0$ . Para índices quirales donde la diferencia de  $n$  y  $m$  sea un múltiplo de 3, el NTC será metálico [9]. Para otros valores de índices, dependiendo de sus diferentes estructuras, los NTCs pueden exhibir propiedades metálicas o semiconductoras. Los NTCs armchair son siempre metálicos, mientras que los NTCs zig-zag pueden ser de naturaleza metálica o semiconductora [9,10].



**Figura 1.2.** Estructura de NTCs [7]. a) Esquema de la estructura de un NTC y del vector quiral a partir de una hoja de grafeno, b) tipos de estructura de NTCs.

### **1.1.2 Síntesis de los NTCs**

Desde el descubrimiento de los NTCs se han reportado diferentes técnicas de síntesis [3,4,6,7,11], entre las cuales se pueden citar el método de descarga por arco, de deposición química de vapor y de ablación láser, entre los más importantes. El método de descarga por arco fue el utilizado por Iijima a principios de los 90 [1]. En este método se produce una mezcla de componentes que separa los NTCs del hollín y los metales catalíticos. Se usan dos barras de carbono separadas por una distancia aproximada de 1 mm a baja presión dentro de una cámara usualmente llena con gas inerte. Una descarga a alta temperatura entre dos electrodos es creada mediante la aplicación de una corriente continua de alrededor de 200 A, provocando la vaporización de la superficie de los electrodos de carbono [7]. Ebbesen y Ajayan [12] reportaron la síntesis de MWCNTs a gran escala por este método. El método para la síntesis de nanotubos por deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés) se reportó a mediados de los 90 [13]. Este método es capaz de controlar la dirección de crecimiento de los NTCs en el sustrato y de sintetizar una gran cantidad de NTCs. Esta técnica tiene dos beneficios principales, el primero es que los NTCs se producen a menor temperatura en comparación con el de descarga por arco y el segundo es que el catalizador puede depositarse sobre un sustrato. Una gran cantidad de NTCs que se producen mediante CVD usan acetileno sobre cobalto y hierro. Se han llevado a cabo trabajos de investigación para la formación de NTCs con etileno que es compatible con los catalizadores como el hierro, cobalto y níquel. El etileno se puede usar con temperaturas de reacción de 545°C para catalizadores de níquel CVD y 900°C para un proceso no catalizado [14]. El método de ablación láser fue utilizado por primera vez en 1995 por Smalley [15] en la Universidad de Rice. Se utiliza un láser pulsado [16] o continuo [17] para vaporizar un objetivo de grafito en un horno a 1200°C. El horno está lleno de helio o argón y se trabaja con una presión cercana a 500 Torr. Se forma una pluma de vapor muy caliente que posteriormente se expande y se enfría rápidamente. Este método puede producir NTCs con 70% de pureza. En este proceso, se usa una varilla de grafito con mezclas de catalizador a 50:50 de cobalto y de níquel a 1200°C en argón fluido para preparar la muestra [18]. En los últimos

años, los métodos de descarga de arco y láser se utilizan para obtener NTCs de pared sencilla, de alta calidad y en pequeñas cantidades, mientras que el método de CVD se utiliza para sintetizar grandes cantidades de NTCs, mayormente de pared múltiple.

### **1.1.3 Propiedades de los NTCs**

Los NTCs tienen excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas que los hacen excelentes materiales de refuerzo para los diferentes tipos de materiales compuestos [19-21]. Entre las características más destacadas, se puede mencionar la resistencia a la tensión de los NTCs (11 GPa) la cual es mayor que la del acero (0.4 GPa) así como sus conductividades eléctricas y térmicas mayores a las del cobre [22]. Respecto a sus propiedades eléctricas y como se había descrito previamente, la estructura, quiralidad y diferentes diámetros de los NTCs influyen considerablemente en las propiedades electrónicas [24]. Las conductividades de los NTCs se han reportado en el orden de los  $10^6$  S/m [22-26]. Un NTC puede transportar una densidad de corriente superior a  $10^9$  A/cm<sup>2</sup> siendo esta una densidad de corriente del orden de 1000 veces la de un alambre de cobre [26]. Respecto a sus propiedades mecánicas, los NTCs son los materiales más fuertes y rígidos en términos de resistencia a la tracción y módulo elástico, aunque debido a su estructura hueca y alta relación de aspecto, no son tan resistentes cuando se los somete a esfuerzos de compresión, torsión o flexión [7]. El módulo elástico de NTCs de pared sencilla es reportado de aproximadamente 1 TPa, pero también se han reportado valores mayores a 1.8 TPa [27]. Para diferentes técnicas de medición experimental, los valores del módulo elástico se encuentran en el rango de 1.22 TPa - 1.26 TPa dependiendo del tamaño y la quiralidad de los SWCNTs [25]. Hernández et al. [28] también obtuvieron valores teóricos del módulo elástico en estrecha concordancia con los obtenidos experimentalmente para MWCNTs (1-1.2 TPa). También informaron que el aumento en el diámetro es proporcional al aumento de las propiedades mecánicas. No hay experimentos de pruebas mecánicas directas que puedan realizarse en NTCs individuales (muestras nanoscópicas) para determinar directamente su resistencia axial. Sin embargo, los experimentos indirectos como los que usan el microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas

en inglés) proporcionan una visión de sus propiedades mecánicas, así como técnicas de exploración de sonda que pueden manipular NTCs individuales, han proporcionado algunas respuestas básicas al comportamiento mecánico de los nanotubos [29]. Respecto a sus propiedades térmicas, reportes indican que los NTCs son muy buenos conductores térmicos a lo largo de su longitud, pero buenos aislantes en dirección radial [30]. Los experimentos en NTCs individuales son extremadamente difíciles, pero las mediciones muestran que un NTC de pared sencilla tiene una conductividad térmica a temperatura ambiente a lo largo de su eje de aproximadamente 3500 W/m.K y uno de pared múltiple tienen un valor máximo de  $\sim 3000$  W/m K a 320 K; valores muy superiores al valor del cobre, un metal conocido por su buena conductividad térmica, que transmite 385 W/m.K [30-32]. La conductividad térmica de los NTCs a través del eje (en la dirección radial) es de aproximadamente 1.52 W/m.K, que es aproximadamente el valor de la conductividad térmica de la Tierra.

#### **1.1.4 Aplicaciones de los NTCs**

El estudio de los NTCs ha detonado el número de aplicaciones de estos nanomateriales, principalmente debido a sus excelentes propiedades físicas. Entre las aplicaciones de más relevancia se encuentra su uso como elementos de refuerzo en materiales compuestos, de esto se hablará en la siguiente subsección [4,7].

Son diversas las áreas de aplicación de los NTCs como por ejemplo la electrónica [33], óptica [34], ciencia de materiales [35] y mecánica [36], por mencionar algunas. Gracias a sus excelentes propiedades mecánicas, los NTCs se usan como materiales estructurales, en telas impermeables y resistentes a la rotura [37]. También se pueden citar aplicaciones en la industria deportiva; las fibras de NTC/polietileno se utilizan en equipos deportivos tales como raquetas de tenis más fuertes y livianas, partes de bicicletas y bates de béisbol. Los NTCs tienen aplicaciones también en el campo químico como por ejemplo en filtros de contaminación atmosférica y filtros de aire, debido a que poseen una gran capacidad de adsorción y un área específica grande [38]. Los NTC son tan pequeños que las moléculas de agua pueden atravesarlos, mientras estos bloquean las partículas

más grandes [38,39]. Los sensores basados en NTCs pueden detectar temperatura, presión de aire, sustancias químicas gases (como monóxido de carbono, amoníaco) [40]. En el área de la nanoelectrónica los NTCs y los derivados del grafeno han presentado una amplia gama de aplicaciones, como el almacenamiento de energía (supercondensadores) [41], la construcción de dispositivos electrónicos, tales como transistores de efecto de campo y diodos. Los NTCs se pueden utilizar para formar un diodo de unión p-n por dopado químico y recubrimiento de polímero [38]. También se aplican en celdas solares como por ejemplo en el reemplazo del ITO (indium tin oxide, por sus siglas en inglés) [42,43].

## **1.2 Nanocompuestos poliméricos basados en NTCs**

### **1.2.1 Técnicas y retos en la fabricación de nanocompuestos con NTCs**

Los materiales compuestos son todos aquellos que están formados por 2 o más materiales, pudiendo ser estos materiales metálicos, cerámicos o polímeros. La combinación de estos materiales provoca en los materiales compuestos propiedades que no poseen los materiales en forma individual, propiedades como la rigidez, peso, resistencia mecánica, resistencia a la corrosión, dureza, conductividad eléctrica, etc. [44]. En la configuración de los materiales compuestos se pueden distinguir 2 componentes principales, la matriz y el refuerzo. La matriz es la fase que donde el refuerzo esta incrustado. La matriz puede ser un material metálico, cerámico o polímero, aunque, por lo general la matriz es un material con una resistencia y rigidez menor que el material de refuerzo [46]. Utilizando un concepto similar podemos definir que un nanocompuesto es un material compuesto donde una de las fases tiene una, dos o tres dimensiones con dimensiones menores a los 100 nanómetros [46]. Los nanocompuestos poliméricos con NTCs son un tema que ha llamado mucho interés para la investigación. Los polímeros son materiales cuya estructura está formada por cadenas de moléculas (monómeros). Es importante diferenciarlos de los plásticos, pues estos últimos son materiales compuestos que están hechos de polímeros de origen natural y artificial. Los polímeros se pueden clasificar en termoplásticos, termoestables y elastómeros. Entre sus propiedades relevantes destacan que son aislantes eléctricos, tienen bajo coeficiente de fricción (algunos son antiadherentes) resisten la corrosión y el ataque

químico, algunos polímeros son transparentes por lo que se puede suplir al vidrio en cierto tipo de aplicaciones [44]. Los termoplásticos están formados por cadenas largas que se producen al unir monómeros, se comportan de una manera plástica y dúctil. Los termoplásticos pueden al calentarse se ablandan o funden, lo cual facilita que estos se puedan reciclar.

Actualmente, los nanocompuestos poliméricos con NTCs han llamado fuertemente la atención y son diversas las técnicas reportadas para su fabricación [11, 47]. Por ejemplo, la solución por fundición del polímero es ampliamente utilizada para fabricar nanocompuestos NTC/polímero, sin embargo, su uso está restringido solo para los polímeros que son solubles [11]. De igual modo, la dispersión de los NTCs dentro del solvente es importante dentro del proceso de manufactura bajo esta técnica. Los NTCs han mostrado un alto nivel de dispersión en cloroformo, diclorometano, acetona, metanol, etanol e incluso en agua [48]. La elección del disolvente generalmente se hace con base en la solubilidad del polímero. Dependiendo del tipo de solvente, la evaporación del mismo tiene un proceso y un tiempo determinado y debido a esto los NTCs tienden a aglomerarse, pudiendo provocar una distribución poco homogénea de los NTCs dentro de la matriz del polímero. El polímero disuelto facilita la dispersión de los NTCs, la cual es sometida generalmente a procesos de agitación mecánica o sonicación. Finalmente, la solución de NTCs dispersos en el polímero líquido es vertida y el solvente es evaporado [11]. Un gran número de estudios reportan este método de fabricación nanocompuestos NTC/polímero [49-51]. Oliva-Avilés et al. [51] fabricaron compuestos de a partir de soluciones de NTC/polisulfona/cloroformo. Mathur et al. [50] moldearon las soluciones de las suspensiones de NTC/poliestireno/tolueno y NTC/polimetil metacrilato (PMMA)/tolueno, por citar algunos ejemplos, la imagen 1.3 muestra un compuesto de NTC/PSF a partir de la técnica de disolución del polímero. Otra técnica de fabricación de nanocompuestos es la mezcla en estado fundido, la cual consiste en ablandar el polímero cuando se calientan a alta temperatura para posteriormente introducir los NTCs. La mezcla a altas temperaturas hace que el sustrato sea menos viscoso, el flujo de polímero fundido induce altas fuerzas de cizallamiento que ayudan la dispersión parcial de los NTCs

dentro la matriz. La mezcla en estado fundido se puede llevar a cabo en forma discontinua o continúa utilizando un mezclador de alto cizallamiento y una extrusora, respectivamente. Esta técnica de procesamiento por fusión del polímero tiene ventajas como la velocidad de fabricación y simplicidad, pero no es muy efectiva debido a la aglomeración de NTCs. Después de tener terminada la mezcla se pueden fabricar por diferentes técnicas tales como moldeo por compresión, inyección o extrusión. Andrews [52] formo compuestos de polímeros comerciales tales como poliestireno de alto impacto, polipropileno (PP) y acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) con NTCs de pared múltiple mediante procesamiento en estado fundido. Bhattacharyya [53] preparo nanocompuestos de NTCs/PP al 1% en peso mediante mezclado en estado fundido, pero encontraron que la mezcla no proporcionaba una dispersión uniforme de NTCs. La técnica de polimerización “in situ”, comienza con NTCs y monómeros. La polimerización “in situ” tiene algunas ventajas sobre otros métodos de fabricación de compuestos como por ejemplo el hecho de obtener una interfaz más sólida debido a que la técnica favorece la existencia de interacciones íntimas entre polímero y NTCs durante la etapa de manufactura [54,55]. Los métodos de polimerización “in situ” más comunes son donde se usan epoxi, en el cual las resinas monoméricas de epoxi y los endurecedores se combinan con NTC antes de la polimerización. Garg [56] uso este método en donde se usó resina epóxica DGEBA. La resina epóxica se calentó a 60 °C durante 30 min antes introducir los MWCNTs, para luego dispersar los MWCNTs a 60 °C con un agitador magnético durante 24 horas, y después con un agente de curado (AradurHY951, Huntsman, Inc) endurecer el compuesto. Pande [57] utilizo este método para fabricar compuestos NTC/PMMA para la mejora de la resistencia a la flexión y módulo de elasticidad de compuestos. Li [58] reportó la fabricación y caracterización de compuestos NTC/polianilina. La polimerización “in situ” puede usarse para la fabricación de diversos compuestos poliméricos que contengan NTCs que puede unirse de forma no covalente o covalente a la matriz del polímero. Esta técnica es particularmente importante para la preparación de polímeros insolubles y térmicamente inestables, que no pueden procesarse por solución o proceso de fusión. Otros métodos menos conocidos y utilizados para la fabricación

de nanocompuestos son la pulverización de doble tornillo [59], fabricación de látex [62] e hilado de coagulación [61] entre otros.



**Figura 1.3** Nanocompuestos NTC/polímero: oblea de NTC/PSF.

Dentro de la fabricación de los compuestos, existen desafíos que se presentan que son intrínsecos a los mismos procesos de manufactura. Esto dificulta que las propiedades de los NTCs se transfieran de manera significativa al polímero comprometiendo las propiedades efectivas y deseadas para los nanocompuestos [11]. Entre las dificultades se pueden mencionar la dispersión de los NTCs y la incorporación/adherencia efectiva de los NTCs a la matriz polimérica. Respecto a la dispersión, es sabido que una buena dispersión de los NTCs en la matriz polimérica es la clave para la formación y fabricación de nanocompuestos con buenas propiedades [11]. La dispersión implica la separación y luego la estabilización de los NTCs dentro del medio que los circunda. Los métodos descritos anteriormente requieren que los NTCs estén bien dispersos por toda la matriz polimérica para maximizar el área de contacto. Debido a las escalas dimensionales de los NTCs, durante la dispersión en la matriz polimérica los NTCs tienden a aglomerarse como resultado de las interacciones de van der Waals. Las zonas en donde se aglomera una gran cantidad de NTCs afectan las propiedades nanocompuesto en comparación con el resto del material fabricado. Por otra parte, cuando se tiene una alta concentración de NTCs la dispersión es muy difícil debido a que los nanotubos tienden a aglomerarse más fácilmente. Los compuestos poliméricos generalmente tienen contenidos bajos de NTCs [62]. Se ha observado que cuando los NTCs superan el 1% en peso, tienden a aglomerarse en forma importante [63] dando como

resultado propiedades mecánicas pobres de los materiales compuestos. Por otra parte, la adherencia de los NTCs a la matriz se presenta debido a que los NTCs tienen superficies “lisas” o químicamente no reactivas, por lo que hay una falta de unión interfacial entre los NTC y las cadenas del polímero impidiendo una adecuada transferencia de carga. Entre los estudios pioneros experimentales que abordan la interacción interfacial entre NTCs y polímero se encuentra el realizado por Cooper [64], el cual investiga el desprendimiento de MWCNTs de una matriz epóxica usando una prueba de extracción para MWCNT individuales y se reporta que la tensión de corte interfacial variaba de 35-376 MPa. Se considera que hay tres tipos de mecanismos para la transferencia de carga de la matriz polimérica reforzada con NTCs [11]. El primero es la interacción van der Waals entre los NTC; la alta superficie específica de los NTCs tiene ventajas para la unión con la matriz polimérica, pero también es la causa principal de la aglomeración. El segundo mecanismo de transferencia de carga es el enclavamiento micromecánico que es difícil entre los nanocompuestos ya que los NTC tienen superficie de baja reactividad. El tercer es por medio de un enlace covalente o iónico entre ellos.

### **1.2.2 Propiedades de los nanocompuestos NTC/polímero**

Existe un gran número de literatura sobre la mejora de la resistencia mecánica de los polímeros con adición de NTCs. Entre los estudios pioneros para la fabricación de compuestos NTC/polímero se encuentra el desarrollado por Ajayan et al. [65]. Los NTCs se alinearon dentro de una matriz epóxica por las fuerzas inducidas por el corte con una cuchilla de diamante, sin embargo, no se realizaron mediciones mecánicas cuantitativas. Schadler et al. [66] evaluaron las propiedades de tracción y compresión de los compuestos de NTC/epóxica. Al agregar 5% en peso de NTCs de pared múltiple, el módulo de tracción aumentó de 3.1 GPa a 3.71 GPa. y el módulo de compresión aumentó de 3.63 a 4.5 GPa. Bai J. [67] observaron la duplicación del módulo de Young de 1.2 a 2.4 GPa y un aumento significativo de la resistencia de 30 a 41 MPa con la adición de 1% en peso de NTC de pared múltiple. Ying [68] observó un aumento en el módulo de tensión de 52 a 62 MPa y en el módulo elástico de 1.18 a 1.39 GPa, comparando una matriz epóxica pura (0 %) con NTC/epóxica con 2% de concentración. Qian [69] también observaron un

aumento en el módulo de tensión de 12.8 a 16 MPa y en el módulo elástico de 1.19 a 1.62 GPa, comparando poliestireno puro con NTC/polímero con 1% de concentración.

Respecto a las propiedades eléctricas, debido a su alta conductividad eléctrica, los NTCs, son un excelente aditivo para impartir conductividad eléctrica a un polímero. Choi [70] observó que la alineación de los nanotubos aumentaba la conductividad eléctrica de un 3% en peso de compuestos NTC/epóxica (de  $\sim 10^{-7}$  a  $\sim 10^{-6}$  S / cm). Larijani [71] observó un aumento de conductividad de  $\sim 10^{-13}$  a  $10^{-7}$  S/cm en nanocompuestos NTC/polycarbonato con los NTCs distribuidos aleatoriamente al aumentar la concentración de NTC de 0.3 a 0.7 % en peso, al aplicar un campo eléctrico notaron un aumento de un orden de magnitud en la conductividad. Yakovenko [72] observó un aumento de la conductividad de  $\sim 10^{-8}$  a  $\sim 10^{-5}$  S/m al aplicar un campo eléctrico en nanocompuestos MWCNT/epoxy con una concentración de 1% en peso. A mayor cantidad de NTCs, la conductividad es mayor en el caso de los NTC alineados en comparación con los que están distribuidos en forma aleatoria.

Los NTCs tienen una conductividad térmica muy alta por lo que se puede esperar que con el refuerzo de NTCs el nanocompuesto pueda mejorar significativamente en sus propiedades térmicas. Sankar [73] registró la conductividad térmica de 0.225 W/mK con una concentración de 4.3% en un compuesto de NTC/polidimetilsiloxano. En otro estudio, Huang [74] registró una conductividad térmica de 0.65 W/mK con una concentración de 0.3% de NTC alineados.

### **1.3 Manipulación de NTC en matrices poliméricas mediante campos eléctricos**

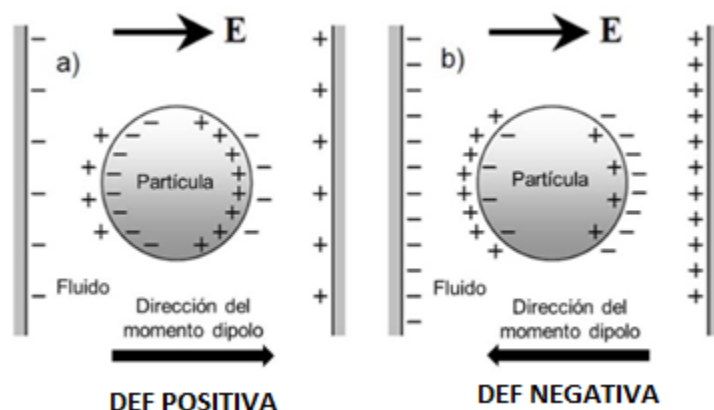
Una de las estrategias para potenciar las propiedades físicas de los compuestos con NTCs es el poder manipular a los NTCs en una dirección particular, aprovechando las altas propiedades físicas de los NTCs en su dirección axial. Se han reportado varios métodos para la manipulación y orientación de NTCs, en la preparación de materiales compuestos. Entre algunos de los más citados se pueden mencionar el *composite slicing* [65], el *film rubbing* [75], deposición de vapor químico [76, 77], estiramiento mecánico [78], la orientación magnética [79], electrospinning

[80] y el uso de campos eléctricos [51,72]. Si bien son diversos los métodos y se han reportado resultados satisfactorios para las diferentes técnicas de manipulación de NTCs, el uso de campos eléctricos destaca debido entre otras cosas al alto control de los parámetros involucrados, el bajo costo de implementación y el potencial de escalamiento.

La manipulación de NTCs mediante el uso de campos eléctricos fue en sus inicios estudiado de manera experimental por Yamamoto et al. [81] a principios de los 90. Hoy en día, son diversos los trabajos que hablan de la manipulación de NTCs en solventes con campos eléctricos. Para entender el comportamiento de los NTCs bajo la aplicación de un campo eléctrico cuando éstos son rodeados por una solución dieléctrica es importante conocer la teoría de la electrocinética [82-87]. La respuesta eléctrica de partículas suspendidas en un fluido con aplicación de campos eléctricos es originada por mecanismos conocidos como electroforesis (EF) y dielectroforesis (DEF) [82-84]. Estos mecanismos describen el movimiento de partículas bajo la influencia de campos eléctricos aplicados. La EF es el movimiento de partículas cargadas en corriente continua (CC) o campos de corriente alterna (CA) de baja frecuencia, mientras que la DEF es el movimiento de partículas en campos eléctricos no uniformes [82]. El fenómeno del movimiento de los NTCs ocurre debido a la interacción de los dipolos inducidos en dichas partículas debido a la presencia de los campos eléctricos y puede ocurrir en una variedad de posibilidades incluidas la atracción, repulsión y rotación provocados al cambiar de la naturaleza del campo eléctrico [87].

El dipolo de una partícula tiene dos orígenes, el primero es el dipolo permanente que se debe a la orientación de los átomos, y es una propiedad intrínseca de la partícula. El segundo es el dipolo inducido, el cual se origina debido a la reorientación de las cargas en la superficie de la partícula mediante la presencia del campo eléctrico externo. Típicamente la DEF se realiza bajo un campo de CA en un amplio rango de frecuencias. La fuerza DEF depende de varios parámetros como las propiedades dieléctricas y el tamaño de la partícula, la frecuencia del campo aplicado y las propiedades eléctricas (conductividad y permitividad) del medio [86].

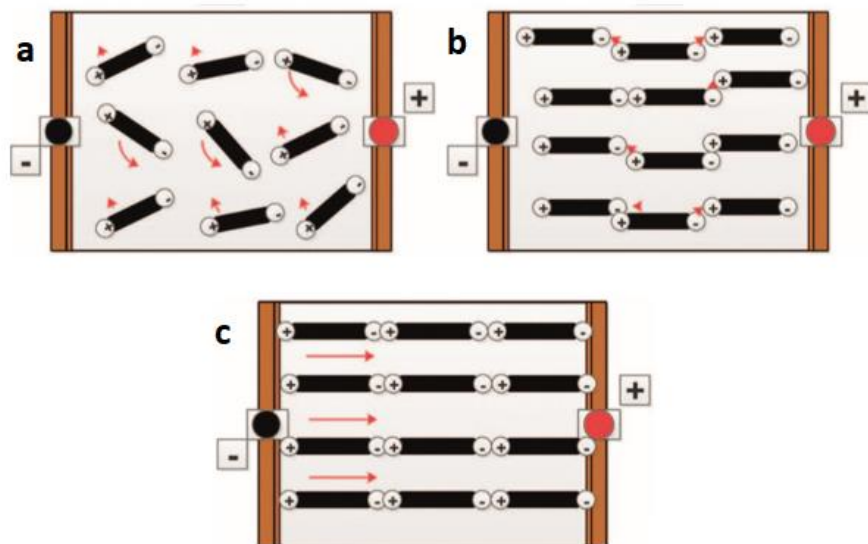
Cuando la polaridad de la partícula es mayor que la del fluido, la dirección del dipolo es la misma que la del campo y la partícula experimenta una fuerza llamada DEF positiva, la partícula se desplaza hacia la región más fuerte del campo, ver Figura 1.4a. En el caso contrario que la polaridad de la partícula sea menor a la del fluido ocurre la DEF negativa, donde la partícula se aleja de la región más fuerte del campo, Figura 1.4b [83,85,87].



**Figura 1.4.** Esquema de partículas dieléctricas polarizadas bajo un campo eléctrico ( $E$ ). a) DEF positiva b) DEF negativa [84].

Yamamoto et al. [81] revelaron que los NTCs pueden rotar hacia la dirección del campo eléctrico en alcohol isopropílico usando CC y/o electroforesis de CA con fines de purificación y manejo de NTCs. Los autores reportan que el grado de alineación de los nanotubos aumenta con el aumento de la frecuencia de 10 Hz a 10 MHz y la longitud de los NTCs. A partir de este trabajo pionero, se han desarrollado diversos estudios que acerca de la alineación de NTCs en compuestos poliméricos [88,89]. El objetivo de aplicar los campos eléctricos es inducir orientación preferencial de los NTCs para desarrollar compuestos poliméricos con propiedades anisotrópicas [90,91]. Los campos eléctricos se pueden aplicar con varias configuraciones de electrodos incluyendo placas paralelas [51,72], o configuraciones de electrodos que producen campos no uniformes [88]. Monti et al. [92] investigaron la alineación de NTCs de pared sencilla en una resina epóxica utilizando un campo eléctrico de CC. Se propuso un modelado físico basado en la electrodinámica que describe todos los fenómenos cuando se somete a un campo eléctrico de CC, incluida la rotación de NTCs, interacción entre NTCs para formar estructuras encadenadas, y el

mecanismo de relajación cuando el campo eléctrico es apagado. La Figura 1.5 ilustra los mecanismos para la formación de la red conductora de NTCs bajo el campo eléctrico propuestos en [92].



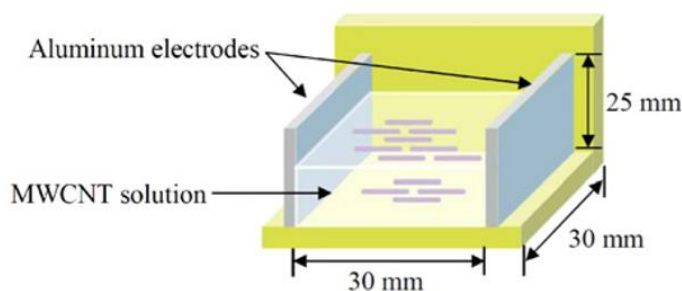
**Figura 1.5.** Mecanismos para formar una red conductora de NTC. a) Rotación y orientación en dirección del campo eléctrico. b) Interacciones entre NTCs debido a los dipolos inducidos. c) Formación de una red conductora de NTCs a través de los electrodos [90].

En el caso de un campo eléctrico de CC, los NTCs se mueven hacia electrodos en función de su movilidad electroforética. Cuando se somete a un campo eléctrico de CA, la red la movilidad electroforética es igual a cero. Sin embargo, los NTCs alineados causan irregularidades en la distribución espacial del campo eléctrico, lo que lleva al movimiento de dipolos inducidos hacia la ubicación con la mayor intensidad de campo. Por lo tanto, los NTCs pueden moverse hacia el electrodo más cercano [93]. Prasse [91] comparó la respuesta de los NTCs en una resina epóxica bajo campos eléctricos de CC y CA y descubrieron que la mayoría de los NTCs se depositaron en el ánodo bajo el campo DC. Resultados similares fueron reportados por Oliva-Avilés [51] en investigación de la alineación de NTCs de pared múltiple en medios líquidos dieléctricos. La frecuencia del campo eléctrico juega un papel importante en la alineación de NTC [51,81,93]. En particular, Oliva-Avilés [51] demostró que la red alineada de NTCs se formó más rápidamente dentro de polisulfona disuelta al aumentar la frecuencia del campo eléctrico (en el orden de

los kHz). En reportes similares, Yamamoto [81] y Chen [93] encontraron que el grado de orientación de los nanotubos aumentaba con la frecuencia (en el rango de 10 Hz-10 MHz).

#### 1.4 Dispositivos para aplicación de campos eléctricos en nanocompuestos

Los campos eléctricos han sido empleados para inducir la alineación preferencial de NTCs para desarrollar compuestos poliméricos con propiedades anisotrópicas en la dirección deseada [90,91]. Por ejemplo, la alineación de los NTCs aumenta el módulo de elasticidad y la conductividad eléctrica en la dirección alineada [11]. Los campos eléctricos pueden ser aplicados mediante varias configuraciones de electrodos, siendo las más utilizadas la configuración de placas paralelas [51,72,95-97]. En la mayoría de los casos, los nanocompuestos los NTCs se orientan a través de la superficie del compuesto, ya sea en la dirección de su largo o de su ancho [51,72,96]. Para esto, se utilizan generalmente dos electrodos planos para generar un campo eléctrico uniforme constante (Figura 1.6). A manera de ejemplo, Oliva-Avilés [51] utilizó unos electrodos paralelos de aluminio de 30 mm x 25 mm separados a una distancia de 30 mm para la fabricación de compuestos NTC/polisulfona a diferentes voltajes (0 V, 200 V y 400 V<sub>pp</sub> a 1 kHz). En configuraciones similares, Sun et al. [96] utilizaron dos electrodos de acero con una separación de 20 mm para alinear compuestos NTC/epóxica a diferentes voltajes (1 kV DC y 4 kV a 4 kHz), mencionando que utilizaron una lámpara UV para el curado de la película. Yakovenko [72] usó dos electrodos paralelos a diferentes distancias de separación para fabricar compuestos NTC/epóxica a voltajes de 2 kV a 15 kHz.



**Figura 1.6.** Esquema de dispositivo para alinear NTCs horizontalmente en una matriz polimérica de PSF [51].

En una configuración de electrodos diferente, Wu [96] alineó NTCs en membranas de NTC/poliestireno a través del espesor de la membrana (i.e. de manera vertical). Los autores utilizaron el sistema presentado en la Figura 1.7a, el cual consiste en placas metálicas circulares cuya separación se puede graduar. El compuesto se deposita en un plato de vidrio que se coloca entre los platos del aparato y se sometió a un campo de 2000 V/cm a 1 Hz y 100 Hz. Gao J. [97] orientó NTCs en caucho natural para caracterización de propiedades térmicas. Los autores construyeron un aparato con dos platos circulares de aluminio (Figura 1.7b) entre los platos se colocó un contenedor de vidrio de la solución de NTC/caucho en donde se orientó a través del espesor bajo un campo eléctrico de 130 V/cm a una frecuencia de 50 Hz.

Si bien la orientación a través de la longitud o ancho es la más reportada, la orientación de los NTCs a través del espesor resulta de gran interés debido a las excelentes propiedades eléctricas que se podrían obtener en tan solo micras de espesor de los compuestos. Debido esta orientación se podría desarrollar una gran variedad de aplicaciones potenciales como lo son sensores electromecánicos y optoelectrónicos, celdas solares, dispositivos electrónicos y transistores.



**Figura 1.7.** Dispositivos para orientar NTCs a través del espesor de los materiales compuestos fabricados. a) dispositivo de placas paralelas para la fabricación de NTC/poliestireno [96], b) dispositivo de placas paralelas para la fabricación de NTC/caucho [97].

## **Capítulo 2. Diseño conceptual del sistema mecánico para aplicación de campos eléctricos**

### **2.1 Requerimientos de diseño**

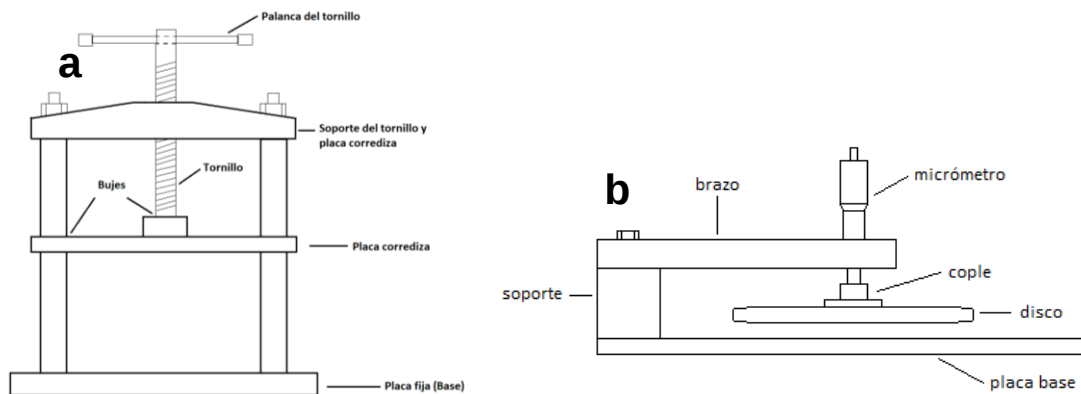
Los requerimientos de diseño son de gran importancia cuando se realiza la conceptualización y la manufactura de un dispositivo. Estos requerimientos marcan los lineamientos del diseño mecánico para cumplir con las funciones del dispositivo. Se tomaron en cuenta los siguientes requerimientos del dispositivo a diseñar:

- 1) El área de depósito de la solución del nanocompuesto NTC/PSF/ $\text{CHCl}_3$  debe tener una superficie mínima de  $25 \text{ cm}^2$ .
- 2) La distancia de separación entre la placa (electrodo inferior) y electrodo superior deberá ser controlada y medible y es recomendable estar entre 0 y 10 mm.
- 3) Debe contar con un espacio despejado a la hora de verter la solución del nanocompuesto NTC/PSF/ $\text{CHCl}_3$ .
- 4) La superficie del dispositivo debe poder ser nivelada donde se instale y contar con un método sencillo para hacerlo.
- 5) El equipo deberá soportar voltaje de 220 V de corriente alterna y alta frecuencia (del orden de los kHz).
- 6) Los materiales deberán soportar diferentes ambientes de temperatura y corrosión.
- 7) La operación del dispositivo mecánico debe ser sencillo y seguro de uso tal que pueda ser utilizado por una sola persona sin dificultad.

### **2.2 Diseños propuestos y selección de diseño final**

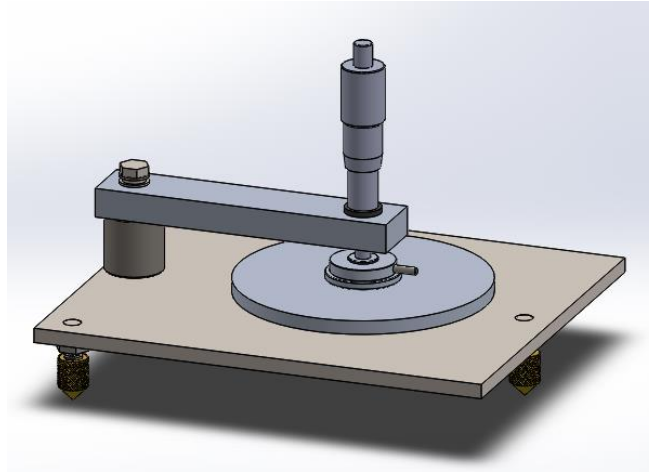
En esta etapa del diseño, se realizaron propuestas a partir de bosquejos e ideas de las funciones del dispositivo mecánico de acuerdo con los requerimientos. También se realizó una búsqueda detallada sobre posibles diseños y conocer la existencia de algún dispositivo similar. Se realizaron 2 propuestas de diseño y se seleccionó la más sencilla de construir de acuerdo con el número de sus componentes a manufacturar, así como aquella propuesta que sea más sencilla de operar. Las Figuras 2.1a y 2.1b muestran las 2 diferentes propuestas iniciales realizadas. En la

propuesta 1 (Fig. 2.1a), el funcionamiento del dispositivo incluye a las 2 placas como electrodos y la separación entre éstas se gradúa por medio de un tornillo que desplaza la placa corrediza. En la propuesta 2 (Fig. 2.1b), un disco y una placa base trabajan como los electrodos y su separación entre electrodos se controla con la cabeza de un micrómetro. El brazo puede girar al verter el material de modo que éste no incomode. Ya vertido se posiciona en el lugar adecuado, se aprieta el tornillo que fija el brazo y se gradúa la distancia entre los electrodos.



**Figura 2.1** a) Propuesta de diseño No. 1, b) Propuesta de diseño No. 2.

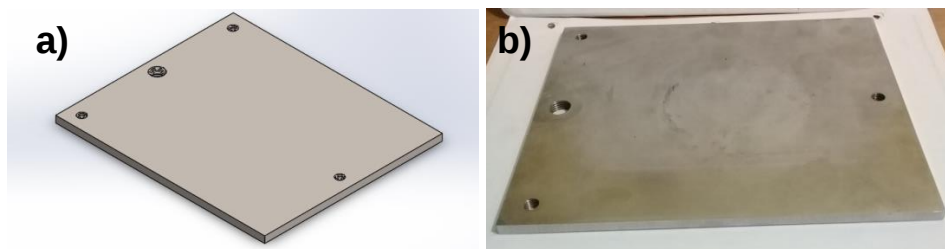
De las dos propuestas se seleccionó la propuesta de diseño 2, ya que por la forma de sus componentes resultó ser el diseño más sencillo debido a su simplicidad de manufactura y a su fácil operación. La idea de usar el micrómetro como tornillo de acercamiento de electrodos facilita la medición de la distancia y tiene la ventaja de ser muy preciso y sin huelgos. La primera propuesta de diseño 1, tiene componentes más complicados de fabricar y el gran inconveniente es el ajuste preciso de los bujes de la placa que se desplaza, ya que debe ser muy preciso para que la placa conserve su paralelismo y para no se trabe o se oponga al movimiento de la placa. Después de tener la idea conceptual del diseño del dispositivo se dibujó a escala el diseño seleccionado con ayuda del software CAD Solid Works para establecer medidas concretas de los componentes y una idea más clara del funcionamiento. La Figura 2.2 muestra el diseño en Solid Works del diseño seleccionado mostrando todos sus componentes.



**Figura 2.2** Dibujo en Solid Works del diseño seleccionado (propuesta 2).

### 2.3 Fabricación del dispositivo mecánico

El primer paso para la construcción del dispositivo mecánico propuesto es contar con la placa base. Se fabricó de acero inoxidable por ser un material rígido con alta resistencia mecánica y además es resistente a la corrosión. Para ello, se cortó la placa de acero inoxidable de  $\frac{1}{4}$  de pulgada con un excedente de las medidas establecidas con ayuda de una segueta y una esmeriladora de disco de corte. Una vez cortada la placa se montó en la fresadora y con ayuda de la herramienta de corte (fresa de  $\frac{3}{8}$  pulg) se alinearon a escuadra los 4 lados hasta conseguir una placa con medidas de 20 cm x 17 cm y un espesor de  $\frac{1}{4}$  de pulgada (Figura 2.3).

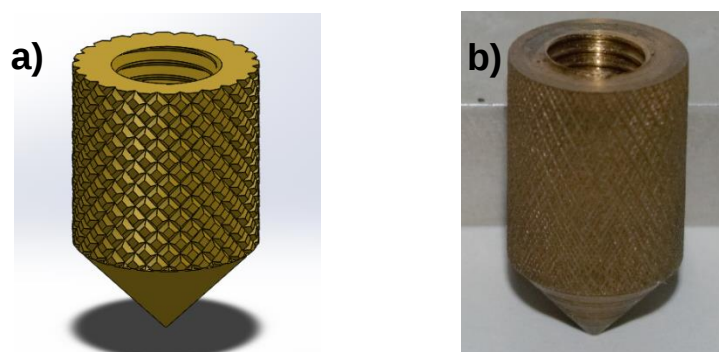


**Figura 2.3.** a) Diseño de placa base de acero inoxidable, b) placa base terminada.

Después de tener la placa con las medidas definidas, se realizan 3 perforaciones en la placa para luego hacerles el roscado donde se colocarán los tornillos de

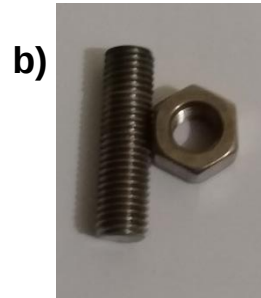
nivelación de la placa, así como un agujero adicional también roscado para colocar el eje que soportará el brazo, ver Fig. 2.3. Para los tornillos de nivelación se taladraron 3 agujeros y se hicieron roscas de 5/16 pulgadas de diámetro y 24 hilos/pulg con ayuda de un machuelo. Para el acoplamiento del soporte del brazo se hizo un roscado con un machuelo de 1/2 pulgada de 20 hilos/pulg. Terminadas las roscas se montó de nuevo la placa y con ayuda de un disco de desbaste se pulió la cara de la placa donde se verterá la solución del nanocompuesto a preparar. La Figura 2.3 b muestra la placa base terminada. Para ver cotas y medidas de este componente ir al apéndice B.

Para las patas niveladoras se usó una barra de latón de 3/4 pulgada y se redujo con el torno a un diámetro de 1/2 pulgada; se le dio un ángulo cónico de 45° en un extremo como se muestra en la Figura 2.4. La herramienta que se utilizó para este proceso es un buril de acero rápido de 1/4 de pulgada. Finalmente, se le dio un acabado superficial de moleteado. La pieza se cortó de modo que la longitud de la superficie moleteada sea de 1/2 pulgada, luego se perforó a una profundidad de 1 cm en donde se le hizo un roscado interno de 5/16 pulgada de 24 hilos/pulg con un machuelo. El resultado final se muestra en la Figura 2.4, este proceso se repitió para fabricar las 3 patas. Para ver cotas y medidas de este componente ir al apéndice B



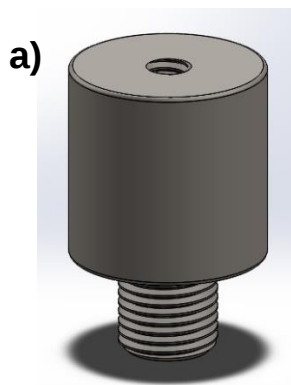
**Figura 2.4** a) Diseño de pata niveladora, b) pata niveladora terminada.

Como parte complementaria de las patas niveladoras se consiguieron 3 tornillos de acero inoxidable de 5/16 pulgada de 24 hilos/pulg con sus respectivas tuercas (Figura 2.5). El tornillo se cortó con una segueta a 1 pulgada de largo.



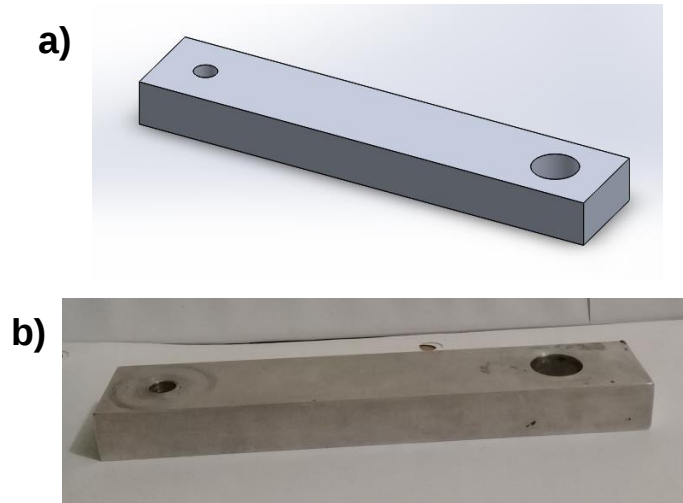
**Figura 2.5** a) Diseño de los complementos de la pata niveladora, b) piezas terminadas.

Para la construcción del soporte del brazo se utilizó una barra acero al carbono debido a su dureza y rigidez. Se torneó a partir de una barra sólida de  $1\frac{1}{4}$  de pulgada, hasta obtener un diámetro de 1 pulgada. Para hacer la rosca donde se acopla con la base se cilindró un extremo de la pieza a un diámetro de  $\frac{1}{2}$  pulgada con una longitud de 13 mm. Con la pieza prefabricada y la ayuda de un buril de  $\frac{1}{4}$  pulgada afilado  $60^\circ$  para roscas, se procedió a hacer la rosca externa de  $\frac{1}{2}$  pulgada y 20 hilos/pulg. Después se cortó la pieza a 1 pulgada de longitud y por último el extremo cortado previamente careado se perforó con una profundidad de  $\frac{3}{4}$  pulgada para luego hacer una rosca interna de  $\frac{1}{4}$  pulg de diámetro y 20 hilos/pulg (Figura 2.6). Para ver cotas y medidas de este componente ir al Apéndice B.



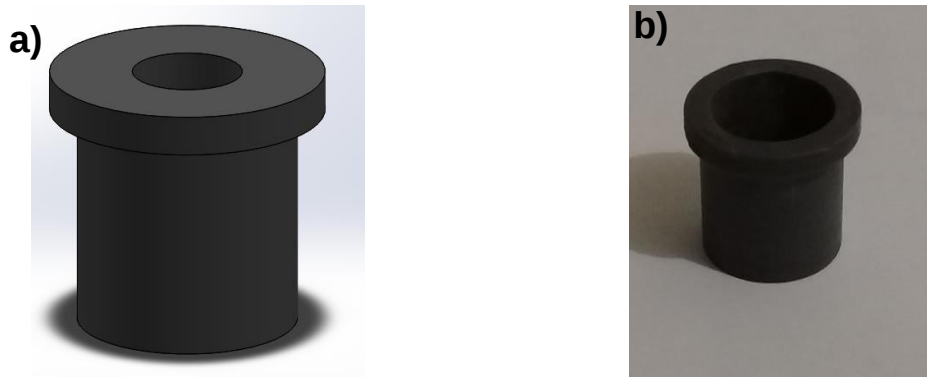
**Figura 2.6** a) Diseño final de soporte roscado, b) soporte terminado.

Para la fabricación del brazo, se utilizó una placa de aluminio de  $\frac{1}{2}$  pulgada de espesor que se cortó y maquinó hasta tener un área de 11 cm x 1 pulgada. Se cortó con un exceso por lado para luego darle acabados laterales con una fresadora. Se perforaron 2 agujeros en sus extremos: uno de  $\frac{1}{4}$  pulg y otro de  $\frac{1}{2}$  pulg de diámetro con ayuda de brocas (Figura 2.7). Para ver cotas y medidas de este componente ir al Apéndice B.



**Figura 2.7.** a) Diseño de brazo con perforaciones b) brazo de terminado.

El siguiente componente es un buje de plástico de PVC, utilizado para aislar el conjunto del electrodo superior ya que se energizará con alto voltaje. Este componente se maquinó en el torno, con un diámetro externo de  $\frac{1}{2}$  pulgada y una perforación de  $\frac{25}{64} \phi$  pulgada (aprox. 10 mm) que es donde se acoplará el micrómetro (Figura 2.8). Para ver cotas y medidas de este componente ir al Apéndice B.



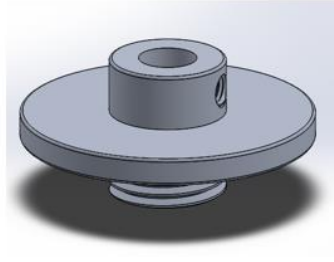
**Figura 2.8.** a) Diseño de buje aislador, b) buje terminado.

Para la variación de la distancia entre placas se utilizó una cabeza de micrómetro de la marca Mitutoyo, Figura 2.9. Se optó por utilizar este componente debido a la alta precisión del tornillo micrométrico y por la facilidad de medir las separaciones entre electrodos con este instrumento. Para ver cotas y medidas de este componente ir al Apéndice B.



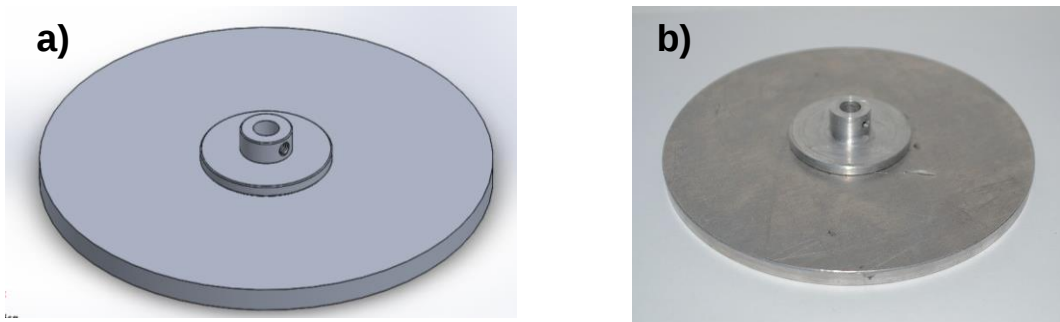
**Figura 2.9** Cabeza de micrómetro Mitutoyo punta esférica (0-25 mm).

Para la conexión del micrómetro con el disco (electrodo) se fabricó un cople con un tornillo prisionero el cual sujetará el eje del micrómetro. Para ello, se maquinó una barra de aluminio de  $\phi$  1.5 pulgada. Después se le hizo una rosca externa al cople de  $\frac{1}{2}$  pulg. de diámetro y 20 hilos/pulg. Este cople servirá para la conexión con el disco. Una vez roscado se montó el cople en la fresadora y se perforó lateralmente para hacer una rosca de  $\frac{1}{8}$  pulg de diámetro y 40 hilos/pulg para colocarle un tornillo prisionero, ver Figura 2.10.



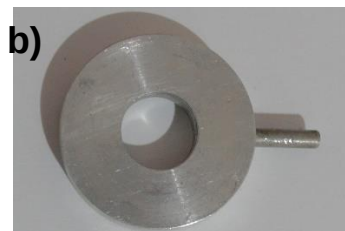
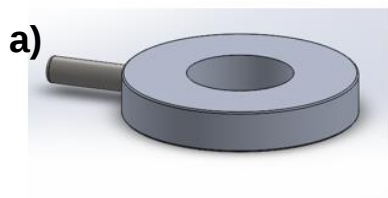
**Figura 2.10.** Diseño del cople del disco (electrodo).

Para la fabricación del disco (electrodo) se cortó una placa de aluminio de  $\frac{1}{4}$  pulg y 12 cm x 12 cm de área para luego maquinaarla y darle acabado a los laterales. Se realizó un agujero roscado de  $\frac{1}{2}$  pulg de diámetro y 20 hilos/pulg en el centro de la placa, para asegurar el cople con el disco. Luego se unió el disco con el cople y se montó en el torno para su maquinado en forma de circular y darle el pulido superficial necesario (Figura 2.11). Para ver cotas y medidas de este componente ir al Apéndice B.



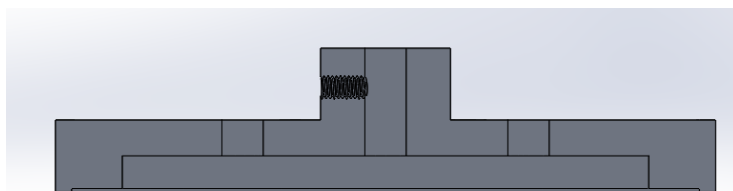
**Figura 2.11.** a) Diseño del disco (electrodo) ensamblado al cople, b) disco ensamblado al cople terminado.

Por último, se diseñó un collarín de aluminio (Figura 2.12), el cual tiene la función de rotar libremente teniendo contacto con el disco (electrodo) en todo momento. Este collarín cuenta una terminal para conectarle la corriente eléctrica de modo la orientación de la terminal se podrá rotar para una fácil conexión eléctrica. La terminal es fabricada de acero inoxidable de  $\frac{1}{8}$  de pulg de diámetro.



**Figura 2.12.** a) Diseño del collarín, b) collarín con terminal de acero inoxidable.

Como alternativa, considerando que la evaporación del solvente sea un problema al preparar los nanocompuestos, se fabricó otro disco metálico (electrodo) en donde se acopló una malla metálica. El disco se fabricó a partir de una barra de aluminio de 4 pulg de diámetro, al cual se le maquinó de acuerdo a la Figura 2.13. La parte más baja es utilizada como medida del espesor de la malla. Después se maquinó una cavidad a la cual se le hicieron varios agujeros de 1/4 pulg de diámetro que ayudará a la evaporación del solvente de modo que se ventile con el aire exterior. En el otro extremo de la pieza se maquinó un cople para unir el disco con el micrómetro. Asimismo, se le hizo un agujero roscado para incluir un tornillo prisionero de 1/8 de pulg de diámetro y 40 hilos/pulg. La Figura 2.14 muestra el disco terminado. Para ver cotas y medidas de este componente ir al Apéndice B.



**Figura 2.13** Vista de la sección transversal del diseño del disco.



**Figura 2.14.** Disco terminado con agujeros para la ventilación.

La malla utilizada fue una malla rómbica de aluminio de 0.4 mm (calibre) y con medidas de la diagonal mayor de 8 mm y diagonal menor de 5 mm. La Figura 2.15 muestra la adaptacion de la malla al disco ventilado.



**Figura 2.15** Disco con la malla de aluminio ensamblada.

## 2.4 Diseño final, material utilizado y costos.

La Figura 2.16 muestra el diseño final del dispositivo mecánico con los componentes utilizados.



**Figura 2.16** Diseño final de la máquina fabricada para orientar los nanotubos de carbono en forma vertical.

La Tabla 2.1 muestra los materiales utilizados para cada componente del dispositivo. De igual modo, los equipos y herramientas utilizados para la manufactura de las piezas se encuentran en el Apéndice A.

**Tabla 2.1 Materiales de los componentes fabricados del dispositivo.**

| <b>Componente</b>                      | <b>Material utilizado</b>   |
|----------------------------------------|-----------------------------|
| Placa base (Fig. 2.3)                  | Acero inoxidable            |
| Pata niveladora (Fig. 2.4)             | Latón                       |
| Tornillo de pata niveladora (Fig. 2,5) | Acero inoxidable            |
| Soporte del brazo (Fig. 2,6)           | Acero rolado en frio        |
| Brazo giratorio (Fig. 2,7)             | Aluminio                    |
| Tornillo del brazo (apéndice A)        | Acero inoxidable            |
| Buje aislante de micrómetro (Fig. 2,8) | PVC                         |
| Cople de disco (Fig. 2,10)             | Aluminio                    |
| Disco (electrodo) (Fig. 2,11)          | Aluminio                    |
| Collarín (Fig. 2.12)                   | Aluminio y acero inoxidable |
| Disco ventilado (Fig. 2.14)            | Aluminio                    |
| Malla expandida (Fig. 2.15)            | Aluminio                    |

El costo de cada material utilizado para la fabricación de los componentes, así como los componentes ya fabricados requeridos para el dispositivo se muestra en la tabla 2.2

**Tabla 2.2 Costos de materiales del dispositivo**

| <b>Componente</b>            | <b>Costo (Pesos MXN)</b> |
|------------------------------|--------------------------|
| Placa base                   | 300                      |
| Patas niveladoras            | 180                      |
| Tornillos de pata niveladora | 75                       |
| Soporte del brazo            | 80                       |
| Brazo giratorio              | 40                       |
| Tornillo del brazo           | 25                       |
| Buje aislante de micrómetro  | 30                       |
| Cople de disco               | 30                       |
| Disco (electrodo)            | 80                       |
| Collarín                     | 20                       |
| Disco ventilado              | 100                      |
| Malla expandida              | 30                       |
| Micrómetro                   | 1550                     |
| <b>total</b>                 | <b>2540</b>              |

## Capítulo 3. Fabricación y caracterización de nanocompuestos NTC/polisulfona

### 3.1 Fabricación de nanocompuestos NTC/polisulfona bajo campos eléctricos

En el presente trabajo se estudiaron compuestos NTC/PSF con porcentajes en peso de los NTCs 0.3 wt % y 0.5 wt.%, respecto a la matriz polimérica. Para cada porcentaje se elaboraron películas con y sin aplicación de un campo de corriente alterna ( $E_{CA}$ ) para posteriormente someterlas a caracterizaciones eléctricas y morfológicas para conocer el impacto de la aplicación del campo eléctrico en la orientación de los NTCs y en las propiedades de los compuestos resultantes.

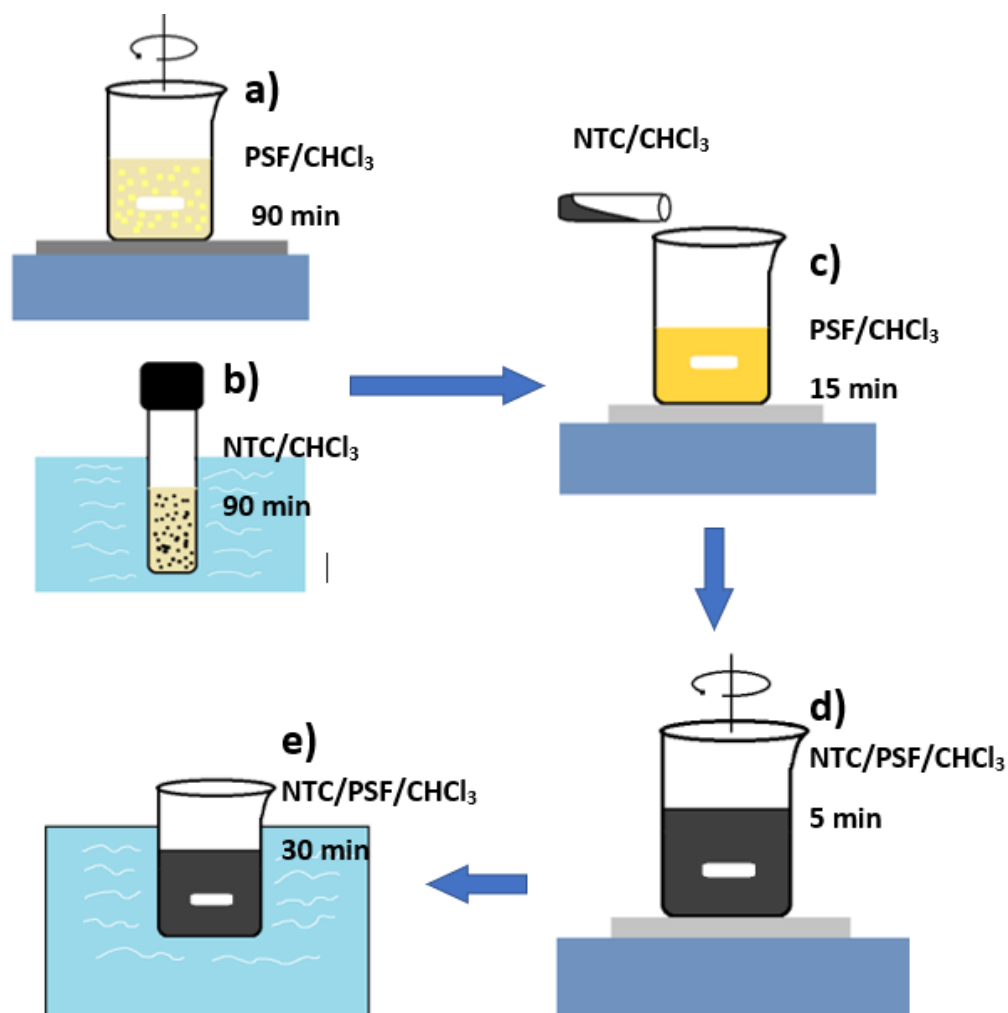
Los NTCs utilizados en el presente estudio fueron NTCs comerciales de la marca “Cheaptubes” (Figura 3.1). Estos NTCs son de pared múltiple sintetizados por la técnica de CVD con una pureza del 95% [98], una longitud promedio de  $\sim 1\text{-}6\ \mu\text{m}$  [100] y diámetros interno y externo de 3-5 nm y 10-30 nm, respectivamente [99].



**Figura 3.1.** Imagen de microscopia electrónica de NTC adquirido de Cheaptubes [99].

El polímero termoplástico utilizado como matriz fue la polisulfona UDEL P-1700 fabricada por la empresa Solvay Advanced Polymers. Entre sus características más importantes están una excelente estabilidad térmica (hasta  $149^{\circ}\text{C}$ ), alta dureza, buena resistencia a condiciones ambientales, resistencia a la combustión y transparencia [100].

La fabricación del compuesto NTC/PSF se realizó por la técnica de vertido de solución. Para ello, se pesaron con ayuda de una balanza analítica (OHAUS, modelo EX124) 1.5 g de PSF en forma de pastillas (“pellets”) y se disolvieron en 4.5 ml de cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ). La mezcla PSF/ $\text{CHCl}_3$  fue agitada mecánicamente con un agitador magnético, a temperatura ambiente, durante hora y media hasta que la PSF fue totalmente disuelta, quedando una solución PSF/ $\text{CHCl}_3$  de consistencia viscosa (Figura 3.2a). De manera paralela, se pesó la cantidad de NTCs correspondiente al porcentaje en peso requerido para el compuesto y se dispersaron en 2.5 ml de  $\text{CHCl}_3$  mediante agitación por baño ultrasónico durante (Fisher Scientific, modelo 15337417) con una potencia de 110 W a 40 kHz durante 1.5 h con la finalidad de romper los aglomerados de NTCs antes de incluirlos a la matriz (Figura 3.2b). Posteriormente se mezclaron las dos soluciones PSF/ $\text{CHCl}_3$  y NTC/ $\text{CHCl}_3$  (Figura 3.2c), el cual se agitó mecánicamente con ayuda de un agitador magnético por 15 minutos (Figura 3.2d), después la solución NTC/PSF/ $\text{CHCl}_3$  se agitó con el baño ultrasónico por 30 minutos (Figura 3.2e). Por último, antes de verter la solución en el dispositivo se agitó una vez más con ayuda del agitador magnético durante 5 minutos.

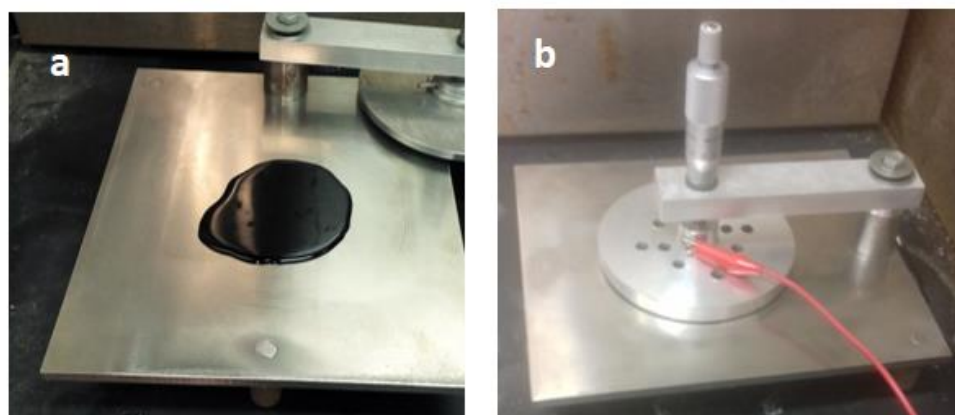


**Figura 3.2.** Esquema del proceso de fabricación NTC/PSF/ $\text{CHCl}_3$ , a) Disolución de la polisulfona en  $\text{CHCl}_3$ , b) Dispersión de NTCs en  $\text{CHCl}_3$ , c) mezcla de las soluciones PSF/  $\text{CHCl}_3$  y NTC/  $\text{CHCl}_3$ , d) agitación mecánica de la solución NTC/PSF/ $\text{CHCl}_3$ , e) agitación por baño ultrasónico NTC/PSF/ $\text{CHCl}_3$ .

### 3.2 Medición *in situ* de la corriente eléctrica durante la aplicación de campos eléctricos

Una vez fabricada la mezcla NTC/PSF/ $\text{CHCl}_3$ , se vertieron aproximadamente 8 ml de la solución en la placa del dispositivo previamente nivelado mediante un nivel de burbuja, utilizando las patas del dispositivo (Figura 3.3a). Después de verter la solución se giró el brazo del que soporta el electrodo superior de modo que el electrodo se posicione sobre la solución. Una vez fijado el brazo, el electrodo superior fue desplazado hacia abajo con ayuda del micrómetro de modo que haga

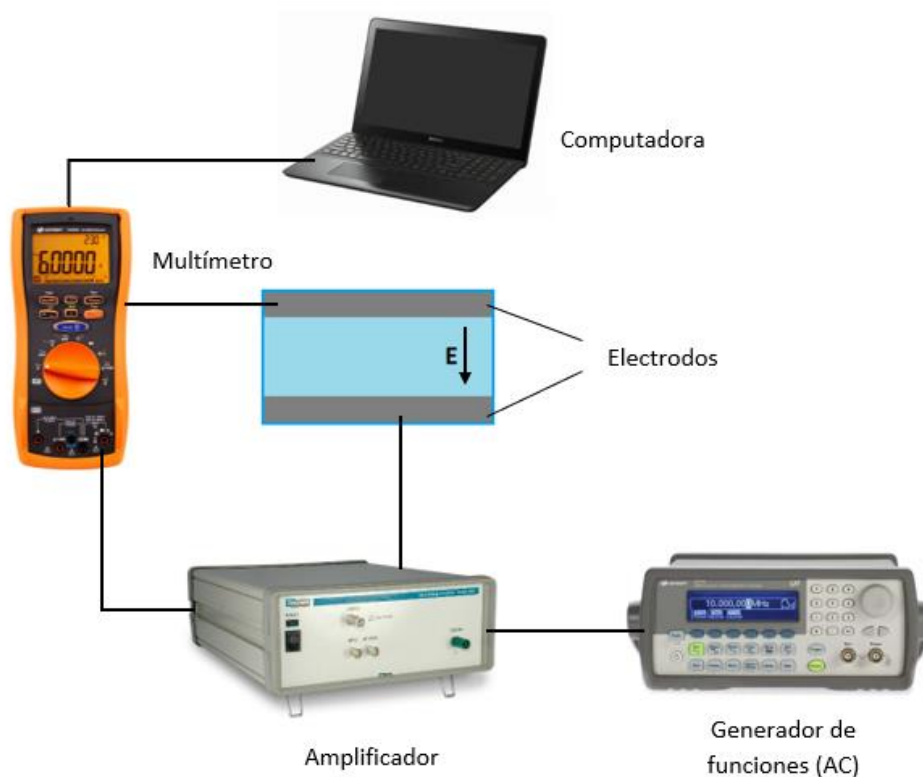
contacto con la solución. La distancia de separación entre la placa y electrodo fue de 1.3 mm y el campo eléctrico fue inmediatamente aplicado a la solución (Figura 3.3b). La distancia de separación fue estimada mediante experimentos preliminares donde se determinó que 1.3 mm es la distancia entre electrodos en donde hace contacto electrodo superior con la solución, dicha distancia se halló con ayuda del multímetro ya que a esa distancia marcaba una resistencia eléctrica medible en el orden de los  $10^6$  ohm, de manera que a ojo era muy difícil cerciorarse del contacto entre electrodos ya que la separación es muy corta.



**Figura 3.3.** Fabricación del compuesto NTC/PSF con la aplicación de campo eléctrico. a) Vertido de la solución NTC/PSF/ $\text{CHCl}_3$  sobre el electrodo inferior, b) fijación y desplazamiento del electrodo superior.

Se aplicó entre los electrodos voltajes alternos de 50 V<sub>pp</sub> y de 25 V<sub>pp</sub> ambos a una frecuencia de 1 kHz, esto para explorar el efecto del voltaje en la respuesta eléctrica del sistema. Para la aplicación de estos voltajes, se utilizó primeramente un generador de funciones (KEYSIGHT 33210A) para generar la señal, la cual fue amplificada mediante un amplificador de voltaje alterno (TEGAM 2340) con una ganancia de 50. La corriente eléctrica medida a través de la solución fue medida durante 1 h con un multímetro digital de alta precisión (KEYSIGHT U1281A). Los datos medidos fueron registrados y almacenados en tiempo real con ayuda del software Keysight Handheld Meter Logger versión 3.1.51130.01, que conecta el

multímetro con la computadora por medio de un cable o adaptador bluetooth. La Figura 3.4 muestra un esquema de las conexiones de los equipos.



**Figura 3.4.** Esquema de conexión de equipos para la medición de corriente eléctrica por el sistema NTC/PSF/ $\text{CHCl}_3$  durante su solidificación.

### 3.3 Observación de NTCs en el nanocompuesto mediante microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM, del inglés *scanning electron microscopy*), es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos. Este instrumento utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto [101]. El SEM está equipado con diversos detectores, como es el detector de electrones secundarios SEI (secondary electron image) que se usa para obtener imágenes de alta resolución, un detector de electrones retrodispersados BEI (backscattered electron image) que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie, y un detector de energía dispersiva EDS (energy dispersive

spectroscopy) que permite coleccionar los Rayos x generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~1 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. La preparación de las muestras es sencilla la principal característica de la muestra sólida es que sea metálica o conductora en caso contrario la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Las imágenes SEM son de gran ayuda para la caracterización morfológica de los compuestos NTC/polímero, sobre todo para aquellas muestras de los compuestos donde no se puede observar la alineación de los NTC macroscópicamente [51,70,96].

El microscopio utilizado para obtener las imágenes SEM fue el FESEM JEOL JSM 7600F del Cinvestav Unidad Mérida. El FESEM es un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo que al igual que el SEM es capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mayor resolución y con un rango de energía mucho mayor [102]. La mayor diferencia entre un FESEM y un SEM es que el FESEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo lo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales (0.02 - 5 kV), esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores.



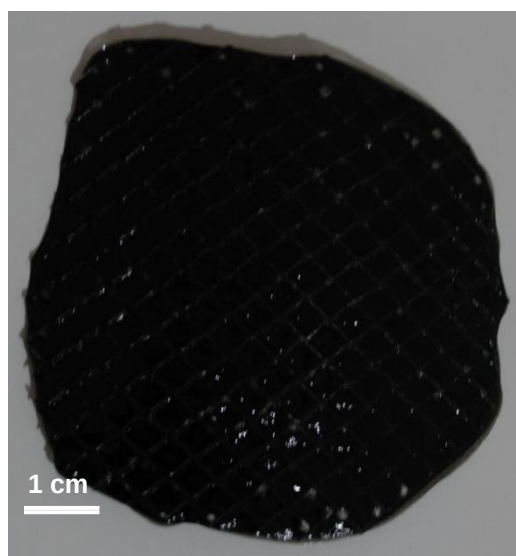
**Figura 3.5.** FESEM JSM 7600F [103]

Para la observación con el SEM se seleccionaron 2 muestras de material compuesto NTC/PSF, una de ellas fabricada sin la aplicación de campo eléctrico y la otra con la aplicación del campo. Las dimensiones de las muestras analizadas fueron de 1 cm x 2 cm de modo que estas muestras se puedan fijar en el porta-muestras del microscopio. Las muestras se obtuvieron de un previo proceso de fragmentación del compuesto, pues lo que se pretendió observar fue la sección transversal del mismo buscando la alineación de los NTCs a través del espesor. Para esto, se sumergieron en nitrógeno líquido el compuesto fue fracturado con facilidad y así obtener las caras limpias del espesor. El corte se hizo en la línea que marcaba la malla metálica a la muestra ya que a través de la malla se aplicó el campo eléctrico. Las muestras se fijaron en el porta-muestras y estas se sometieron a un proceso de metalización recubriendo las muestras con una capa de oro de aproximadamente 10 micras, y así dar propiedades conductoras a las muestras para lograr obtener mejores imágenes SEM. Luego se procedió a colocar las muestras dentro el microscopio y buscar a lo largo de la muestra los NTCs incrustados en el compuesto.

## Capítulo 4. Resultados

### 4.1 Caracterización óptica de los compuestos en la macroescala

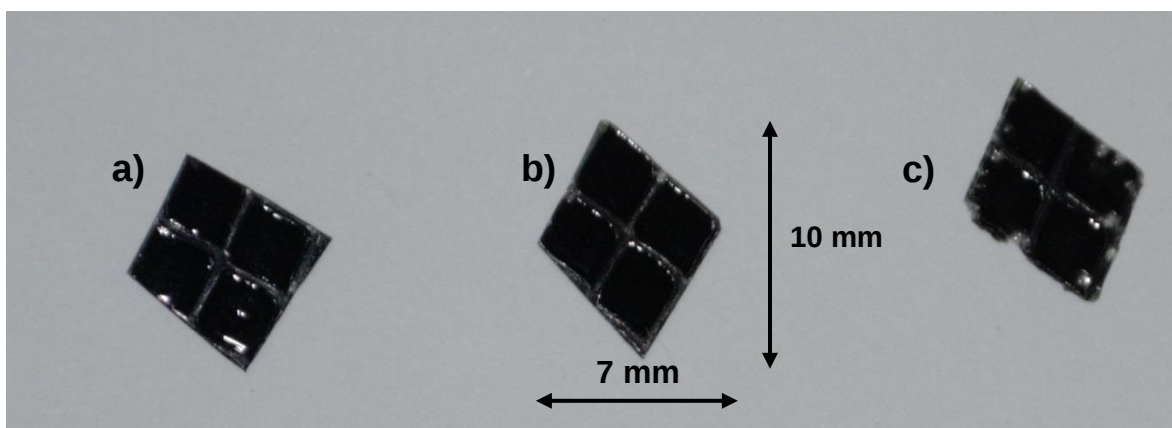
Se obtuvieron compuestos NTC/PSF con un contenido de 0.3 wt% de NTCs con y sin la utilización del dispositivo para la aplicación del campo eléctrico. Los compuestos presentaron marcas correspondientes a la malla utilizada como electrodo superior. El espesor de las obleas obtenidas fue de aproximadamente de 600  $\mu\text{m}$ , menor a la separación de los electrodos que fue de 1.3 mm. Los compuestos mostraron algunas zonas con presencia de burbujas lo que se asocia a la dificultad de evaporación del solvente. La Figura 4.1 muestra un compuesto sólido NTC/PSF fabricado con el dispositivo mecánico.



**Figura 4.1** Compuesto sólido NTC/PSF fabricado con el dispositivo mecánico para la aplicación de campos eléctricos.

Se fabricaron 3 tipos de compuestos de NTC/PSF siguiendo el mismo método de preparación de la solución. Las condiciones que marcaron la diferencia fue el valor del campo eléctrico aplicado. Se fabricaron compuestos sin campo eléctrico y compuestos con un campo eléctrico de 19.2  $\text{kV}_{\text{pp}}/\text{m}$  y 38.4  $\text{kV}_{\text{pp}}/\text{m}$ . La Figura 4.2 ilustra las muestras seleccionadas de cada compuesto en condiciones diferentes de campos eléctricos.

De la observación de los compuestos en la macroescala, se puede observar que para las 3 condiciones las muestras tienen un color muy oscuro, aunque sí se alcanzan a apreciar algunas diferencias. Se puede apreciar una diferencia importante en la apariencia entre los compuestos con y sin aplicación de campos eléctricos. Los compuestos fabricados bajo la aplicación de campos eléctricos presentan una mayor densidad de NTCs en las marcas de la malla metálica, en comparación de los compuestos sin campo eléctrico. Este resultado se puede atribuir a la aplicación del campo eléctrico, debido a que debido a su presencia los NTCs tenderían a aproximarse a los electrodos e interconectarse en zonas cercanas a los mismos [91-93]. De modo que la orientación de los NTC del compuesto es a través del espesor, y el calibre de la malla es delgada resulta difícil ver una tendencia a macroescala de la orientación de los NTC.



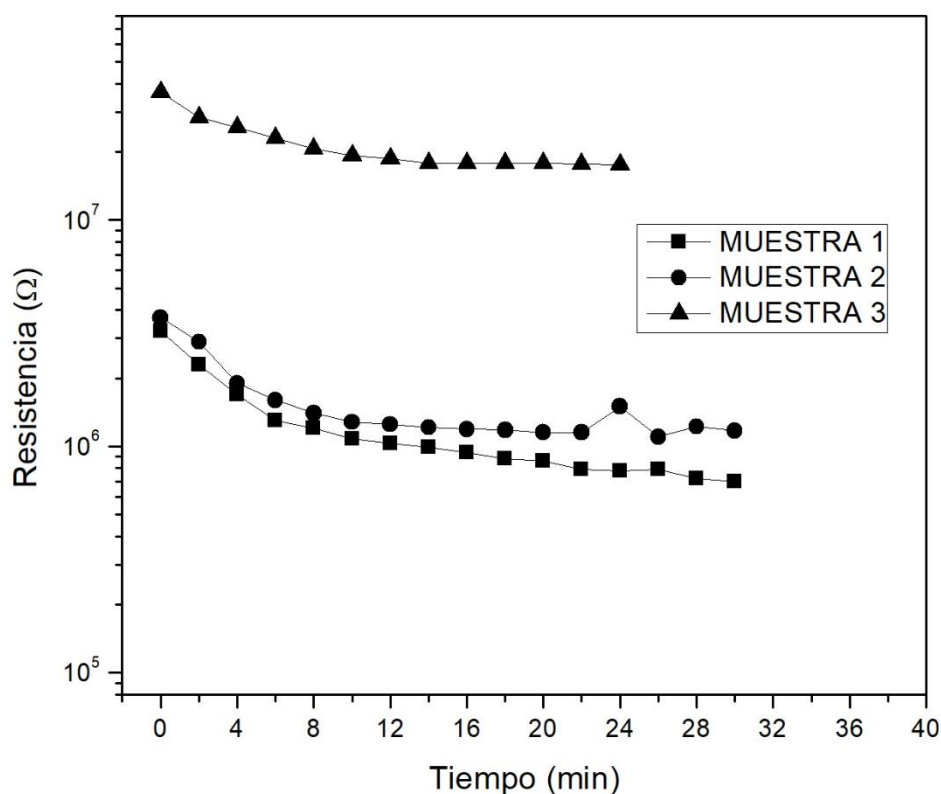
**Figura 4.2** Muestras de NTC/PSF fabricadas a) sin campo eléctrico aplicado, b) 19.2 kV<sub>pp</sub>/m, c) 38.4 kV<sub>pp</sub>/m.

#### 4.2 Evaluación *in situ* de la impedancia de los compuestos en fase líquida

Como se mencionó en el Capítulo 3, una vez fabricada la mezcla NTC/PSF/CHCl<sub>3</sub> líquida, se vertieron aproximadamente 8 ml de la solución en la placa del dispositivo previamente nivelado y se desplazó el electrodo superior con ayuda del micrómetro manteniendo una separación de 1.3 mm entre electrodos. En todas las pruebas realizadas, el contenido de NTCs fue del 0.3 wt%.

La primera evaluación *in situ* de la resistencia de los compuestos en fase líquida se realizó sin la presencia de un campo eléctrico. La Figura 4.3 muestra 3 réplicas de

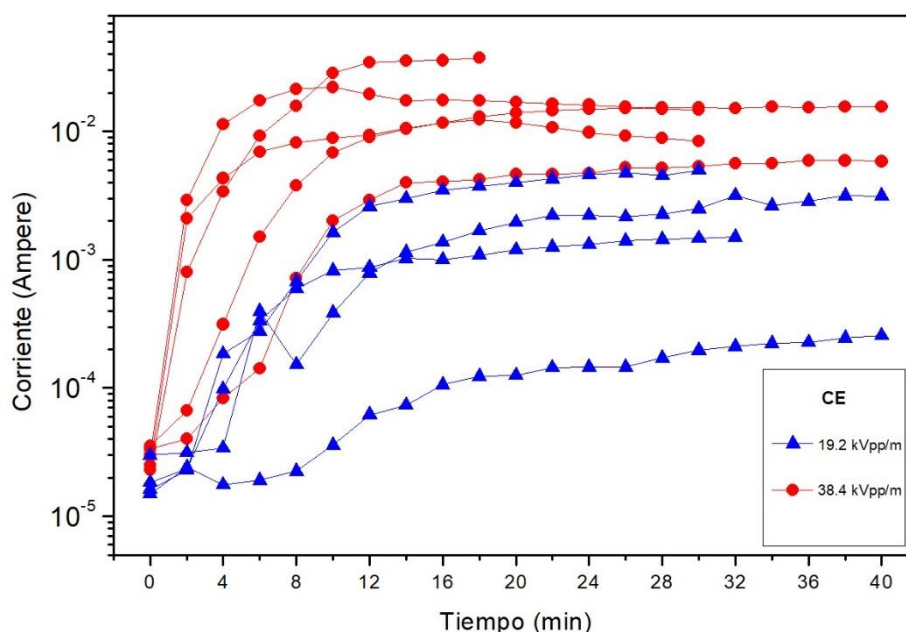
las gráficas de resistencia eléctrica contra tiempo de solidificación, lo cual se daba debido a la evaporación del solvente. El valor de la resistencia eléctrica para las 3 réplicas se encontró entre  $10^6$  y  $10^7$  Ohm ( $\Omega$ ). La presencia de NTCs en la solución aumentó considerablemente las propiedades eléctricas de la matriz, ya que la PSF tiene resistencias eléctricas muy altas (del orden de los  $10^{15}$  Ohms). Se observó que durante la primera media hora de la medición de la resistencia eléctrica el valor se mantenía relativamente estable, dentro del mismo orden de magnitud. Esto se puede asociar a que el estado de la red conductora de NTCs dentro del compuesto no sufre grandes cambios durante el proceso de solidificación del compuesto.



**Figura 4.3.** Evolución temporal de la resistencia eléctrica de la solución NTC/PSF/ $\text{CHCl}_3$  sin aplicación de campo eléctrico.

Para el cálculo *in situ* de la impedancia de los sistemas en fase líquida bajo la presencia de un campo eléctrico de corriente alterna, como primer paso se midió la corriente eléctrica que fluía a través de la solución. Para estas pruebas se utilizaron voltajes de 25 V<sub>pp</sub> y 50 V<sub>pp</sub>, y la separación de los electrodos de 1.3 mm. Los campos

eléctricos aplicados fueron de 19.2 kV<sub>pp</sub>/m y 38.4 kV<sub>pp</sub>/m, respectivamente. Las magnitudes de campo eléctrico son superiores a las utilizadas por Oliva-Avilés et al. [63] donde los autores reportan un campo eléctrico de corriente alterna de 6.6 kV<sub>pp</sub>/m y donde observaron orientación de los NTC de manera longitudinal. La Figura 4.4 muestra las gráficas de corriente contra tiempo en donde se observó el aumento de la corriente eléctrica de tres órdenes de magnitud durante media hora aplicando el campo eléctrico.

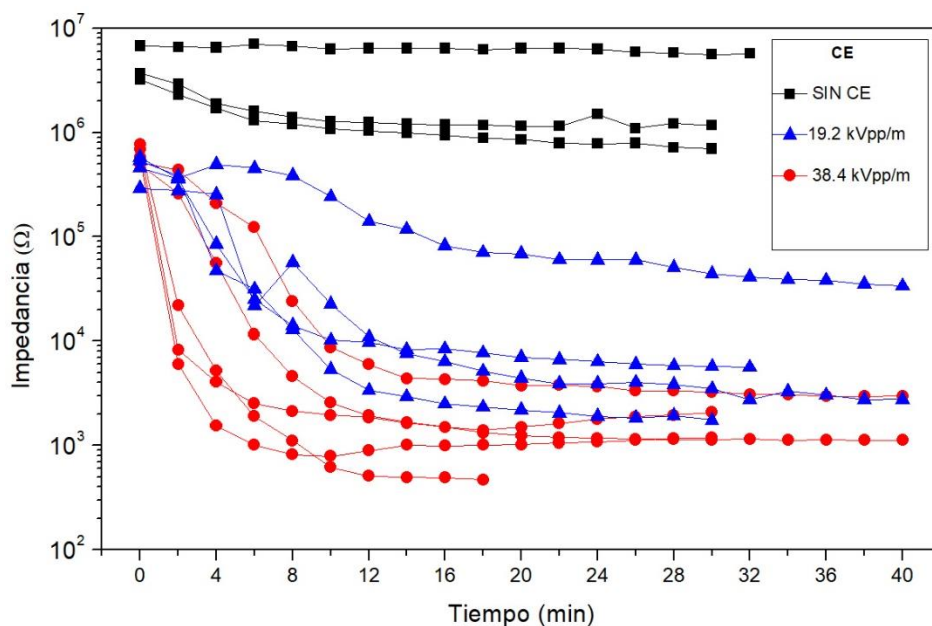


**Figura 4.4** Gráfica de mediciones *in situ* de corriente eléctrica con el tiempo aplicando dos valores de campo eléctrico (CE).

Para el cálculo de la impedancia ( $Z$ ) del sistema en estado líquido se utilizó la ley de Ohm ( $Z = V/I$ ) considerando la corriente registrada en la Figura 4.4. Cabe mencionar que los valores de voltaje y corriente utilizados son los valores eficaces medidos con el multímetro.

La figura 4.5 muestra las gráficas de impedancia de las pruebas con y sin la aplicación de un campo eléctrico. Se puede observar una diferencia significativa en los compuestos con CE en comparación de los compuestos sin CE; la diferencia de impedancias es de tres órdenes de magnitud, por lo que la presencia de un campo eléctrico aumenta la conductividad del compuesto en fase líquida. Es importante

mencionar que las pruebas con mayor magnitud de voltaje (50 V<sub>pp</sub>) presentaron un menor valor de impedancia al hacer las conversiones a partir de la corriente eléctrica, por lo que un campo eléctrico más elevado ayuda a disminuir la impedancia del compuesto en fase líquida.



**Figura 4.5.** Gráfica de mediciones in situ de la impedancia sin y con campo eléctrico aplicado.

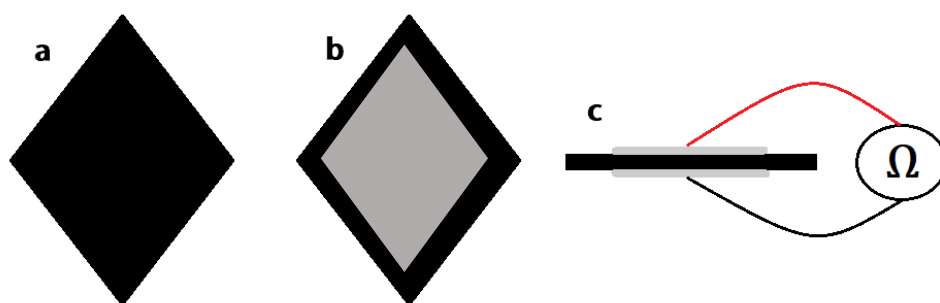
De acuerdo con los resultados de las mediciones *in situ*, una magnitud mayor de voltaje aplicado determina la corriente eléctrica que fluye a través de la solución. La impedancia disminuye considerablemente con el aumento de voltaje, al principio los cambios son casi lineales (óhmicos) comparado las dos magnitudes, pero conforme pasa el tiempo el comportamiento de la gráfica varía.

La formación de la red es un fenómeno dinámico que tarda más de 2 minutos para mostrar una tendencia en el cambio de corriente eléctrica y tarda media hora en quedar estable (o casi estable). Los fenómenos observados son explicados por el mecanismo llamado dielectroforesis (DEF), el cual explica la presencia de fuerzas y torques inducidos en las partículas y que son dependientes de la frecuencia y la magnitud del campo eléctrico. La presencia de estas fuerzas y torques contribuyen a la formación de trayectorias conductoras CNT dentro de la solución, pues generan

la interconexión de NTCs dentro de la matriz polimérica. El movimiento de los NTC es debido a la interacción de los dipolos inducidos por el campo eléctrico, las fuerzas DEF generan un movimiento a los NTC que conduce a una red conectora, mientras que el par DEF inducido tiende a alinear los NTC en la dirección del campo eléctrico [81-85].

### 4.3 Conductividad eléctrica de los compuestos NTC/PSF sólidos

Se calculó la conductividad eléctrica a través del espesor de las muestras en compuestos al 0.3 wt.%. Las muestras se cortaron en forma de rombo y se midió el espesor promedio de cada una. Ya registrado el espesor se usó pintura de plata el área marcada por la malla con medidas de 5 mm x 8 mm. Se dejó secar la pintura de plata media hora y posteriormente se pintó la otra cara para después medir la resistencia eléctrica a través del espesor de la muestra. La Figura 4.6 muestra el proceso de la colocación de los electrodos para las mediciones de las muestras.



**Figura 4.6.** a) Muestra de NTC/PSF, b) muestra pintada con pintura de plata, c) medición de la muestra.

Se midieron 9 muestras de NTC/PSF provenientes de los 3 diferentes procesos de fabricación (3 réplicas por proceso). La conductividad eléctrica se calculó considerando los valores de espesor, el área pintada y la resistencia eléctrica de cada muestra. Los resultados de las conductividades eléctricas se muestran en la Tabla 4.1. El valor de conductividad eléctrica de la PSF pura es mostrado como referencia en la Tabla 4.1. La conductividad eléctrica aumentó en comparación con el polímero puro reportando una conductividad eléctrica promedio de los

compuestos sin campo eléctrico de  $1.89 \times 10^{-5}$  S/m. Se observa un incremento en esta propiedad de cerca de 10 órdenes de magnitud al compararla con el valor del polímero puro (sin NTCs). Por otro lado, comparando los compuestos fabricados sin y con aplicación de campo eléctrico no se logró notar una diferencia notable en las propiedades eléctricas, el orden de la conductividad eléctrica se mantuvo en  $10^{-5}$  S/m. Se cree que el motivo de que la conductividad eléctrica se mantuvo similar para los compuestos NTC/PSF se debe al tipo de muestra y debido a la configuración de tipo de electrodo, ya que la malla no mantenía uniforme el campo eléctrico en todas las zonas del compuesto, lo cual lo hace difícil seleccionar aquellas zonas con mejor conductividad eléctrica. Por otra parte, el compuesto donde fue fácil medir las muestras fue aquel que donde se aplicó un campo eléctrico de 19.2 kV<sub>pp</sub>/m. Para los otros dos procesos resultó difícil medir las muestras ya que la mayoría marcaban una resistencia mayor al rango de medición del multímetro.

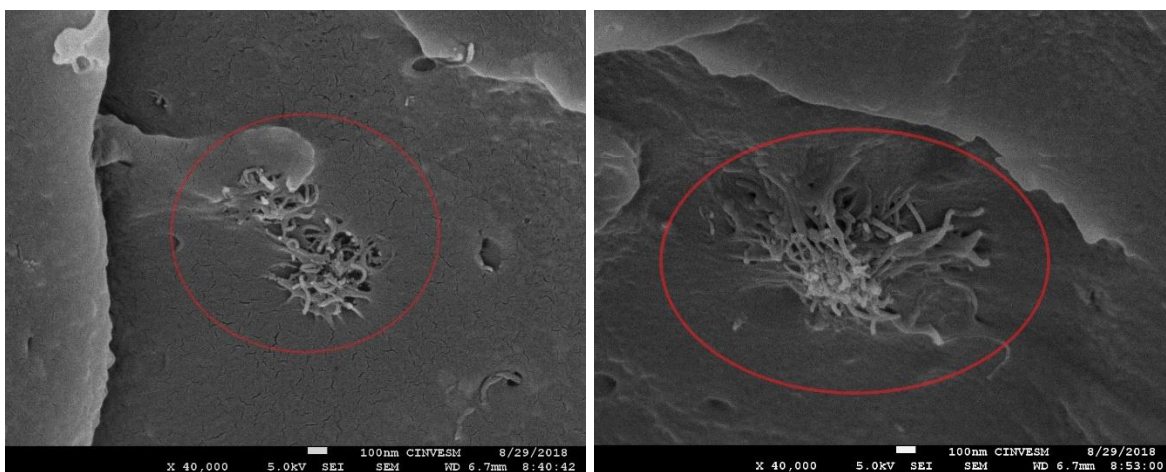
**Tabla 4.1** Tabla de conductividades eléctricas promedio.

| Compuesto NTC/PSF                  | $\sigma_e (S/m)$       | Desviación estándar   |
|------------------------------------|------------------------|-----------------------|
| 0 wt. % PSF Puro [102]             | $3.33 \times 10^{-15}$ | -                     |
| 0.3 wt. Sin campo                  | $1.89 \times 10^{-5}$  | $2.82 \times 10^{-6}$ |
| 0.3 wt. (19.2 kV <sub>pp</sub> /m) | $3.93 \times 10^{-5}$  | $1.75 \times 10^{-5}$ |
| 0.3 wt. (38.4 kV <sub>pp</sub> /m) | $2.06 \times 10^{-5}$  | $1.31 \times 10^{-5}$ |

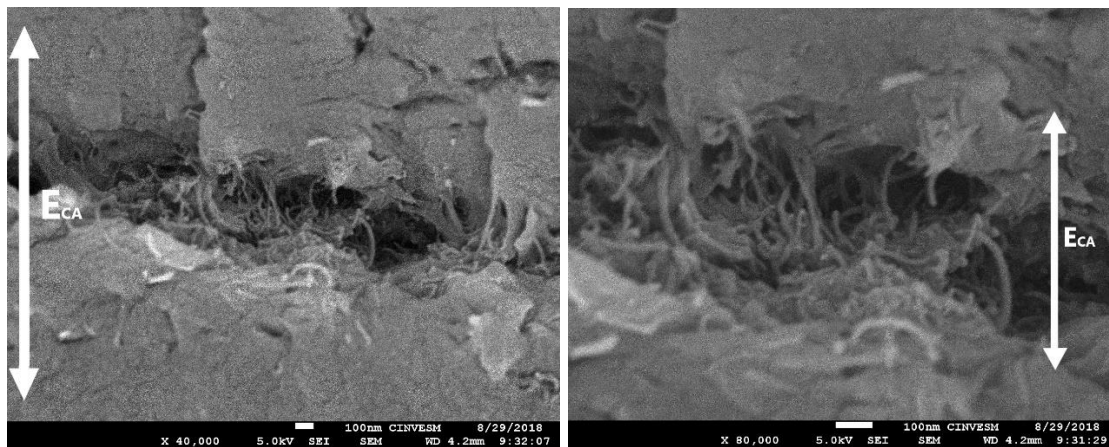
#### 4.4 Morfología del nanocompuesto bajo microscopía electrónica de barrido

La observación del nanocompuesto en la macroescala no brinda efectos claros de la posible orientación de los NTCs a través de espesor de las muestras. Para una

observación en la microescala, se utilizó el SEM para analizar la morfología de los NTCs a través del espesor de las muestras. Las muestras fueron fragmentadas con ayuda de nitrógeno líquido para garantizar una adecuada zona de observación en la sección transversal de los compuestos. La Figura 4.7 muestra imágenes SEM de una muestra sin campo eléctrico en donde se observaron zonas con NTC aleatorios y aglomerados sin ninguna tendencia de orientación. En la Figura 4.8 muestra imágenes SEM de una muestra bajo la aplicación de un campo eléctrico (19.2 kV<sub>pp</sub>/m) en donde en comparación con las imágenes anteriores se observó una tendencia de orientación en dirección del campo eléctrico aplicado. Para ver más imágenes obtenidas con el microscopio SEM ir al Apéndice C.



**Figura 4.7.** Imágenes SEM de NTC/PSF sin aplicación de un campo eléctrico



**Figura 4.8.** Imágenes SEM de NTC/PSF con aplicación de un campo eléctrico

La tendencia de la orientación de los NTC de la figura 4.8 sin duda es atribuido a la aplicación de un campo eléctrico. Se puede notar que la longitud del nanotubo de la figura 4.8 es mayor a la longitud de la especificación del NTC por lo que se puede esperar que el crecimiento se debe al encadenamiento de las partículas de NTC sometido a la aplicación de un campo eléctrico de  $19.2 \text{ kV}_{pp}/\text{m}$  orientadas por las fuerzas DEF.

La vista de los NTC debido a las imágenes SEM resulta difícil el ver una tendencia clara o uniformidad en lo largo de toda la muestra, ya que se tomaron las imágenes a través del espesor de la muestra y el área a analizar es pequeña comparada con otras muestras además de que este se puede dañar a la hora de romper.

## Conclusiones

Se fabricó un dispositivo mecánico para la aplicación de campos eléctricos en compuestos conformados por una matriz polimérica (polisulfona) y nanotubos de carbono utilizando la técnica de vertido de solución. Para la aplicación del campo eléctrico a través del espesor del nanocompuesto, se estableció un método de fabricación de los nanocompuestos con una concentración de 0.3 wt % de NTC, una separación fija de 1.3 mm entre electrodos y dos valores de campo eléctrico. El prototipo consistió en 2 electrodos uno fijo y uno móvil. El electrodo fijo, que a su vez es la base del dispositivo mecánico, se fabricó de acero inoxidable procurando buena rigidez y resistencia a ambientes corrosivos. El electrodo fijo se puede nivelar por medio de los 3 tornillos de nivelación que soportan el peso del dispositivo. El electrodo móvil gira mediante un pivote del brazo que lo soporta, y se desplaza en dirección vertical por medio de una cabeza de micrómetro, que a su vez permite ajustar con precisión la separación de electrodos. El electrodo móvil consiste en un disco con una cámara con orificios y una malla que hace contacto con la solución de NTCs. El electrodo perforado y la malla ayudan a la evaporación del solvente. La operación del equipo es de tipo manual y sencilla, el tamaño y peso del prototipo (5 kg) son adecuados para su traslado, además el costo de los materiales para la fabricación con este diseño es relativamente bajo lo que facilita su realización.

La inclusión de NTCs dentro de la matriz polimérica mejoró las propiedades eléctricas del compuesto en comparación con la PSF pura. Las mediciones de resistencia eléctrica tomadas *in situ* durante la fabricación del nanocompuesto permitieron evaluar el impacto de aplicar un campo eléctrico de corriente alterna. Para los sistemas con el campo eléctrico aplicado, se registró una disminución en la impedancia en comparación con los sistemas fabricados sin aplicación de campo eléctrico. También se pudo observar que, al incrementarse la magnitud del campo eléctrico, los valores de la impedancia fueron reducidos. En contraparte, la conductividad eléctrica medida en los compuestos en fase sólida se encontró en el orden de  $10^5$  para los compuestos de ambos tipos (con y sin aplicación de campo eléctrico). Si bien se observó un incremento de 10 órdenes de magnitud en el valor de conductividad respecto al polímero puro (pon aquí el valor del puro), el efecto de

la aplicación del campo eléctrico no se detectó en forma clara en los compuestos probablemente debido al proceso de manufactura de los compuestos, donde la malla usada como electrodo generaba zonas no uniformes en el sólido. Mediante la obtención de imágenes SEM se pudo observar una marcada tendencia de orientación preferencial de los NTCs en dirección del campo eléctrico aplicado, esto es, a través del espesor. De este modo, el campo eléctrico aplicado a los sistemas mediante el dispositivo utilizado tuvo influencia en la morfología del compuesto en la microescala.

En conclusión, la aplicación de un campo eléctrico tiene influencia importante en la morfología y propiedades eléctricas de nanocompuestos NTC/PSF. Si bien aún falta mejorar las propiedades de los nanocompuestos en sólido, estos resultados representan un importante avance dentro del estudio de películas de NTC/PSF bajo la aplicación de un campo eléctrico a través del espesor, ya que normalmente los nanocompuestos de NTC dentro una matriz polimérica se aplican longitudinalmente que está sometido a condiciones diferentes. Las propiedades de los nanocompuestos NTC/PSF exhibidas en el presente estudio ponen en evidencia la fuerte posibilidad de utilizarlos como sensores de deformación y dispositivos electrónicos.

## Referencias

- [1] Changxin Chen. "Nanowelded carbon nanotubes". *NanoScience and Technology*, 1 (2009) 1-35.
- [2] Iijima Sumio. "Helical microtubules of graphitic carbon". *Nature*, 354 (1991) 56-58.
- [3] Ren Zhifeng et al., "Aligned carbon nanotubes", *NanoScience and Technology*, 1 (2013) 20-50
- [4] Khalid Saeed. "Carbon nanotubes—properties and applications: a Review", *Carbon Letters* 14 (2013) 132-135.
- [5] Walters D.A., "Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes". *Applied Physics Letters*. 74 (25) (1999) 3803–3805.
- [6] Harris Peter J. F., "Carbon Nanotube Science: Synthesis Properties and Applications"., New York, Cambridge University Press, 1 edición (2009) 107-116.
- [7] B.K. Kaushik, M.K. Majumder, "Carbon nanotube based VLSI interconnects", Springer, 1 (2015) 17-18.
- [8] Bachilo S.M., "Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes", *Science*, 298 (2002) 2361-66.
- [9] Li Hong, "High-frequency analysis of carbon nanotube interconnects and implications for on-chip inductor design". *IEEE Transactions on electron devices*. 56 (10) (2009) 2202–2214.
- [10] Javey Ali. "Carbon nanotube electronics". *Springer*, 1 (2009) 151-167
- [11] Veena Choudhary, "Carbon Nanotubes and Their Composites", *InTech*, 3 (2013) 1-30.
- [12] Ebbesen TW. "Large-scale synthesis of carbon nanotubes". *Nature*, 358 (1992) 220.
- [13] Li WZ "Large scale synthesis of aligned carbon nanotubes". *Science*, 274 (1996) 1701.

- [14] Che G. "Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method". *Chemistry of Materials*. 10(1) (1988) 260–267.
- [15] Guo T., "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization". *Chemical Physics Letters* 243 (1995) 49–54.
- [16] Eklund P.C., "Large-Scale Production of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Ultrafast Pulses from a Free Electron Laser" *Nano Letters*, 2 (2002) 561-578.
- [17] Maser W.K., "Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method", *Chemical Physics Letters*, 292 (1998) 587-590.
- [18] Ahmed H., "A new method for fabrication and laser treatment of nano composites". *The Journal of American Science* ., 6 (7) (2010) 149–154.
- [19] Khalid Saeed and Ibrahim, "Carbon nanotubes–properties and applications: a review". *Carbon letters*, 13 (2013) 134-135.
- [20] Chang TE., "Microscopic mechanism of reinforcement in single-wall carbon nanotube/polypropylene nanocomposite". *Polymer*, 46 (2005) 439-450
- [21] Jin FL., "Recent advances in carbon-nanotube-based epoxy composites". *Carbon Letters*, 14 (2013) 1-24
- [22] Ebbesen TW., "Electrical conductivity of individual carbon nanotubes". *Nature*, 382 (1996) 54-60
- [23] Chandra B., "Molecular-scale quantum dots from carbon nanotube heterojunctions". *Nano Letters*, 9 (2009) 1544-1549.
- [24] Dai H., "Probing electrical transport in nanomaterials: conductivity of individual carbon nanotubes". *Science*, 272 (1996) 523-524.
- [25] Dresselhaus M., "Carbon nanotubes: Synthesis, structure, properties and applications", *Topics in Applied Research*, 80 (2001) 80-160
- [26] Wei BQ. "Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes". *Applied Physics Letters*, 79(8) (2001) 1172–1174.
- [27] Hsieh JY., "Theoretical variations in the Young's modulus of single-walled carbon nanotubes with tube radius and temperature: A molecular dynamics study". *Nanotechnology*. 17 (2006) 3920–3924.

- [28] Hernandez E., "Elastic properties of C and B<sub>x</sub>CyN<sub>z</sub> composite nanotubes". *Physical Review Letters*. 80 (1998) 4502-4568.
- [29] Meincke O., "Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene". *Polymer*, 45 (2004) 739-48.
- [30] Kim P., "Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes". *Physical Review Letters*. 87 (2001) 215502.
- [31] Yu C., "Thermal conductance and thermopower of an individual single-wall carbon nanotube". *Nano Letters*, 5 (2005) 1842-1845.
- [32] Ishii H., "Electron-phonon coupling effect on quantum transport in carbon nanotubes using time-dependent wave-packet approach". *Physica E*, 40 (2007) 249-254.
- [33] Awschalom D.D., "Challenges for semiconductor spintronics". *Nature Physics*. 3 (2007) 153–159.
- [34] Misewich JA, "Electrically induced optical emission from a carbon nanotube FE". *Science*, 300 (5620) (2003) 783–786.
- [35] Wang N., "Materials science: single-walled 4 Å carbon nanotube array". *Nature*, 408 (6808) (2000) 50–51.
- [36] Yu MF., "Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load". *Science*, 287(5453) (2000) 637-640.
- [37] Jorio Ado, "Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications". *Springer*, Berlin, (2008) 101-165.
- [38] Ong YT., "A review on carbon nanotubes in an environmental protection and green engineering perspective". *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 27(2) (2010) 227–242.
- [39] Lin W., "Assembling of carbon nanotube structures by chemical anchoring for packaging applications" *Proceedings of IEEE Xplore*, 58th Electronic Components and Technology Conference, (2008), 421–426.
- [40] Martin Y., "Detection of SF<sub>6</sub> decomposition products generated by DC corona discharge using a carbon nanotube gas sensor". *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 19 (2) (2012) 671–676.

- [41] Du C., "High power density supercapacitors using locally aligned carbon nanotube electrodes". *Nanotechnology*, 16 (4) (2005) 350–353.
- [42] Laplaze D., "Carbon sublimation using a solar furnace". *Synthetic Metals*. 86 (1-3) (1997) 2295–2296.
- [43] Ago H., "Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic devices". *Advanced Materials*. 11 (15) (1999) 1281-1285.
- [44] Donald R. Askeland, Ciencia e Ingeniería de Materiales, 6ª Edición, Cengage Learning Editores S.A. de C.V. (2012), 285-301.
- [45] Stupenengo Franco, "Materiales y materias primas: materiales compuestos". Ministerio de Educación. *Instituto Nacional de Educación Tecnológica*, Buenos Aires, Argentina, (2011) 20-25.
- [46] P.M. Ajayan, "Nanocomposite Science And Technology", Wiley, (2003) 77-153.
- [47] Du J-H., "The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites". *Express Polymer Letters* 1 (5) (2007) 253–273.
- [48] Georgakilas V., "Organic functionalization of carbon nanotubes". *JACS Communications*, 124 (5) (2001) 760-761.
- [49] Moniruzzaman M., "Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes". *Macromolecules*, 39 (2006) 5194-205.
- [50] Mathur RB., "Electrical and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced PMMA and PS composites". *Polymer Composites*, 29 (2008) 717-727.
- [51] Oliva-Aviles A.I., "Dynamics of carbon nanotube alignment by electric fields" *Nanotechnology*, 23 (2012) 465710.
- [52] Andrews R., "Multiwall carbon nanotubes: synthesis and application". *Accounts of Chemical Research*, 35 (2002) 1008-1017.
- [53] Bhattacharyya AR., "Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite". *Polymer*; 44 (2003) 2373-2377.
- [54] Jia ZJ., "Study on poly (methyl methacrylate)/carbon nanotube composites". *Materials Science and Engineering: a structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 271 (1999) 395-400.

- [55] Velasco-Santos C., "Improvement of thermal and mechanical properties of carbon nanotube composites through chemical functionalization". *Chemistry of Materials*, 15 (2003) 4470-4475.
- [56] Garg P., "Effect of dispersión conditions on the mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes based epoxy resin composites". *Journal of Polymer Research*, 18 (2011) 1397-1407.
- [57] Pande S., "Synthesis and characterization of multiwalled carbon nanotubes-polymethyl methacrylate composites prepared by in situ polymerization method". *Polymer Composites*, 30 (2009) 1312-1317.
- [58] Li XH., "Fabrication and characterization of well-dispersed single-walled carbon nanotube/polyaniline composites". *Carbon*, 41 (2003) 1670-1673.
- [59] Xia HS., "Preparation of polypropylene/carbon nanotube composite powder with a solid-state mechanochemical pulverization process". *Journal of Applied Polymer Science*, 93 (2004) 378-386.
- [60] Regev O., "Preparation of conductive nanotube-polymer composites using latex technology" *Advanced Materials*, 16 (2004) 248-252.
- [61] Vigolo B., "Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes". *Science*, 290 (2000) 1331-1334.
- [62] Park JG, "Electromagnetic interference shielding properties of carbon nanotube buckypaper composites". *Nanotechnology*, 20 (2009) 123-130.
- [63] Yang K., "Effects of carbon nanotube functionalization on the mechanical and thermal properties of epoxy composites". *Carbon*, 47 (2009) 1723-1737.
- [64] Cooper CA., "Detachment of nanotubes from a polymer matrix". *Applied Physics Letters*, 81 (2002) 3873-3875.
- [65] Ajayan PM., "Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite". *Science*, 265 (1994) 1212-1214.
- [66] Schadler LS., "Load transfer in carbon nanotube epoxy composites". *Applied Physics Letters*, 73 (1998) 3842-3844.
- [67] Bai J., "Evidence of the reinforcement role of chemical vapor deposition multi-walled carbon nanotubes in a polymer matrix". *Carbon*, 41 (2003) 1325-1328.

- [68] Ying Z., “Mechanical properties of surfactant-coating carbon nanofiber/epoxy composite”. *International Journal of Nanoscience*, 1 (2002) 425–430.
- [69] Qian D., “Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites”. *Applied Physics Letters*, 76 (2000) 2868–2870.
- [70] Choi ES., “Enhancement of thermal and electrical properties of carbon nanotube polymer composites by magnetic field processing”. *Journal of Applied Physics*, 94 (2003) 6034-6039.
- [71] M. Larijani, “Effect of aligned carbon nanotubes on electrical conductivity behaviour in polycarbonate matrix”. *Bull. Mater. Sci.*, 35 (3) (2012) 305–311.
- [72] Olena Yakovenko. “Electrical properties of composite materials with electric field-assisted alignment of nanocarbon fillers”. *Nanoscale Research Letters*, 12 (2017) 471-490.
- [73] Nitin Sankar, “Carbon nanotubes dispersed polymer nanocomposites: mechanical, electrical, thermal properties and surface morphology”. *Bulletins of Materials Science*, 39 (1) (2016) 47–55.
- [74] Huang H., “Aligned carbon nanotube composite films for thermal management”. *Advanced Materials*, 17 (2005) 1652–1656.
- [75] Deheer WA., “Aligned carbon nanotube films: production and optical and electronic-properties”. *Science*, 268 (1995) 845-847.
- [76] Fan SS., “Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties”. *Science*, 283 (1999) 512-514.
- [77] Li WZ., “Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes”. *Science*, 274 (1996) 1701-1703.
- [78] Jin L, “Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching”. *Applied Physics Letters*, 73 (1998) 1197-1199.
- [79] Smith BW., “Structural anisotropy of magnetically aligned single wall carbon nanotube films”. *Applied Physics Letters*, 77 (2000) 663-665.
- [80] Ko F., “Electrospinning of continuous carbon nanotube-filled nanofiber yarns”. *Advanced Materials*, 15(14) (2003) 1161-1165.
- [81] Yamamoto K., “Orientation and purification of carbon nanotubes using ac electrophoresis”. *Journal of Physics D*, 3 (1998) 34-36.

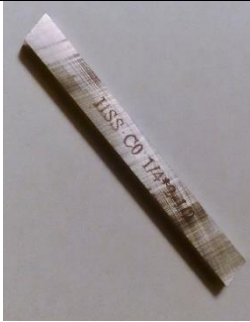
- [82] Pohl H. A., "Dielectrophoresis". (1978), Cambridge University Press.
- [83] H. Morgan., "AC electrokinetics: colloids and nanoparticles: Research Studies", *Press LTD*, Baldock. England, 2003.
- [84] R. Díaz, "Biological cell separation using dielectrophoresis in a microfluidic device". *University of California, Berkeley, Bio and Thermal Engineering Laboratory*, 1 (2001) 1-4
- [85] Barbaros Çetin, Dielectrophoresis in microfluidics technology, *Electrophoresis* 32 (2011) 2410–2427.
- [86] Pethig R., "Applications of dielectrophoresis in biotechnology". *Trends in Biotechnology*, 15(10) (1997) 426-432.
- [87] M. Hughes. "Strategies for dielectrophoretic separation in laboratory on a chip system". *Electrophoresis*, 23 (2002) 2569-2582.
- [88] Shuying Wu, "Multifunctional polymer nanocomposites reinforced by aligned carbon nanomaterials". *Polymers*, 10 (2018) 542-567.
- [89] Hashemi, "Electric field induced alignment of carbon nanotubes: methodology and outcomes", *IntechOpen*, 1 (2018) 73-78.
- [90] Schwarz M.-K., "Alternating electric field induced agglomeration of carbon black filled resins. *Polymer*, 43 (2002) 3079–3082.
- [91] Prasse T., "Electric anisotropy of carbon nanofibre/epoxy resin composites due to electric field induced alignment". *Composites Science and Technology*, 63 (2003) 1835–1841.
- [92] Monti M., "The alignment of single walled carbon nanotubes in an epoxy resin by applying a DC electric field". *Carbon*, 50 (2012) 2453–2464.
- [93] Martin C.A., "Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites". *Polymer*, 46 (2005) 877–886.
- [94] Chen X.Q., "Aligning single-wall carbon nanotubes with an alternating-current electric field". *Applied Physics Letters*, 78 (2001) 3714–3716.
- [95] Wei Sun, "Preparation of large scale electrical conductive composite film with aligned carbon nanotubes using AC electric field". *IPCBEE*, 2 (2011) 72-86.

- [96] Bin Wu, "Electro-casting aligned MWCNTs/polystyrene composite membranes for enhanced gas separation performance". *Journal of Membrane Science*, 462 (2014) 62–68.
- [97] Gao J., "Effect of electric field induced alignment and dispersion of functionalized carbon nanotubes on properties of natural rubber". *Results in Physics*, 8 (2018) 21-23.
- [98] Multi Walled Carbon Nanotubes, Cheap Tubes Inc., 3992 Rte 121 East STE 3, Cambridge port, VT 05141 USA. <https://www.cheaptubes.com>
- [99] Francis Avilés, "Influence of carbon nanotube on the piezoresistive behavior of multiwall carbon nanotube/polymer composites", *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 27 (2016) 1-4.
- [100] UDEL Polysulfone Technical Data Sheet. Solvay Advanced Polymers LLC, Alpharetta, Georgia, Atlanta, USA, <https://www.solvay.com>
- [101] Nayely Pineda Aguilar, Microscopia Electrónica de Barrido, Centro de Investigación en Materiales Avanzados (2018). <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>
- [102] Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, Universidad politécnica de Valencia, (2018). <http://www.upv.es/entidades/SME/info/859071normalc.html>
- [103] JSM-7600F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope, (2018). <https://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JSM-7600F.html>

## Apéndice A

Máquinas y herramientas utilizadas para la fabricación del dispositivo mecánico de orientación vertical de nanotubos de carbono.

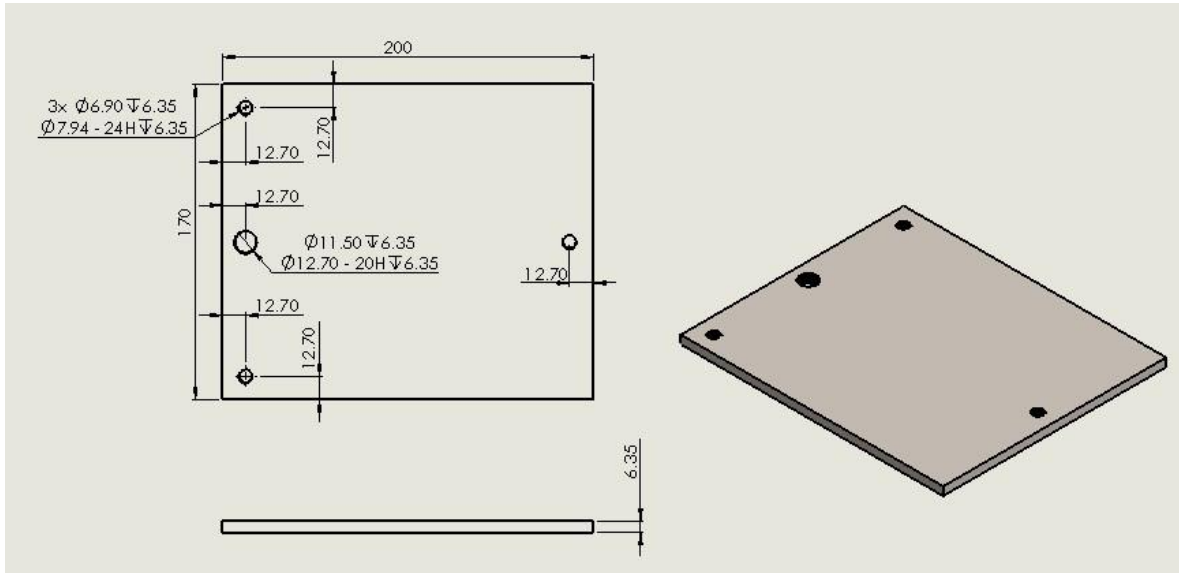
| Máquina o herramienta | Tipo o medida                                         | Imagen                                                                                |
|-----------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Torno                 | Paralelo      masca<br>Saturno      modelo<br>GH1440A |     |
| Fresadora             | Vertical marca Kenta<br>modelo ZX-45M                 |   |
| Segueta               | Segueta de mano                                       |  |
| Piedra esmeril        | De banco                                              |  |

|              |                                                 |                                                                                       |
|--------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Esmeriladora | Con disco de corte                              |    |
| Brocas       | Juego de brocas                                 |    |
| Buril        | Buril de acero rápido de 1/4"                   |   |
| Machuelos    | 1/8" – 40H, 1/4" - 20H, 5/16" – 24H, 1/2" – 20H |  |
| Maneral      | Maneral para machuelo                           |  |

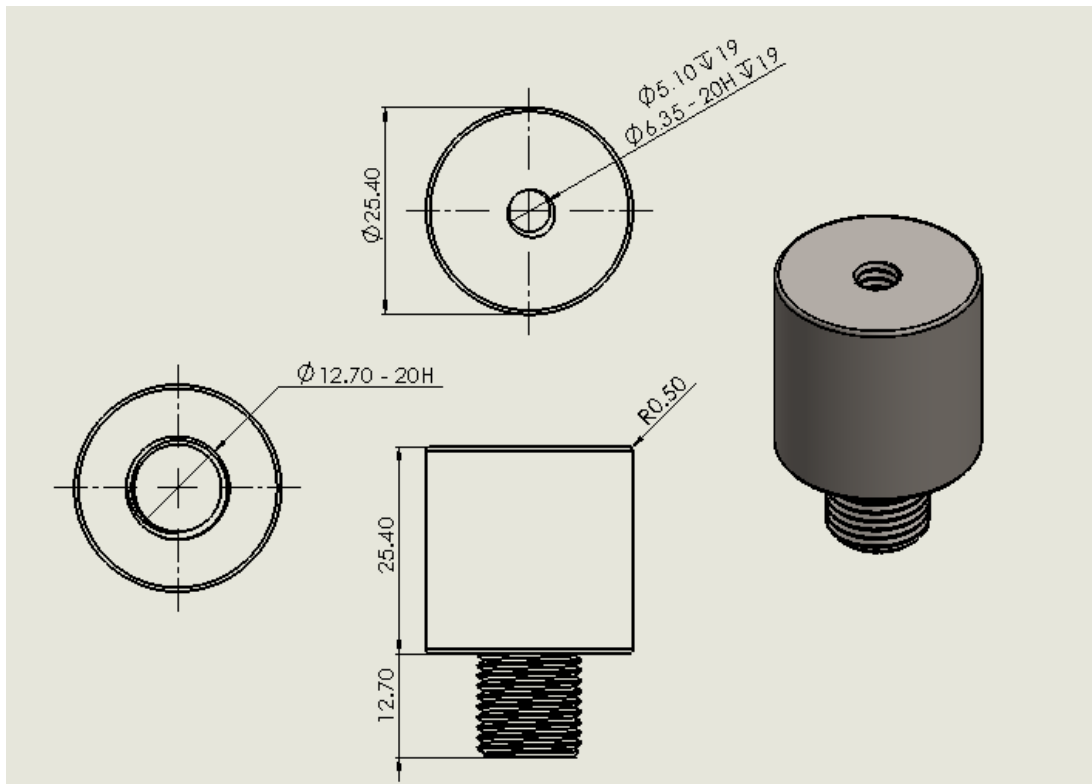
|                  |                                                            |                                                                                     |
|------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Fresa            | Fresa plana de 3/8"                                        |  |
| Disco para pulir | Disco de desbaste de lijas                                 |  |
| Moletedor        | Moletedor para torno de doble rueda con dientes inclinados |  |

## Apéndice B

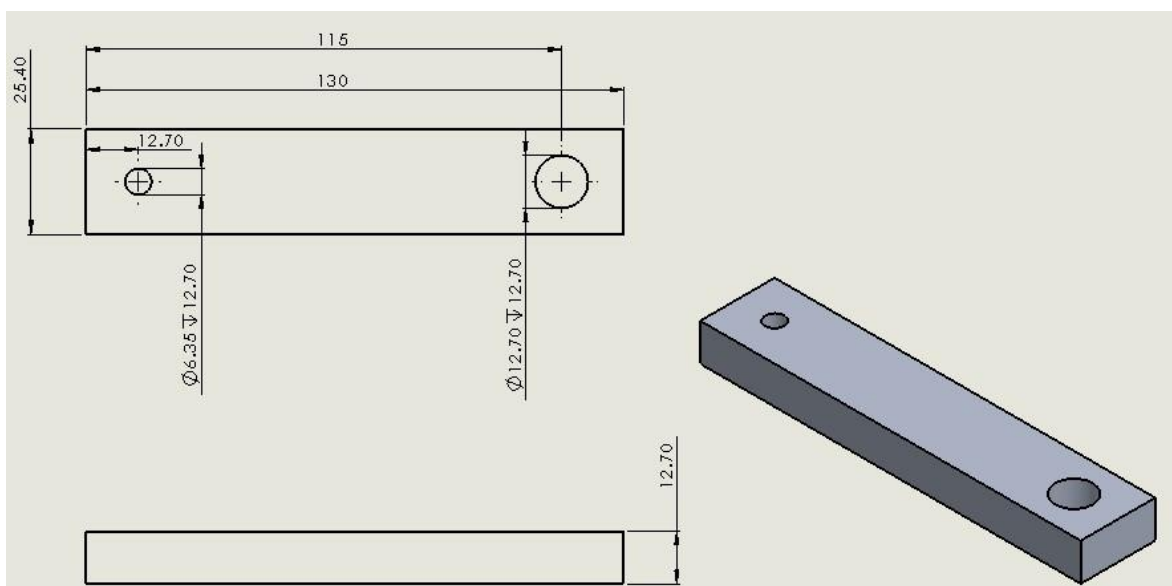
Planos de componentes del dispositivo.



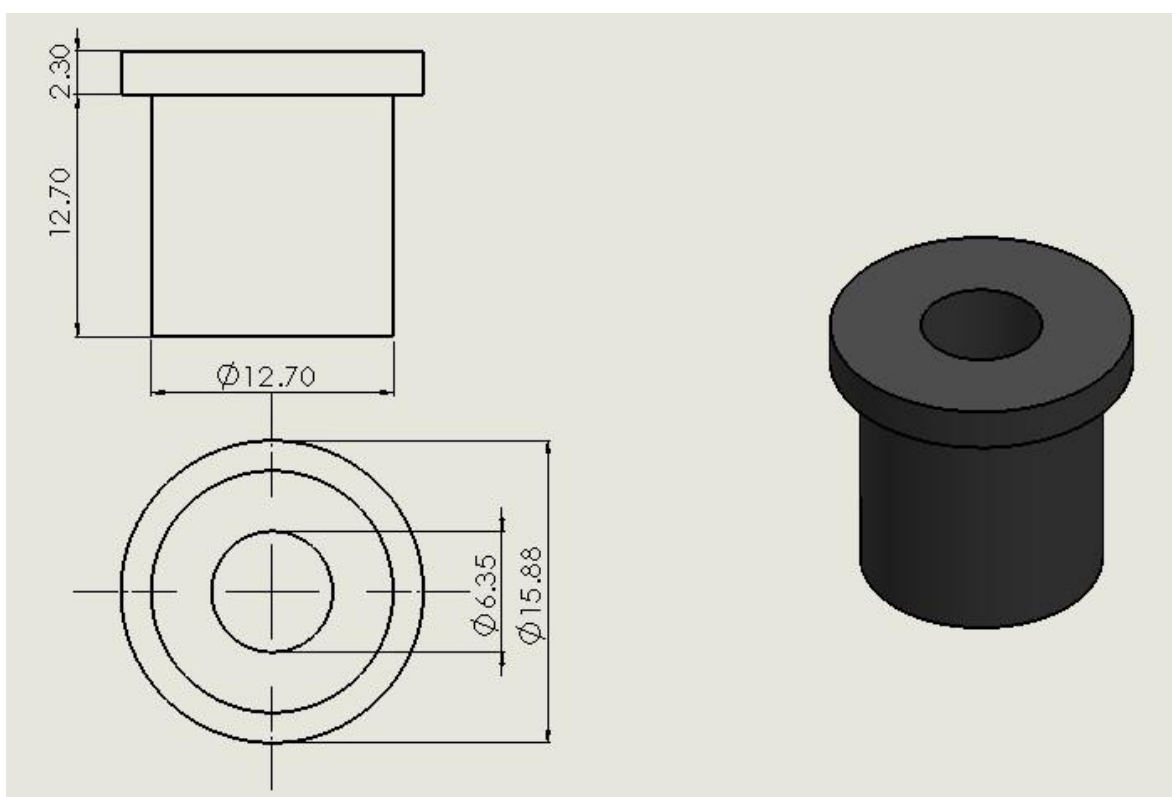
**Plano B1.** Placa base.



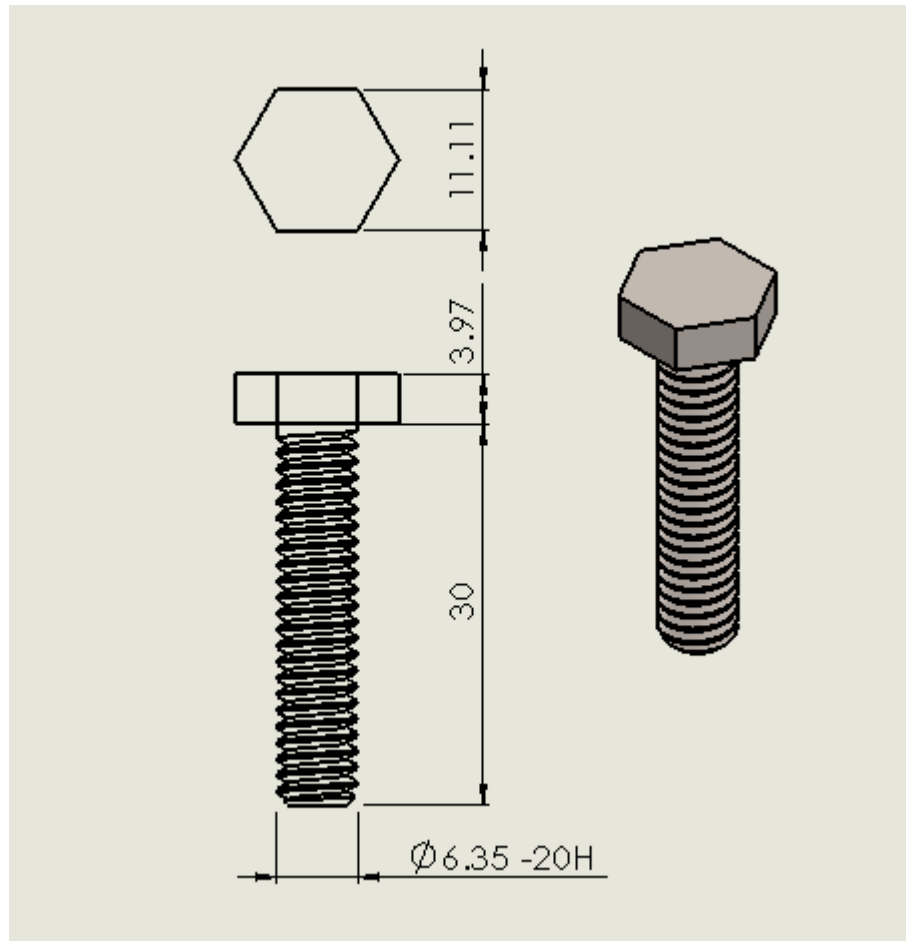
**Plano B2.** Soporte del brazo.



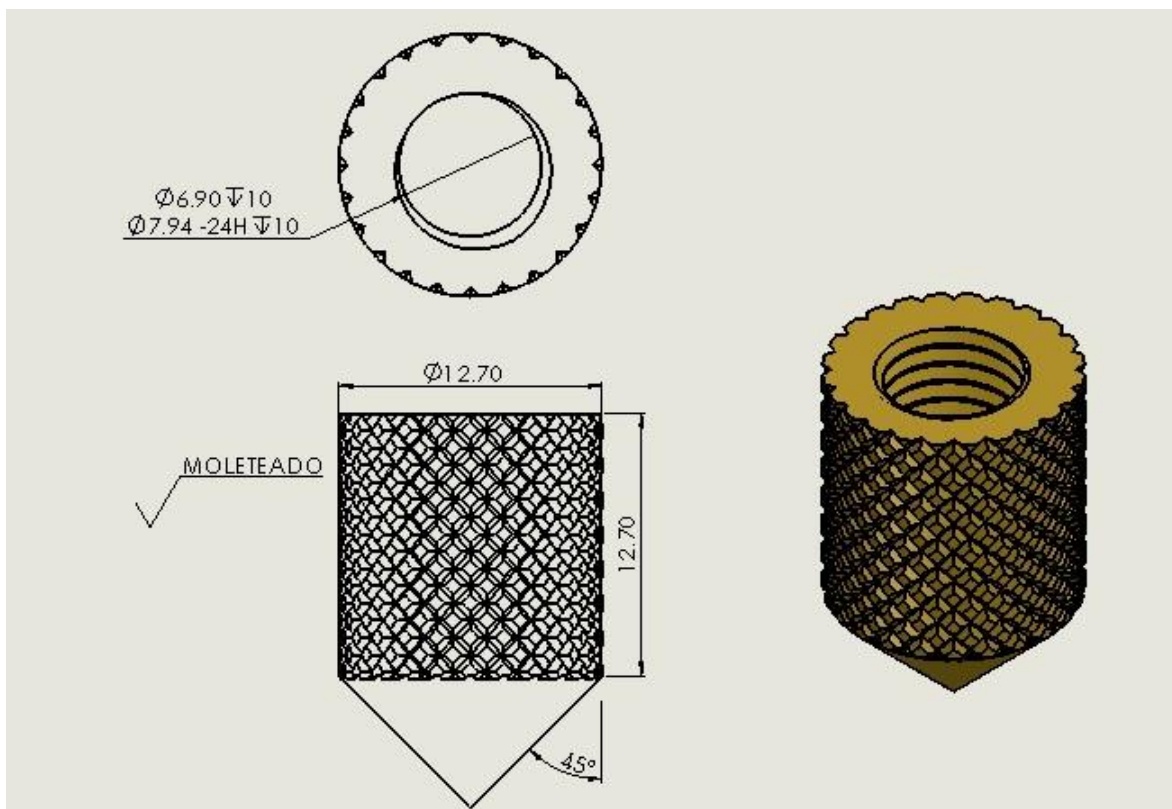
**Plano B3. Brazo**



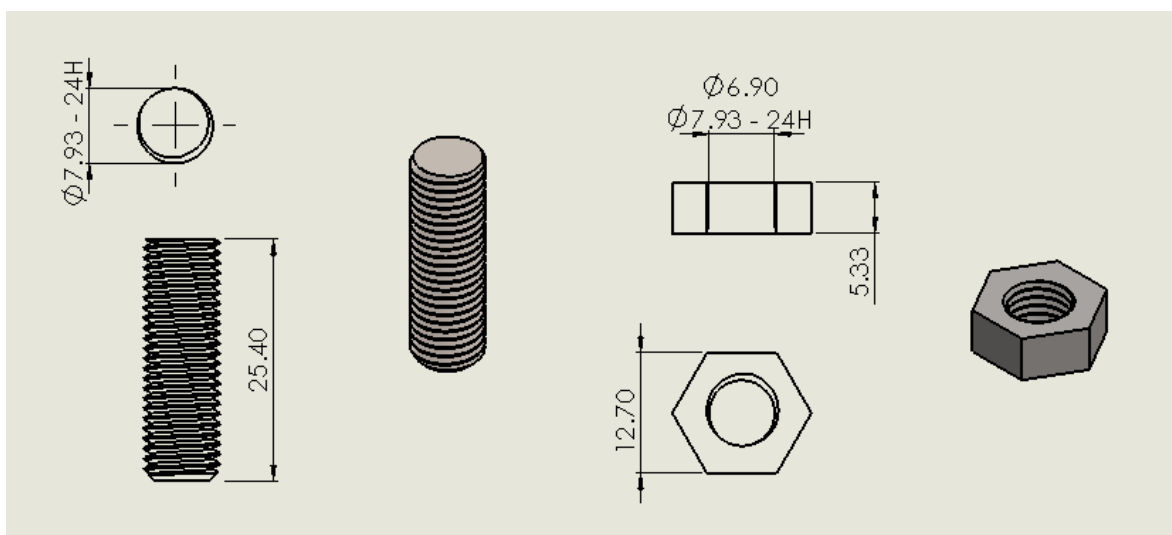
**Plano B4. Buje aislante.**



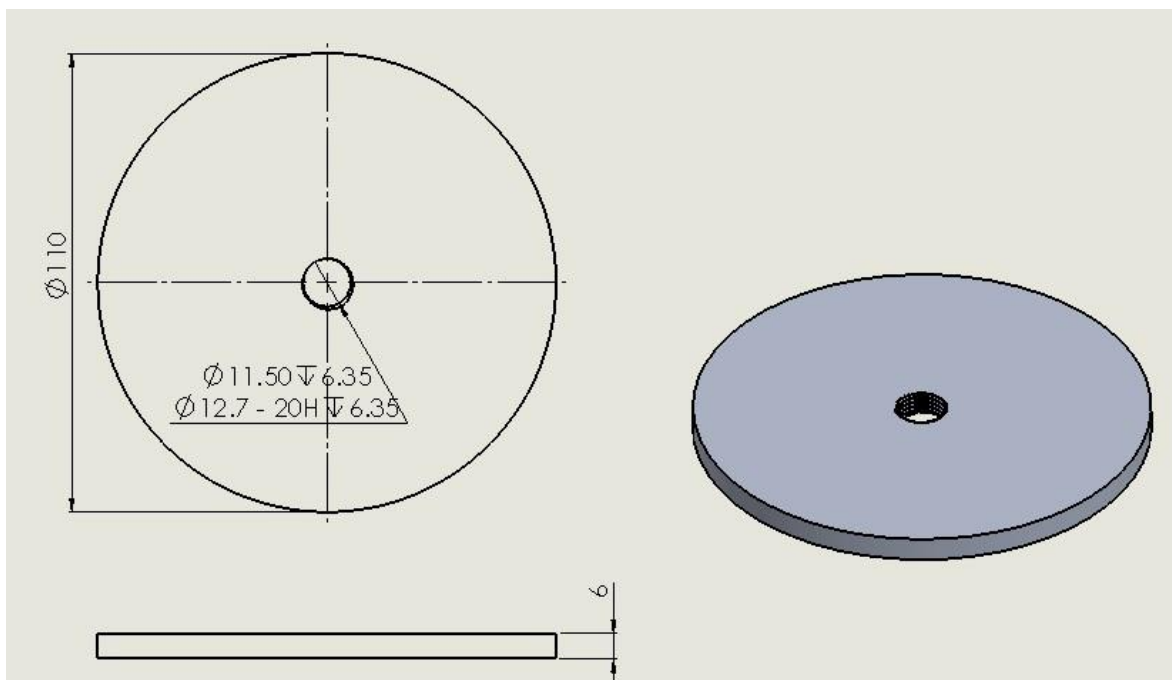
**Plano B5.** Tonillo de fijación del brazo.



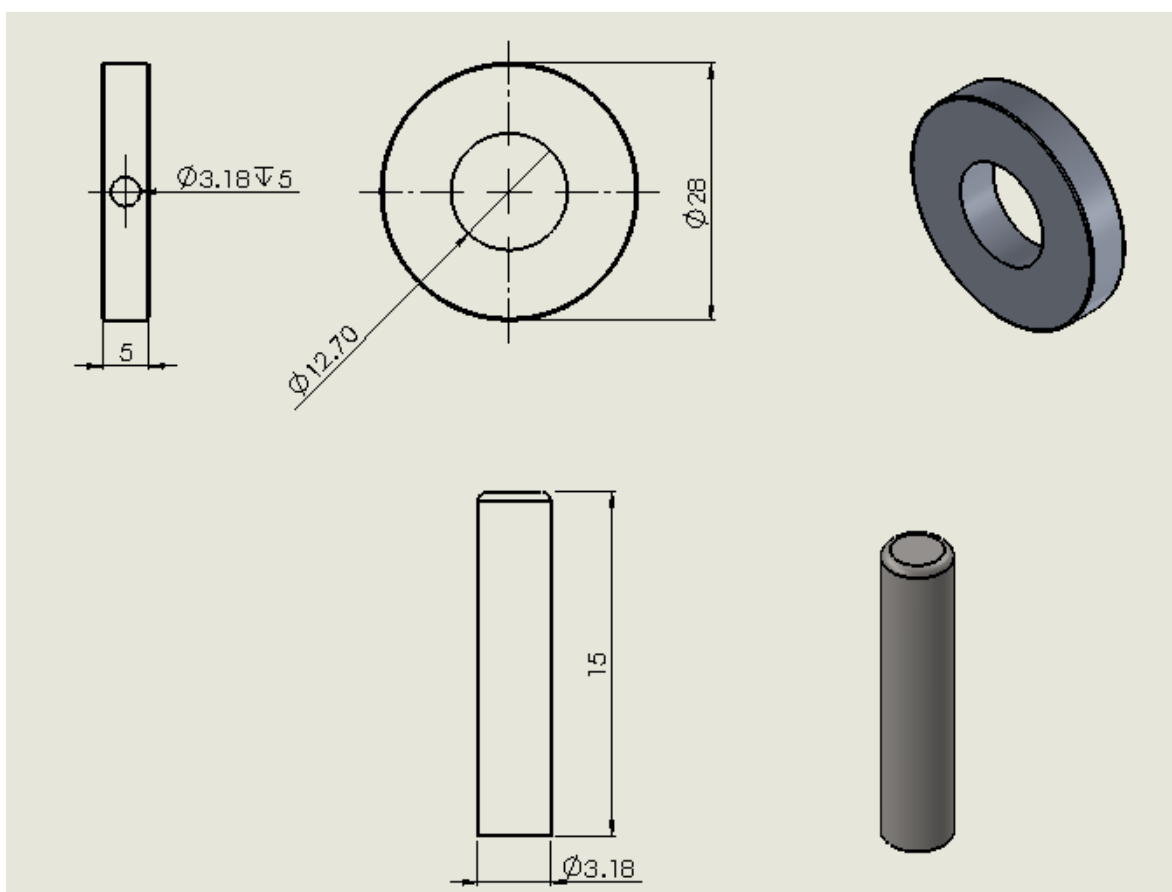
**Plano B6.** Pata niveladora.



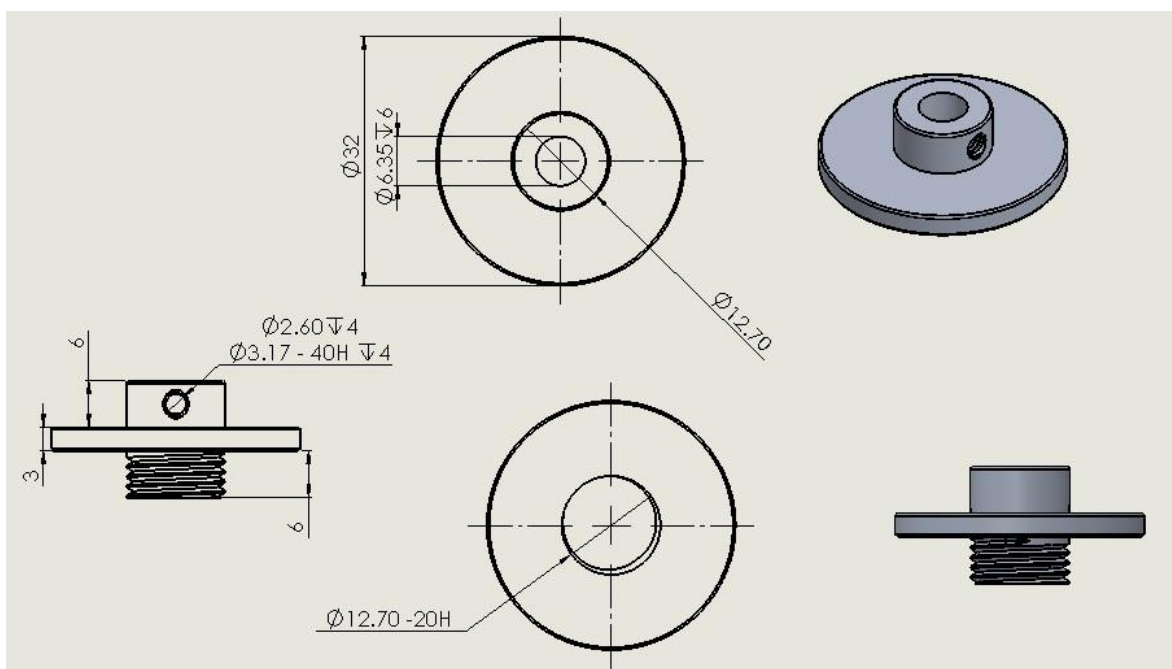
**Plano B7.** Tornillo y tuerca de pata niveladora.



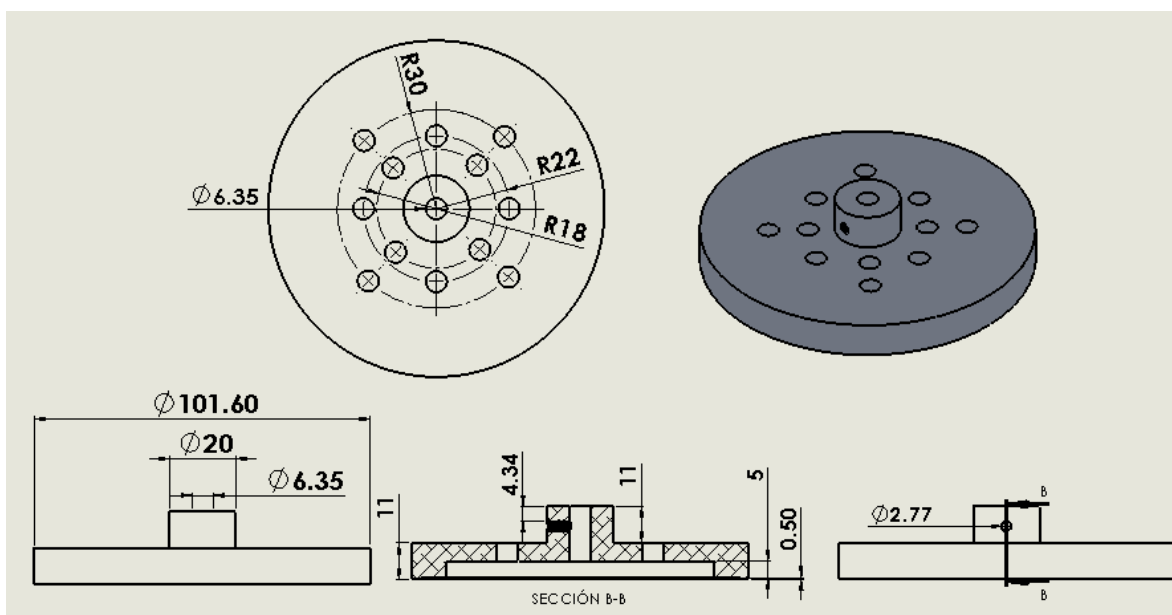
**Plano B8.** Disco solido (electrodo).



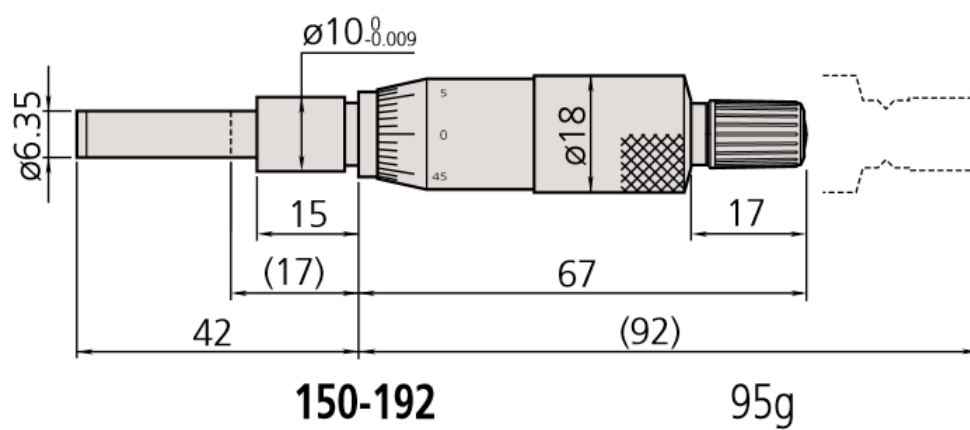
**Plano B9.** Collarín de conexión.



**Plano B10.** Cople de disco a micrómetro.



**Plano B11.** Disco con ventilación.



**Plano B12.** Cabeza de micrómetro.

## Apéndice C

### Imágenes SEM de alta resolución

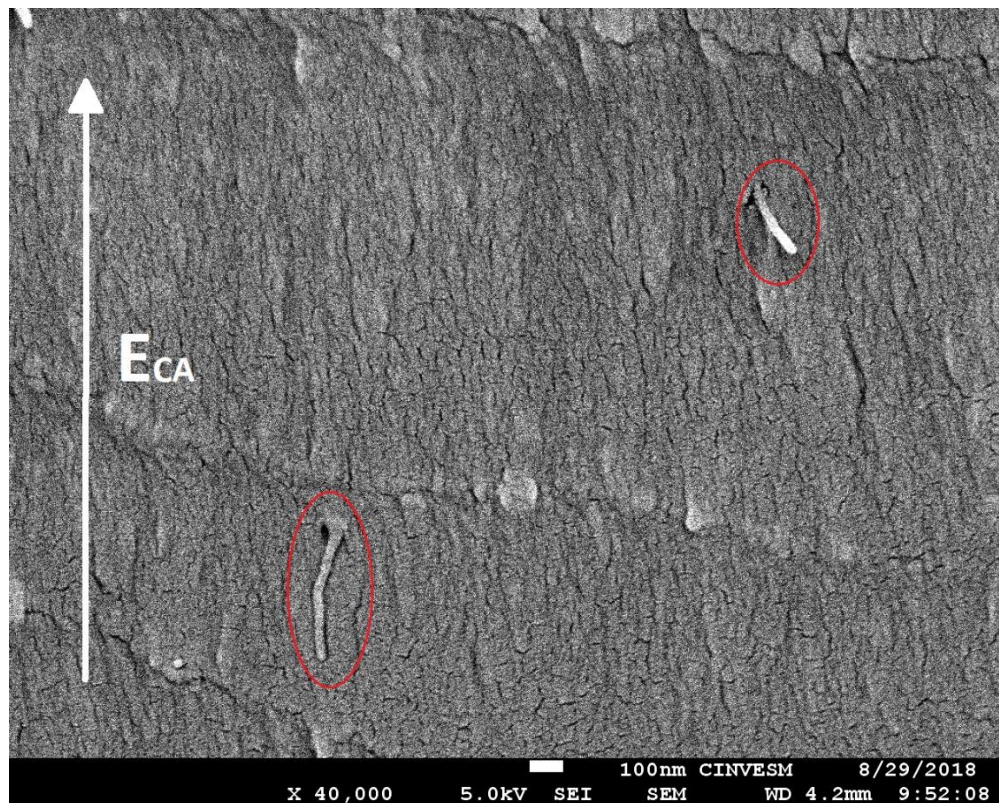


Fig. C1. Imagen SEM de NTC/PSF con aplicación de un campo eléctrico



Fig. C2. Imagen SEM de NTC/PSF con aplicación de un campo eléctrico

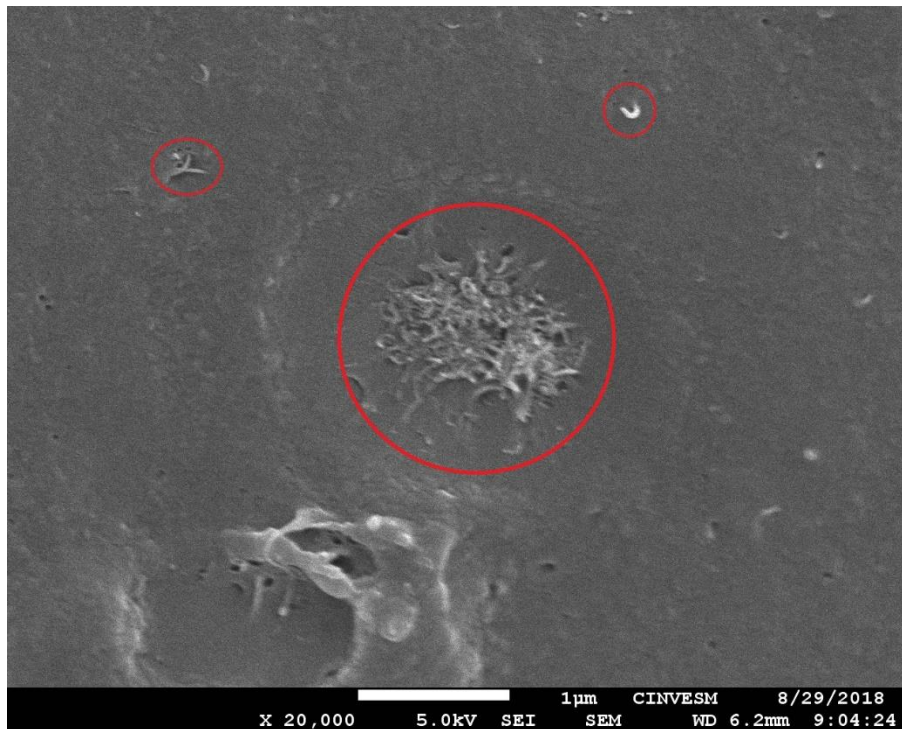


Fig. C3. Imagen SEM de NTC/PSF sin aplicación de un campo eléctrico

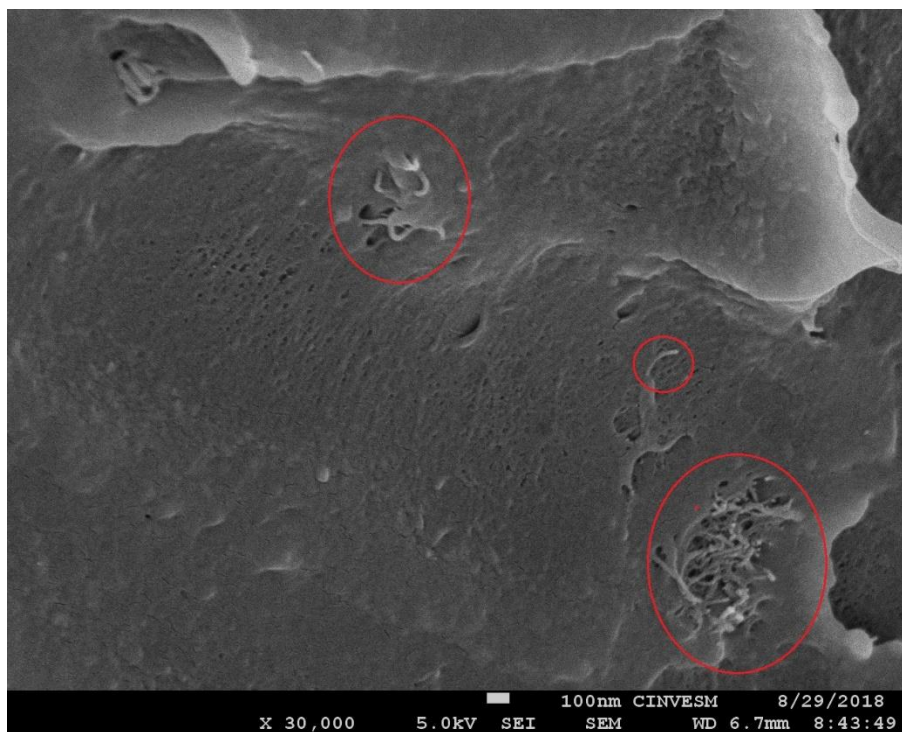


Fig. C4. Imagen SEM de NTC/PSF sin aplicación de un campo eléctrico