



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

**DESARROLLO DE UN POLÍMERO PIEZOELÉCTRICO PARA
GENERACIÓN DE ELECTRICIDAD EN NEUMÁTICOS**

TESIS PROFESIONAL PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

JOSÉ RAYMUNDO LEPPE NEREY

DIRECTORES DE TESIS:

DR. FERNANDO ZENAIDO SIERRA ESPINOSA

DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ

SINODALES:

DR. ARTURO MOLINA OCAMPO

DR. JOSÉ ALFREDO HERNÁNDEZ PÉREZ

DR. J. JESÚS ESCOBEDO ALATORRE

DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ

DR. FERNANDO ZENAIDO SIERRA ESPINOSA

CUERNAVACA, MOR.

DICIEMBRE 2020



Cuernavaca, Morelos, 08 de diciembre de 2020.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: "DESARROLLO DE UN POLÍMERO PIEZOELÉCTRICO PARA GENERACIÓN DE ELECTRICIDAD EN NEUMÁTICOS", que presenta el alumno **JOSÉ RAYMUNDO LEPPE NEREY**, para obtener el título de **DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es **APROBATORIO**.

Atentamente
Por una humanidad culta
Una universidad de excelencia

DR. J JESÚS ESCOBEDO ALATORRE
DR. ARTURO MOLINA OCAMPO
DR. JOSÉ ALFREDO HERNÁNDEZ PÉREZ
DRA. CARMEN HENEFF GARCÍA ESCOBAR
DR. FRANCISCO HERNÁNDEZ GUZMÁN
DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ
DR. FERNANDO ZENAIDO SIERRA ESPINOSA

Se adiciona efirma UAEM



Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

J JESUS ESCOBEDO ALATORRE | Fecha:2021-02-15 12:29:01 | Firmante
 yamPm9qLD48062hKPOlBp0tB7bLoLpOo5e21qKQAwv1Y+ZPHGSFUuKrrF2oqMksPJGUJZdvLQUVj83HuCv4dCZ/D99xsFB5Yn5hNQi5vOmNsc2eHB0eGX49nm+4ZddpqFk13uagayomn8nBz5B-AIAV7zc16J79s8dBgby8Rvz7Eh57PxaRIMEq5eTJUDWmCCCKByAJ9yX0vYwdV5065dK9yYmDh4Bw9ahDaT-ca/waKvht5g2PY+mJpMUMpUPeOAcUS8Bq3wzNkHtFahzW0IHm9hN58xEOCm5ssqpGenYwULQ01H99qN7C89NowVmds3W8jyg==

MARIA ELENA NICHÓ DIAZ | Fecha:2021-02-15 13:46:38 | Firmante
 JfC835IEIXpInEPEIXQHrNKW76oeBw6Qv5LzCQV5mwxX0n019YFgzGuC8k466BH07V7Uzrp8NFK+MMEIQZ+6zQPqGBOZeY4gDqmiY7ju3M6kswUJ+0zEqICZCzXmTtd1816sXZTU6zeEMLdKdN2lsZL178eE5FJ6GleCsg3pNATjCnHfRoJYRk3TargFyNwwMdSkwwUQaBg+/9050q036QlBmARmv+ZaXcGDalWUPip7efleHUTIGPocKvoD6t0bxbwAX0z6vQOX4p5XH5cPir+umHfyaAWJLzEQCXGzZs01Mr3VqwnUJKp29xXqgM06tow==

FERNANDO ZENAIDO SIERRA ESPINOSA | Fecha:2021-02-15 18:36:20 | Firmante
 Fm6YnpenB8eq0sSalG5DHB/GKpcZoBS2bwoCFxrDB49vZmMj7VPJjvzvXWlYjGKw8fIUEKdrwwgXESyI8d0IKovGr8xIPrCY211OQc3cHOEBLjnsomXxruUYl0jlrAK1w2mzbn+Gabl5at/SW0CRDC9TKeHMZ3FJsDpBFa+KA/XvUaMdrC58yHd1Nug[WpKc5GX+SSQ1KEzjABPG/HIZC7rF6QGKS3A5d2e2NquZ1VQeamfjYNUMG3btaBMMT06B6Kt9LwYOMqYzO1sqbtuP5yMeKmsbUIE57jmuCPgKu24RTT1wxLJtsK05LoWXmaw==

CARMEN HENEFF GARCIA ESCOBAR | Fecha:2021-02-15 19:45:59 | Firmante
 oYIdRyYukS9Gh0xNBc5nBMRkYAWlak563UINB.JhoAqLOn14C0C5bEM4bocsLUUsYQPAG424MeezDjg9ITxssB2T1Q8EJ80Zn5MHWJdIK56KqVcJw88yap1XTJRUUVe6ECXF140sr9u5Va2/bh6Fy+p8Pm+2e+sNSmkjhIzlpE8B34bGBZn0BVJQIYXTSXIEy9V8op7i3bnIH8PDU7rGTvrsPVeWaNvNLBjzBYMGaGzI9GaCCzyI8sePeKDCMgKIUZsTdxU9QrWcnYF3FioQOmJWhCvYg9jKsIABIMi/WbLkX8GH0gUPuXW0zqtXqRIGA==

JOSE ALFREDO HERNANDEZ PEREZ | Fecha:2021-02-22 10:20:25 | Firmante
 gHfCM+Y0t1wKdcrQK8zOzPn6JxPvN1emlcGvcCeX9zMQ49PIVQ8xDDXR8LvYfFMUGX4LR3yCAIR+FhkqJZBL55AmbKhAdTmDOQo5m7bRAMjccScrp+n4T41E1fthqPxpHhPqFmLMOJMQa5DSIBodMTEGniqvH0XAUXT45nIVCmpa99dazK/YO92DKFv21XLJJBah10xCTHag6752Gc9OIN6QFTupezxYRtyMqzBh/32DFom89c55mmWDVhE2vm84SWU6zWYmYucBJfzrz90wOP+ES4cNYFEpHBZ7aNUJnoYx+QyPUJGEYwU8/Ww68N9taQ==

ARTURO MOLINA OCAMPO | Fecha:2021-02-23 19:40:39 | Firmante
 Gnu8pG8B8CqAAd4y3YQFF70xYSPR655r15JvJk8vAMKFEsTrIXKQW4X01pwC3+Dk0Jc537N3hwohHgvB1L4JdKvYm3Re77UWnj+9E2dy6GNWyrXsiedhvnrtkAz1r1c2h3c2TgRakLAmE1RvupfkkRKEM409sXalazd0GZJFzutoWYPS2ed8KLxJ4Sepc2soAwj0L+htsTjLay165Haqz20TxxznZz8YjIX5dUevN+UY2K2dzmsJRIDKP7C6ndKfKBpMjywe13cDG5ALj9GPTAh80WwNjIdjPrXWq+ZPOVf6u6SL6W5BEx6Q==

FRANCISCO HERNÁNDEZ GUZMÁN | Fecha:2021-03-01 12:33:39 | Firmante
 ZBYBERS+ynhb9L8bKv21qFUYqJQfXQvheI+FD0YL0vWt8UsDb805ALzZ5mhlTObP16AvNeWENeRe5/USZ4Vqg3e6vN8pChcSCRbMlgadOCpb5fthOXZYMuN+20e3JHymxKYRN62skOgagudRL76TKyI52zeXxNEanQEN5yEaahKxodFuMFLaFu4429q4UQe2UOT9GwPbeCPeS8DIW1E1OIQoxyLv0yNBDQ7qXqf7UvQOwKorWdUo+LHPJBedkvaV6iqZjGqJasv2SIPeL2Og2WhepZQDITWTPS39D03470NbTq1bK2y8MxHWA==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



029MrJ

<https://efirma.uaem.mx/repudio/XKn7TJZxR94v7X8BvQ6pWYkHsLNR0Mj>



Una universidad de excelencia

RECTORIA
2017-2023

RESUMEN

El efecto piezoeléctrico (del griego antiguo "piezein": presionar) describe la propiedad de determinados sólidos para generar una carga eléctrica bajo tensión mecánica. Los materiales piezoeléctricos pueden convertir la tensión mecánica en electricidad, y la electricidad en vibraciones mecánicas. El polifluoruro de vinilideno (PVDF) es un claro ejemplo de estos materiales.

A nivel mundial, se está investigando cada vez más la realización de mezclas y compuestos que combinen las propiedades de interés de dos o más materiales poliméricos con el fin de obtener materiales con propiedades adecuadas para aplicaciones específicas. El interés por estos materiales se debe a su versatilidad y posibles aplicaciones técnicas. En el presente trabajo se llevaron a cabo varios experimentos.

El primero de estos experimentos se llevó a cabo con el objetivo de estudiar a detalle los compuestos poliméricos hechos a partir de polifluoruro de vinilideno (PVDF) y polimetilmetacrilato (PMMA) en diferentes concentraciones. Éste experimento hace uso de los polímeros PVDF y PMMA, que son de fácil manejo y solubles en diferentes solventes. Se hizo la mezcla de estos polímeros en 7 muestras con variaciones de 0 a 100% en masa. Los otros cuatro experimentos consisten en el estudio de la incorporación de Nanotubos de Carbón de Pared Múltiple (MWCNT) en la mezcla base, mediante el uso de diferentes técnicas de preparación/funcionalización. Se realizaron películas de los cinco experimentos para realizar diferentes estudios y así poder conocer a detalle sus propiedades y características.

El motivo de la investigación es conocer las propiedades combinadas del material piezoeléctrico (PVDF), con materiales con buenas propiedades mecánicas (PMMA y MWCNT) y económicas (PMMA) en diferentes proporciones para determinar la concentración más adecuada para proyectos de generación de energía con el movimiento de neumáticos.

Se formaron películas poliméricas por la técnica spin-coating y goteo. Se realizó la caracterización fisicoquímica de los materiales con diferentes técnicas: UV-Vis (espectroscopía ultravioleta visible), FTIR (Espectroscopía Infrarroja), FESEM (Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo), SEM/EDS (Microscopio Electrónico de Barrido

con Microanálisis de Rayos X), TGA (análisis termogravimétrico), XRD (Difracción de Rayo X), y respuesta eléctrica.

Por último, los materiales se probaron en el Equipo de Pruebas 3 (EP3) con su software ARDEP3 (Adquisición y Registro de Datos del Equipo de Pruebas 3), ambos desarrollados en el presente proyecto. Tomando en cuenta las características, datos técnicos y los resultados de estas pruebas se obtuvieron, entre otros factores, la conductividad de las muestras, el voltaje generado y su coeficiente piezoeléctrico.

En el experimento base (E0) se concluye que la mezcla de estos polímeros con diferentes características tiene como resultado notables mejoras por su bajo costo y su efectividad como medio para generar energía a través de la deformación. En base a estos resultados, las muestras con 50 y 70% de PVDF mostraron los mejores resultados y por tanto fueron elegidas para la realización del segundo y tercer experimento.

En el segundo experimento (E1) se agregan nanotubos de carbón de pared múltiple (MWCNT) y se consideró otra forma de preparación de muestras. El tercer experimento (E2) consiste en la utilización de los MWCNT, además de un aditivo, el diiodometano (DIM). En ambos podemos ver lecturas similares a E0 pero con algunos comportamientos opuestos entre ellos, así como la formación de fase β .

Los experimentos restantes consisten en la funcionalización de los MWCNT con otro polímero. Su preparación se divide en dos partes, en la primera se funcionalizan los MWCNT y en la segunda se lleva a cabo la mezcla con el PVDF. La funcionalización tiene el objetivo de lograr una mejor dispersión de los nanotubos en PVDF.

En el cuarto experimento (E3) la funcionalización se llevó a cabo con un tensoactivo no iónico, llamado polivinilpirrolidona (PVP). En el quinto y último experimento (E4) la funcionalización se realiza con PMMA. En estos se nota una mejor dispersión de los MWCNT y en algunos casos el incremento de la fase β en el PVDF.

ABSTRACT

The piezoelectric effect (from the ancient greek "piezein": press) describes the property of certain solids to generate an electrical charge under mechanical stress. Piezoelectric materials can convert mechanical stress into electricity, and electricity into mechanical vibrations. The polyvinylidene fluoride (PVDF) is a clear example of these materials.

Worldwide, there is increasing research into the realization of mixtures and compounds that combine the properties of interest of two or more polymeric materials in order to obtain materials with suitable properties for specific applications. Interest in these materials is due to their versatility and possible technical applications. In the present work, several experiments were carried out.

The first of these experiments was carried out with the objective of studying in detail the polymeric compounds made from polyvinylidene fluoride (PVDF) and polymethylmethacrylate (PMMA) in different concentrations. Based on the results of the first experiment. This experiment makes use of PVDF and PMMA polymers, which are easy to handle and soluble in different solvents. These polymers were mixed in 7 samples with variations from 0 to 100% by mass. The other four experiments consist of the study of the incorporation of Multiple Wall Carbon Nanotubes (MWCNT) in the base mixture, using of different preparation / functionalization techniques. Films of the five experiments were made to carry out different studies and thus be able to know in detail their properties and characteristics.

The reason for the research is to know the combined properties of the piezoelectric material (PVDF), with materials with good mechanical properties (PMMA and MWCNT) and economic (PMMA) in different proportions to determine the most appropriate concentration for power generation projects with the tire movement.

Polymeric films were formed by the spin-coating and dripping technique. The physicochemical characterization of the materials was carried out with different techniques: UV-Vis (ultraviolet visible spectroscopy), FTIR (Infrared Spectroscopy), FESEM (Field emission scanning electron microscope), SEM / EDS (Scanning Electron Microscope with Microanalysis of X-ray), TGA (thermogravimetric analysis), XRD (X-ray diffraction), and electrical response.

Finally, the materials were tested in Test Equipment 3 (EP3) with its ARDEP3 software (Data Acquisition and Recording of Test Equipment 3), both developed in this project. Considering the characteristics, technical data and the results of these tests, the conductivity of the samples, the generated voltage and its piezoelectric coefficient were obtained, among other factors.

In the base experiment (E0), it is concluded that the mixture of these polymers with different characteristics results in notable improvements due to their low cost and their effectiveness to generate energy through deformation. Based on these results, the samples with 50 and 70% PVDF showed the best results and were therefore chosen to carry out the second and third experiments.

In the second experiment (E1), multiple-walled carbon nanotubes (MWCNT) were added and another way of sample preparation was considered. The third experiment (E2) consists of the use of MWCNT, in addition to an additive, diiodomethane (DIM). In both we can see readings similar to E0 but with some opposite behaviors between them, as well as the formation of the β phase.

The remaining experiments consist of the functionalization of the MWCNTs with another polymer. Its preparation is divided into two parts, in the first, the MWCNTs are functionalized and in the second, the mixture with PVDF is carried out. The functionalization has the objective of achieving a better dispersion of the nanotubes in PVDF.

In the fourth experiment (E3) the functionalization was carried out with a non-ionic surfactant, called polyvinylpyrrolidone (PVP). In the fifth and last experiment (E4) the functionalization is carried out with PMMA. In these, a better dispersion of the MWCNT is noted and in some cases the increase of the β phase in the PVDF.

DEDICATORIA

A mi madre

Ana Lourdes Nerey Poisot, un millón de gracias y toda una vida de felicidad, a la única persona que ha estado y estará conmigo en las buenas en las malas.

A mi hermana

Ana Pamela Valdez Nerey, muchas gracias por el cariño, amor y el constante apoyo que me ha dado a lo largo de toda su vida. Mi sobrino y tú nunca estarán solos.

A mi profesor

Ing. Alejandro Martínez Reyes, por ayudarme a lograr eso que muchos no creían posible, ese primer objetivo que me ha permitido cumplir mis metas.

A mis asesores

Dra. María Elena Nicho y **Dr. Fernando Z. Sierra**, por su paciencia, tolerancia, confianza y todos los conocimientos que han compartido conmigo.

A mis especialistas

Dr. Mario Arturo Alonso Vanegas, el **INNN** y la **Dra. Ana Ruth Díaz Victoria**, sin su tratamiento e intervención, esta y muchas otras metas jamás hubieran sido posibles.

AGRADECIMIENTOS

A mis asesores, la Dra. María Elena Nicho Díaz (Lab. Síntesis y caracterización de Polímeros) y el Dr. Fernando Z. Sierra Espinosa (Ingeniería Mecánica) por los conocimientos que han compartido conmigo y el mundo.

A mis compañeros, Francisco Hernández Guzmán y Marcos Fuentes Pérez por su apoyo en la parte experimental relacionada con la síntesis y caracterización de los materiales poliméricos.

A la Dra. Maricruz Recendiz Gonzáles (Lab. de Morfología) y al Dr. René Guardián (Lab. Caracterización de Materiales), por su apoyo con los estudios FESEM y SEM-EDS aquí presentados.

Al Dr. Miguel Ángel Basurto Pensado (Lab. Sensores de Fibra Óptica), por compartir sus conocimientos en LabVIEW, sensores y actuadores, así como su supervisión en el diseño y elaboración del programa desarrollado (ARDEP3).

A Armando Francisco Cárdenas Ramírez (Taller de Electrónica), por su apoyo en lo referente a los circuitos en el equipo de pruebas desarrollado (EP3).

Al Ing. Francisco Javier García Albarrán (Taller Torno), por su supervisión en el maquinado de sujetador con torno y fresadora y el montaje de sus componentes.

A la Dra. Patricia Eugenia Altuzar Coello (IER) por su apoyo en la elaboración de los estudios XRD y TGA.

Al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) por permitirme desarrollar mi trabajo de tesis en sus instalaciones y a todo el personal, académica y administrativo, por permitirme el fortalecer mi desarrollo académico.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para fortalecer mi desarrollo profesional, con número (CVU/Becario): 632611/576252, que corresponde a la convocatoria titulada "CONVOCATORIA DE BECAS NACIONALES 2015 PRIMER PERIODO".

Agradezco también al proyecto de CONACYT Investigación Científica Básica 2017: Proy. No. 255512, por el apoyo financiero para el desarrollo de mi proyecto.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN.....	V
ABSTRACT	VII
DEDICATORIA.....	IX
AGRADECIMIENTOS	X
ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	XI
LISTA DE TABLAS	XIV
LISTA DE FIGURAS	XV
OBJETIVOS DE LA TESIS	XIX
OBJETIVO GENERAL	XIX
OBJETIVOS PARTICULARES.....	XIX
JUSTIFICACIÓN.....	XIX
GLOSARIO, ABREVIACIONES Y SIMBOLOGÍA	XXI
GLOSARIO	XXI
ABREVIACIONES.....	XXIII
SIMBOLOGÍA.....	XXVI
PRÓLOGO.....	28
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....	30
1.1 ANTECEDENTES	33
1.2 PREGUNTAS E HIPÓTESIS	35
1.2.1 Preguntas	35
1.2.2 Hipótesis	37
1.3 DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO DE TESIS	37
CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO	38
2.1 COMPOSITOS.....	38
2.2 POLÍMEROS	39
2.2.1 Polifluoruro de vinilideno (PVDF).....	39
2.2.2 Polimetilmetacrilato (PMMA).....	43
2.2.3 Polivinilpirrolidona (PVP).....	44
2.3 EL FENÓMENO PIEZOELÉCTRICO	44
2.3.1 Sensor piezoeléctrico	50
2.3.2 Fluoruro de polivinilideno	51
2.4 GENERACIÓN DE ENERGÍA.....	52
2.4.1 Captación de energía.....	53
2.4.2 Viabilidad de la captación de energía.....	55
2.5 NANOTUBOS DE CARBÓN.....	56
2.5.1 Propiedades.....	57
2.5.2 Estructuras.....	59
2.5.3 Tipos	60

2.5.4	Funcionalización	62
2.5.5	Compuestos CNT/polimero.....	65
2.5.6	Mezclas poliméricas de PVDF con Nanotubos de Carbón.....	68
2.5.7	Selección de CNT.....	70
2.6	APLICACIÓN DE MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS EN GENERACIÓN DE ENERGÍA PIEZOELÉCTRICA.....	71
2.6.1	Sistema neumático de generación de energía eléctrica.....	71
2.6.2	Generación eléctrica basada en la deformación cíclica de las llantas.....	73
2.6.3	Análisis de la deformación en los neumáticos para la generación de energía eléctrica en automóviles [38], [270]	76
2.6.4	Desarrollo de un composito polimérico a base de PMMA y PVDF como material piezoeléctrico para generación eléctrica en neumáticos [40]	78
2.6.5	Equipos de prueba anteriores.....	79
2.7	ADITIVO.....	82
2.7.1	Diyodometano (DIM).....	82
CAPÍTULO 3	MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	83
3.1	INTRODUCCIÓN	83
3.2	PROPIEDADES DE LOS MATERIALES UTILIZADOS	83
3.2.1	Polímeros.....	83
3.2.2	MWCNT.....	85
3.2.3	DIM (Aditivo)	85
3.2.4	Solventes	85
3.2.5	Piezoeléctricos comerciales	88
3.3	PREPARACIÓN DE MUESTRAS EN FORMA DE PELÍCULAS	89
3.3.1	Composición de las muestras	89
3.3.2	Obtención de muestras.....	91
3.3.3	Parámetros para obtención de películas.....	94
3.3.4	Solidificación de muestras.....	94
3.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	95
3.4.1	UV-Vis.....	95
3.4.2	FTIR.....	96
3.4.3	SEM Y FESEM	96
3.4.4	TGA.....	99
3.4.5	XRD.....	100
3.5	DESARROLLO DE EQUIPO DE PRUEBA PARA MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS.....	100
3.5.1	Diseño experimental de EP3.....	102
3.5.2	Accesorios utilizados.....	103
3.5.3	Diseño en SolidWorks	104
3.5.4	Montaje.....	105
3.5.5	Adquisición de señal	109
3.6	EQUIPO DE PRUEBAS DESARROLLADO.....	120
3.6.1	EP2.....	121
3.6.2	EP3.....	121
3.6.3	ARDEP3.....	123
3.6.4	Pruebas de laboratorio	124
3.6.5	Análisis de información	125
3.6.6	Medición de error	125

3.7	EXPERIMENTOS	126
3.7.1	<i>Experimentos base (EB)</i>	127
3.7.2	<i>E0: PVDF/PMMA-THF/NMP</i>	127
3.7.3	<i>E1: PVDF/PMMA/MWCNT-DMF</i>	129
3.7.4	<i>E2: PVDF/PMMA/MWCNT-DMF con DIM</i>	130
3.7.5	<i>E3: Mezcla PVDF/MWCNT:PVP, MWCNT funcionalizados con PVP</i>	132
3.7.6	<i>E4: Mezcla PVDF/MWCNT:PMMA, MWCNT funcionalizados con PMMA</i>	136
CAPÍTULO 4	DESCRIPCIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	139
4.1	CONSIDERACIONES GENERALES	139
4.2	EXPERIMENTOS BASE	139
4.2.1	<i>Solventes para polímeros</i>	139
4.2.2	<i>Solventes para dispersión de MWCNT (caracterización UV-Vis)</i>	142
4.2.3	<i>Pruebas iniciales PVDF/PMMA/MWCNT</i>	146
4.2.4	<i>Caracterización de materia prima</i>	151
4.3	EXPERIMENTOS PLANEADOS	163
4.3.1	<i>E0: PVDF/PMMA-THF/NMP y DMF</i>	163
4.3.2	<i>E1: PVDF/PMMA/MWCNT-DMF</i>	187
4.3.3	<i>E2: PVDF/PMMA/MWCNT-DMF con DIM</i>	198
4.3.4	<i>E3: Mezcla PVDF/MWCNT:PVP, MWCNT funcionalizados con PVP</i>	205
4.3.5	<i>E4: Mezcla PVDF/MWCNT:PMMA, MWCNT funcionalizados con PMMA</i>	219
CAPÍTULO 5	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	230
5.1	<i>E0: PVDF/PMMA-THF/NMP y DMF</i>	230
5.2	<i>E1: PVDF/PMMA/MWCNT-DMF</i>	231
5.3	<i>E2: PVDF/PMMA/MWCNT-DMF CON DIM</i>	232
5.4	<i>E3: MEZCLA PVDF/MWCNT:PVP, MWCNT FUNCIONALIZADOS CON PVP</i>	233
5.5	<i>E4: MEZCLA PVDF/MWCNT:PMMA, MWCNT FUNCIONALIZADOS CON PMMA</i>	234
5.6	RECOMENDACIONES.....	234
REFERENCIAS	235
APÉNDICES	281
APÉNDICE A: EQUIPO DE PRUEBAS 3.....		281
<i>A-1: Piezas de EP3 (Solid Works)</i>		281
<i>A-2: Documentación APDEP3</i>		284
APÉNDICE B: EDS.....		286
<i>B-1: E1</i>		286

LISTA DE TABLAS

TABLA 3-1 CARACTERÍSTICAS GENERALES PVDF SUMINISTRADO POR SIGMA-ALDRICH® [277]	84
TABLA 3-2 CARACTERÍSTICAS GENERALES PMMA SUMINISTRADO POR SIGMA-ALDRICH®. [278]	84
TABLA 3-3 CARACTERÍSTICAS GENERALES PMMA SUMINISTRADO POR SIGMA-ALDRICH®. [279]	84
TABLA 3-4 CARACTERÍSTICAS GENERALES MWCNT SUMINISTRADO POR SIGMA-ALDRICH®. [176]	85
TABLA 3-5 CARACTERÍSTICAS GENERALES DIM SUMINISTRADO POR SIGMA-ALDRICH®. [280]	85
TABLA 3-6 SOLVENTES PARA PVDF, PMMA, PVP Y CNT. [169], [281]–[289]	86
TABLA 3-7 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE SOLVENTES UTILIZADOS.	87
TABLA 3-8 PROPIEDADES DE LAS PELÍCULAS PIEZOELÉCTRICAS PVDF. [271]	88
TABLA 3-9 DIMENSIONES DE SENSOR LDT0-28K.	89
TABLA 3-10 PORCENTAJES DE POLÍMEROS EN COMPOSITOS O MUESTRAS DE E0. [34], [40]	90
TABLA 3-11 PORCENTAJES DE POLÍMEROS Y COMPONENTES EN COMPOSITOS O MUESTRAS PARA E1 Y E2.	91
TABLA 3-12 PORCENTAJES EN MWCNT ENVUELTOS (P1) Y POLÍMEROS Y COMPONENTES EN COMPOSITOS O MUESTRAS PARA E3 Y E4.	91
TABLA 3-13 CONTENIDOS DE VIALES EN MUESTRAS E0.	92
TABLA 3-14 CONTENIDOS DE VIALES EN MUESTRAS DE E1.	92
TABLA 3-15 CONTENIDOS DE VIALES EN MUESTRAS DE E2.	93
TABLA 3-16 CONTENIDOS DE VIALES EN MUESTRAS DE E3P1 (MWCNT ENVUELTOS CON PVP).	93
TABLA 3-17 CONTENIDOS DE VIALES EN MUESTRAS DE E3 (MEZCLADO CON PVDF).	93
TABLA 3-18 CONTENIDOS DE VIALES EN MUESTRAS DE E4P1 (MWCNT ENVUELTOS CON PMMA).	93
TABLA 3-19 CONTENIDOS DE VIALES EN MUESTRAS DE E4 (MEZCLADO CON PVDF).	93
TABLA 3-20 PUNTOS IMPORTANTES EN LA INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS.	125
TABLA 4-1 PRUEBAS PARA DISOLVER PVDF EN DMSO.	142
TABLA 4-2 DIFERENTES RPM PARA E1M50-2 P3.	147
TABLA 4-3 FRECUENCIAS DE ABSORCIÓN CARACTERÍSTICAS PARA PVDF OBSERVADOS EN FTIR.	157
TABLA 4-4 FRECUENCIAS DE ABSORCIÓN CARACTERÍSTICAS PARA PMMA OBSERVADOS EN FTIR.	157
TABLA 4-5 FRECUENCIAS DE ABSORCIÓN CARACTERÍSTICAS PARA PVP OBSERVADOS EN FTIR.	157
TABLA 4-6 FRECUENCIAS DE ABSORCIÓN CARACTERÍSTICAS DE MWCNT OBSERVADOS EN FTIR.	158
TABLA 4-7 FRECUENCIAS DE ABSORCIÓN CARACTERÍSTICAS PARA PVDF OBSERVADOS EN FTIR.	169
TABLA 4-8 FRECUENCIAS DE ABSORCIÓN CARACTERÍSTICAS PARA PMMA OBSERVADOS EN FTIR.	170
TABLA 4-9 ESPESORES PROMEDIO DE CADA MUESTRA.	173
TABLA 4-10 EDS DE E0. % ATÓMICO Y RAZÓN ATÓMICA.	174
TABLA 4-11 ANÁLISIS XRD DE PVDF Y PMMA.	178
TABLA 4-12 RESPUESTA ELÉCTRICA A LOS 8 SEGUNDOS DE MUESTRAS PVDF/PMMA A 5 Y 10 V.	179
TABLA 4-13 CONDICIONES EXPERIMENTALES.	180
TABLA 4-14 PROPIEDADES CALCULADAS DE M70 COMPARADA CON OTRAS PELÍCULAS. [58]	187
TABLA 4-15 EDS DE E1. % ATÓMICO Y RAZÓN ATÓMICA.	196

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2-1 UNIDAD REPETITIVA DE PVDF. [59]	40
FIGURA 2-2 DIAGRAMAS DE LA CONFORMACIÓN DE LA CADENA PARA LAS FASES CRISTALINAS A, B Y Γ DE PVDF. [78] ...	42
FIGURA 2-3 UNIDAD REPETITIVA DE PMMA. [59]	43
FIGURA 2-4 UNIDAD REPETITIVA DE PVP. [85].....	44
FIGURA 2-5 EFECTO PIEZOELECTRICO. EFECTO PIEZOELECTRICO DIRECTO E INVERSO. [88]	45
FIGURA 2-6 CONFIGURACIÓN VIGA VOLADIZA O CANTILEVERED BEAM. [99]	49
FIGURA 2-7 MODO DE TRABAJO: (A) MODO D33 (MODO TRANSVERSAL) (B) MODO D31 (MODO LONGITUDINAL). [96]	49
FIGURA 2-8 MODELOS MOLECULARES DE SWCNT EXHIBIENDO DIFERENTES QUIRALIDADES: (A) CONFIGURACIÓN DEL SILLÓN, (B) DISPOSICIÓN EN ZIG-ZAG Y (C) CONFORMACIÓN QUIRAL. [133].....	60
FIGURA 2-9 TIPOS DE CNT: SWCNT (A), DWCNT (B) Y MWCNT (C). [130]	61
FIGURA 2-10 SEM DE TIPOS DE CNT: MWCNT DE 5 HOJAS ϕ 6.7 NM (A), DWCNT ϕ 5.5 NM (B) Y MWCNT DE 7 HOJAS ϕ 2.2-6.5 NM (C). [132].....	61
FIGURA 2-11 ESTRUCTURA SIMILAR DE CNT. SWCNT Y MWCNT. [163].....	62
FIGURA 2-12 ESTRATEGIAS DE FUNCIONALIZACIÓN DE SWCNT. FUNCIONALIZACIÓN COVALENTE USANDO EL GRUPO DE DEFECTOS (A) Y LA PARED LATERAL DE SWNT (B); FUNCIONALIZACIÓN NO COVALENTE USANDO TENSO-ACTIVOS HEXAÉDRICOS NO COVALENTES (C), POLÍMEROS HEXAÉDRICOS NO COVALENTES (D) Y FUNCIONALIZACIÓN ENDOÉDRICA CON C_{60} (E). [170], [171]	63
FIGURA 2-13 MWCNT FUNCIONALIZADOS CON ÁCIDO CARBOXÍLICO (ALDRICH NO. 755125). [176]	64
FIGURA 2-14 DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO DE SOLUCIÓN.....	69
FIGURA 2-15 GENERACIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA A PARTIR DE LA ROTACIÓN DE UNA RUEDA.....	72
FIGURA 2-16 GRÁFICA DEL ESFUERZO NORMAL EN EL PLANO MEDIO DE LA VISTA LATERAL. [38].....	77
FIGURA 2-17 EP1. A) PROTOTIPO DE BANCO DE PRUEBAS PARA CARACTERIZAR MATERIALES PIEZOELECTRICOS. B) BANCO DE PRUEBAS SOMETIDO A FUERZA MAYOR. C) MATERIAL PIEZOELECTRICO SUJETADO A LA BASE DEL RECORRIDO DE LA LLANTA DEL BANCO DE PRUEBAS.	80
FIGURA 2-18 EP2. GRUPO DE TURBINAS Y MOTORES ELÉCTRICOS (A Y B), PRUEBA DE MUESTRA (C) Y CABLEADO A PLACA (D), VISUALIZACIÓN Y ANÁLISIS DE PROCESAMIENTO DE SEÑAL ANALÓGICA (E).....	81
FIGURA 2-19 ESTRUCTURA QUÍMICA DEL DIM.	82
FIGURA 3-1 PELÍCULA PIEZOTECH®. EN ROLLO (A) Y CORTADA (B).	88
FIGURA 3-2 SENSOR LDT0. REAL (A) Y MEDIDAS (B).....	89
FIGURA 3-3 DISEÑOS EXPERIMENTALES PARA EQUIPO DE PRUEBAS.	102
FIGURA 3-4 ELEVADOR DE VENTANA. VISTA FRONTAL (A), TRASERA (B) Y MOTOR (C).....	103
FIGURA 3-5 RODAMIENTO AFBMA 12.2.	103
FIGURA 3-6 PIEZAS DEL EQUIPO DE PRUEBAS. SOPORTE (A), RODAMIENTO DE CUERDA (B), CORREDERA DE RIEL 1 Y 2 (C Y D), RIEL (E), CORREDERA SOPORTE (F), SUJETADOR DE VALEROS (G), RODAMIENTO DE PRUEBA (H) Y RODAMIENTO AFBMA 12.2.	104
FIGURA 3-7 DISEÑO DE EP3 COMPLETO.....	105
FIGURA 3-8 AJUSTES PARA CORREDERA DE SOPORTE.	105
FIGURA 3-9 ELABORACIÓN DE SUJETADOR DE VALEROS.	106
FIGURA 3-10 BASE DE ACRÍLICO (A), SENSOR PARA INVERTUIR POLARIDAD (B) Y SENSOR FIJADO A BASE (C).	106
FIGURA 3-11 TIRAS DE PVC ESPUMADO (A) Y BASE DE MONTAJE (B).	107
FIGURA 3-12 COMPONENTES JUNTOS. VISTA FRONTAL (A), ANGULAR SUPERIOR (B) Y SUPERIOR (C).	107
FIGURA 3-13 VISTA 3D DE CIRCUITO EN PROTEUS 8.....	108
FIGURA 3-14 HOJA DE TRANSFERENCIA DE CIRCUITO PARA EQUIPO DE PRUEBAS.....	108
FIGURA 3-15 CAJA NEGRA. VISTA IZQUIERDA (A), FRONTAL (B), DERECHA (C), INTERNA (D) Y CARGADOR (E).....	109

FIGURA 3-16 EJEMPLO DE UN SISTEMA ARDUINO.....	111
FIGURA 3-17 PLACA ARDUINO UNO.....	111
FIGURA 3-18 PLACA ARDUINO CONECTADA A LAPTOP (A) Y CON SENSORES (B).....	112
FIGURA 3-19 ACS712. DISTRIBUCIÓN DE PINES (A) Y MONTAJE DEL CIRCUITO ARDUINO-SENSOR (B).....	113
FIGURA 3-20 SENSOR RADOX 870-342. ENVOLTORIO (A) Y SENSOR (B).....	113
FIGURA 3-21 CONEXIÓN DE PELÍCULAS PIEZOELÉCTRICAS. EN EP3 (A) Y ESQUEMA DE CONEXIÓN (B).....	114
FIGURA 3-22 SENSOR AD8495. NUEVO (A), EN EP3 (B) Y ESQUEMA DE CONEXIÓN (C).....	115
FIGURA 3-23 LECTURA DE ENTRADA. PANTALLA PRINCIPAL (A), ESQUEMA DE MONTAJE (B) Y ESQUEMA FUNCIONAL (C).	117
FIGURA 3-24 LECTURA DE VOLTAJE/FRECUENCIA. PANTALLA PRINCIPAL (A), ESQUEMA DE MONTAJE (B) Y ESQUEMA FUNCIONAL (C).....	118
FIGURA 3-25 LECTURA DE TEMPERATURA. PANTALLA PRINCIPAL (A), ESQUEMA DE MONTAJE (B) Y ESQUEMA FUNCIONAL (C).....	119
FIGURA 3-26 REGISTRO DE DATOS. PANTALLA PRINCIPAL (A) Y ESQUEMA FUNCIONAL (B).....	120
FIGURA 3-27 COMPONENTES DEL EP3; A) VISTA ISOMÉTRICA DEL APARATO E INDICACIÓN DE PARTES PRINCIPALES [58]; B) BRAZO DE CARGA CON MUESTRA DE PRUEBA; C) CONTROLADOR DEL MOTOR.....	122
FIGURA 3-28 CONEXIONES DE DISPOSITIVOS (PELÍCULA PIEZOELÉCTRICA Y SENSOR DE AD8495) CON PLACA ARDUINO DE EP3.....	122
FIGURA 3-29 CIRCUITO PARA PIEZOELÉCTRICO DE EP3.....	123
FIGURA 3-30 ARDEP3 v2.09A. PANTALLA PRINCIPAL Y DIAGRAMA DE BLOQUES.....	124
FIGURA 3-31 ARDEP3 v2.09B. PANTALLA PRINCIPAL Y DIAGRAMA DE BLOQUES.....	124
FIGURA 3-32 PELÍCULAS DE E1 CON FONDO CLARO.....	130
FIGURA 3-33 PELÍCULAS DE E2 CON FONDO CLARO.....	131
FIGURA 3-34 PREPARACIÓN DE E3P1.....	133
FIGURA 3-35 E3P1 ANTES (A) Y DESPUÉS (B) DE ROTO-VAPOR.....	134
FIGURA 3-36 PELÍCULAS DE GOTA DE E3. MA SE AGLOMERA Y MB SE MANTIENE DISPERSA.....	135
FIGURA 3-37 PELÍCULAS DE E3 CON FONDO CLARO.....	135
FIGURA 3-38 PELÍCULAS DE E3 CON FONDO OSCURO.....	136
FIGURA 3-39 PREPARACIÓN DE E4P1.....	137
FIGURA 3-40 PELÍCULAS DE E4 CON FONDO CLARO.....	138
FIGURA 3-41 PELÍCULAS DE E4 CON FONDO OSCURO.....	138
FIGURA 4-1 PVDF CON DMSO: 125 (A), 100 (B) Y 90 MG/ML (C).....	141
FIGURA 4-2 PVDF CON DMSO A 80 MG/ML (B).....	141
FIGURA 4-3 UV-VIS DE MWCNT CON ETANOL COMO SOLVENTE.....	144
FIGURA 4-4 UV-VIS DE MWCNT CON DMF COMO SOLVENTE.....	145
FIGURA 4-5 PRIMERAS PELÍCULAS DE LA PRUEBA 3.....	146
FIGURA 4-6 E1M50-2 P3-# CON DIFERENTES BASES.....	147
FIGURA 4-7 ABSORBANCIA DE MUESTRAS E0 (PVDF/PMMA).....	148
FIGURA 4-8 ABSORBANCIA DE E1M50-2 (PVDF/PMMA/MWCNT: 50/50/2).....	148
FIGURA 4-9 TAUC DE E1M50-2 P3-1 Y 3.....	149
FIGURA 4-10 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES Y PELÍCULAS PARA P4 Y P5.....	150
FIGURA 4-11 ABSORBANCIA DE P4 Y P5.....	150
FIGURA 4-12 TAUC DE P4 Y P5.....	151
FIGURA 4-13 UV-VIS DE COMPONENTES BASE: PVDF (CA), PMMA (CB) Y PVP (CC) Y MWCNT (CD).....	153
FIGURA 4-14 BAND GAP DE COMPONENTES. CA (PVDF), CB (PMMA), CC (PVP) Y CD (MWCNT).....	154
FIGURA 4-15 FTIR DE CA (PVDF), CB (PMMA) Y CC (PVP). RANGOS 650 A 4000 cm^{-1} (A) Y 650 A 2000 cm^{-1} (B).	156

FIGURA 4-16 ESPECTROS FTIR DE CD (MWCNT).....	158
FIGURA 4-17 MORFOLOGÍA DE PVDF (A), PMMA (B), PVP (C) [357] Y MWCNT (D).	159
FIGURA 4-18 TGA DE COMPONENTES BASE.	160
FIGURA 4-19 DERIVADA DE COMPONENTES.	161
FIGURA 4-20 XRD DE COMPONENTES PRINCIPALES: CA (PVDF), CB (PMMA), CC (PVP) Y CD (MWCNT).....	163
FIGURA 4-21 UV-VIS E0. [34]	164
FIGURA 4-22 BAND GAP DE E0.	165
FIGURA 4-23 EG VS %PMMA.	166
FIGURA 4-24 %PMMA VS GAP DE ENERGÍA (EG). [34]	167
FIGURA 4-25 FTIR DE E0.	169
FIGURA 4-26 % PMMA VS INTENSIDAD CORRESPONDINTE AL FTIR A 875 CM ⁻¹ . [34], [40]	170
FIGURA 4-27 GROSORES DE PELÍCULAS E0M#.	172
FIGURA 4-28 RAZÓN ATÓMICA F/O Y F/C.	174
FIGURA 4-29 TGA DE E0M#.	175
FIGURA 4-30 DERIVADA DE E0M#.	176
FIGURA 4-31 XRD E0M#.	177
FIGURA 4-32 RESPUESTA ELÉCTRICA DE E0M# A 5V.	179
FIGURA 4-33 RESPUESTA ELÉCTRICA DE E0M# A 10V.	179
FIGURA 4-34 SEÑAL DE VOLTAJE REGISTRADA DURANTE UNA PRUEBA CON E0M70 EN AREP3. CONSTANTE (A), SECCIÓN DE RIEL (B) Y RIEL COMPLETO (C).	182
FIGURA 4-35 VOLTAJES MÁXIMOS DE MUESTRAS EN ARDEP3.	183
FIGURA 4-36 VOLTAJES PROMEDIOS DE MUESTRAS EN ARDEP3.....	184
FIGURA 4-37 VOLTAJE MÁXIMO NORMALIZADO DE MUESTRAS EN ARDEP3. [58]	184
FIGURA 4-38 AJUSTE TEÓRICO A PARTIR DE RESULTADOS EXPERIMENTALES PARA LA MUESTRA M70. [58].....	185
FIGURA 4-39 DENSIDAD DE CARGA SUPERFICIAL; COMPARACIÓN DE PREDICCIONES NUMÉRICAS DE VARELA Y SIERRA [38] PARA RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA MUESTRA M70. [58]	186
FIGURA 4-40 ESPECTROS DE ABSORCIÓN (A) Y ABSORBANCIA/ESPESOR (B) DE E1M#.	188
FIGURA 4-41 ESPECTRO FTIR DE E1.	190
FIGURA 4-42 BANDAS I ₁₄₀₁ E I ₈₇₆ DE MUESTRAS E1.....	190
FIGURA 4-43 I ₈₇₆ /I ₁₄₀₁ DE MUESTRAS E2.	191
FIGURA 4-44 FESEM DE E1.	193
FIGURA 4-45 ESPESOR DE MUESTRAS DE E1.....	195
FIGURA 4-46 PARTÍCULAS CUASI-ESFÉRICAS DE E1M70-0.	195
FIGURA 4-47 RAZONES ATÓMICAS F/O Y F/C EN LOS COMPUESTOS DE E1.	196
FIGURA 4-48 XRD DE E1.	197
FIGURA 4-49 ESPECTROS DE ABSORBANCIA DE E2. EN LÍNEA (A) Y CAPAS SEPARADAS (B).	199
FIGURA 4-50 FTIR DE E2M50-#: 50/50/#.	200
FIGURA 4-51 FTIR DE E2M70-#: 70/30/#.	201
FIGURA 4-52 BANDAS I ₁₄₀₁ E I ₈₇₆ DE MUESTRAS E2.....	202
FIGURA 4-53 I ₈₇₆ /I ₁₄₀₁ DE MUESTRAS E2.	202
FIGURA 4-54 FESEM DE E2M#-#.	204
FIGURA 4-55 XRD DE E2.	205
FIGURA 4-56 UV-VIS E3P1 Y COMPONENTES.	206
FIGURA 4-57 ESPECTROS DE ABSORBANCIA DE E3.	207
FIGURA 4-58 FTIR DE E3P1Y SUS COMPONENTES.	208
FIGURA 4-59 FTIR DE E3. COMPLETO (A) Y SECCIONADO (B).	209
FIGURA 4-60 BANDAS I ₁₄₀₁ E I ₈₇₆ DE MUESTRAS E3.....	210

FIGURA 4-61 I_{876}/I_{1401} DE MUESTRAS E3.	211
<i>FIGURA 4-62 MWCNT LIMPIOS Y ENVUELTOS CON PVP.</i>	212
FIGURA 4-63 FESEM DE PVDF (E3CA) CON DIFERENTES AUMENTOS.	213
<i>FIGURA 4-64 FESEM DE E3M#-#.</i>	216
FIGURA 4-65 XRD DE PRIMERA PARTE DE E3 Y SUS COMPONENTES.	217
FIGURA 4-66 XRD DE E3.	218
FIGURA 4-67 UV-VIS E3P1 Y COMPONENTES.	219
FIGURA 4-68 ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE E4.	220
FIGURA 4-69 FTIR DE E4P1 Y SUS COMPONENTES.	221
FIGURA 4-70 FTIR DE E4. COMPLETO (A) Y SECCIONADO (B).	222
<i>FIGURA 4-71 MWCNT LIMPIOS Y ENVUELTOS CON PMMA.</i>	224
FIGURA 4-72 FESEM DE E4CA CON DIFERENTES AUMENTOS.	225
<i>FIGURA 4-73 FESEM DE E4M#-#.</i>	227
FIGURA 4-74 XRD DE PRIMERA PARTE DE E4 Y SUS COMPONENTES.	228
FIGURA 4-75 XRD DE E4.	229

OBJETIVOS DE LA TESIS

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar una metodología para producir materiales piezoeléctricos a base del polímero PVDF, para su aplicación en la generación eléctrica basada en la deformación cíclica de las llantas.

OBJETIVOS PARTICULARES

- I. Realizar la síntesis de compositos a base de PVDF, considerando el PMMA y los nanotubos de carbono.
- II. Caracterización fisicoquímica de los materiales simples y compositos.
- III. Implementar el prototipo experimental del material desarrollado.
- IV. Determinar la relación entre las propiedades de los materiales compositos y la generación de energía en la aplicación.
- V. Comparar el material desarrollado con materiales comerciales.
- VI. Presentar resultados experimentales de los materiales probados en un congreso internacional y artículo de revista con factor de impacto.

JUSTIFICACIÓN

Al igual que las plantas de los pies en los humanos son los que soportan al cuerpo, los neumáticos o llantas son los que sostienen al automóvil y otros medios de transporte, por lo cual sufren desgaste debido a su movimiento continuo.

La función primordial de las llantas es darle al vehículo un adecuado contacto por el terreno donde transita, ya sea por adherencia o por fricción. Por lo consecuente, es vital su correcta elección y análisis para un apropiado desempeño del vehículo.

La importancia y oportunidades que ofrecen los neumáticos deberían ser obvias, pero son normalmente ignoradas, solo algunos suelen enfocarse tan solo en la presión del aire y su desgaste.

Aprovechar el movimiento de éstas para la generación de energía sin sacrificar su eficiencia abre una gran oportunidad para la reducción del consumo de combustibles fósiles, así como una oportunidad de mercado que puede extenderse a nivel mundial.

Los materiales piezoeléctricos actuales, basados en polímeros, son caros por lo cual se plantea la posibilidad de desarrollar un material de bajo costo.

GLOSARIO, ABREVIACIONES Y SIMBOLOGÍA

GLOSARIO

Absorbancia: cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo traslúcido, una parte de esta luz es absorbida por el cuerpo, y el haz de luz restante atraviesa dicho cuerpo. A mayor cantidad de luz absorbida, mayor será la absorbancia del cuerpo, y menor cantidad de luz será transmitida por dicho cuerpo.

Bipolarón: estado ligado en el que dos partículas pueden interactuar entre sí.

Composito: cualquier material constituido por más de un componente.

Cuasipartícula: entidad que tiene un movimiento aproximado al de una partícula en el espacio libre.

Electrolito: es cualquier sustancia que contiene iones en su composición orbitando libres, los que le ayudan a comportarse como un conductor eléctrico.

Esferulitas: pequeños y redondeados cuerpos.

Miscibilidad: propiedad de algunos líquidos para mezclarse en cualquier proporción, formando una disolución. En principio, el término es también aplicado a otras fases (sólidos, gases).

Nanocompuesto: material compuesto o multifásico donde una de las fases tiene una, dos o tres dimensiones de menos de 100 nanómetros

Nanopartícula: partícula microscópica con por lo menos una dimensión menor que 100 nm.

Piezoelectricidad: fenómeno en el que, al someter al material a tensiones mecánicas, en su masa adquiere una polarización eléctrica y aparece una diferencia de potencial y cargas eléctricas en su superficie.

Polarón: cuasipartícula compuesta por un electrón y un campo de deformaciones asociado.

Polimerización: formación de cadenas largas o macromoléculas, de elevado peso molecular, a partir de la unión de moléculas pequeñas (metacrilato de metilo) que constituyen los monómeros.

Polímero: compuesto químico que posee una elevada masa molecular y que es obtenido a través de un proceso de polimerización.

Rasterización: proceso por el cual una imagen descrita en un formato gráfico vectorial se convierte en un conjunto de píxeles o puntos para ser desplegados en un medio de salida digital.

Solubilidad: capacidad de una sustancia, llamada soluto, para disolverse completamente en otra sustancia, referido como un solvente.

Solvente: sustancia en la que se diluye un soluto (un sólido, líquido o gas químicamente diferente), resultando en una solución; normalmente es el componente de una solución presente en mayor cantidad.

Termoconformado/Termoformado: proceso mediante el cual se da forma a una lámina plástica mediante calor y vacío, para ello se utiliza un molde o matriz de madera, resina o aluminio.

Transmitancia: cantidad de energía que atraviesa un cuerpo en determinada cantidad de tiempo.

Portaobjetos: lamina de vidrio rectangular de color transparente utilizada para almacenar muestras y objetos con el fin de observarlas bajo el microscopio.

ABREVIACIONES

A	Absorbancia	CNT	Nanotubos de carbón / Carbon Nanotubes
Å	Ångström. Unidad de medida equivalente a la diez mil millonésima parte del metro, 0.000,000,000,1 metros	DHM	Microscopio Holográfico Digital / Digital Holography Microscope
AB	Anchura de la banda de valencia	DIM	Diyodometano
ADI	Agua desionizada	DMF	N-N-Dimetilformamida
AE	Afinidad electrónica	DMPU	N,N'-dimetilpropileno urea
AES	Auger Electron Spectroscopy / Espectroscopía de electrón Auger	DMSO	Dimetilsulfóxido
AFM	Microscopio de Fuerza Atómica	DOT	Department of Transportation (USA)
ARDEP3	Adquisición y Registro de Datos del Equipo de Pruebas 3	DWCNT	Nanotubos de Carbón de pared Doble
Au	Oro	E#	Experimento #
BC	Banda de conducción	e ₁	Electrones retrodispersados
BHT	Butilhidroxitolueno	e ₂	Electrones secundarios
BSE	Backscattered Electrons / Electrones Retro Dispersados	EB	Experimentos base
BV	Banda de valencia	EDS o	Espectroscopia de Energía
c	Concentración de la especie absorbente (mol/l)	EDX	Dispersiva / Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
c/	Con	Eg	Energía del Gap
CA	Componente A: PVDF	EP	Equipo de Pruebas
CB	Componente B: PMMA	EP1	Equipo de Pruebas 1
CC	Componente C: MWCNT	EP2	Equipo de Pruebas 2
CC	Corriente Continua	EP3	Equipo de Pruebas 3
CC	Cristal de Cuarzo	ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis / Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico
CCD	Charge-Coupled Device / Dispositivo de Carga Acoplada	FE	Elemento Finito
CD	Componente D: PVP	Fig.	Figura
CD	Corriente directa	FESEM	Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo

FTIR	Espectrometría infrarroja por Transformadas de Fourier / Fourier Transform-Infrared Spectroscopy	NMP	Metilpirrolideno / N-metilpirrolidona / N-metil-2-pirrolidona
HD	Holografía Digital	NTC	Nanotubos de carbón
ICDD	Centro Internacional de Datos de Difracción / International Center for Diffraction Data	OD	Densidad óptica
ICP	Polímeros Intrínsecamente Conductores / Intrinsically Conducting Polymers	OM	Objetivo de Microscopio
ICSC	Tarjeta Internacional de Seguridad Química / International Chemical Safety Card	P1	1era parte de experimento, funcionalización de MWCNT
IEA	International Energy Agency	Pd	Paladio
IR	Infrarroja	PI	Potencial de ionización
L	Longitud del cuerpo que la luz atraviesa (cm)	PMMA	Polimetilmetacrilato
M#	Muestra con %% de PVDF	PS	Sensor piezoeléctrico
M#-#	Muestra con %% de PVDF y %% de MWCNT o MWCNT-f	PTFE	Teflón® o Politetrafluoroetileno / Polytetrafluoroethylene
MA-#	Muestra con %% de MWCNT	PVC	Policloruro de vinilo
MB-#	Muestra con %% de MWCNT-f	PVDF	Polifluoruro de vinilideno
MEAS	Measurement Specialties	Ec.	Ecuación
MEK	Metil etil cetona	PVP	Polivinilpirrolidona
MFM	Material multifuncional	RX	Rayos X
MMA	Metacrilato de metilo	s/	Sin
MO	Microscopio Óptico	SC	Spin Coating
MWCNT	Nanotubos de Carbón de Pared Múltiple	SEM o	Microscopia Electrónica de
MWCNT-f	MWCNT funcionalizados	MEB	Barrido / Scanning Electron Microscopy
nm	Nanómetro	SWCNT	Nanotubos de Carbón de pared Simple
		T	Transmitancia
		Tg	Temperatura de transición Vítrea
		TGA	Análisis Termogravimétrico
		THF	Tetrahidrofurano
		U.A.	Unidades de Absorbancia

UV-VIS	Espectroscopia Ultravioleta-Visible / Ultraviolet-visible spectroscopy	XRD	Difracción por Rayos-X / X-ray Diffraction
VC	Vidrio Corning	ϵ	Coefficiente de absorción molar (l/mol·cm)
Vcc	Voltaje en Corriente Continua		

SIMBOLOGÍA

%	Porcentaje	O	Símbolo químico de elemento Oxígeno
°C	Grados centígrados	R	Resistencia
μ	Micro ($\times 10^{-6}$)	S	Deformación relativa que experimenta el sólido
A	Amper	s	Coefficientes de elasticidad
A	Área deformada de la filmina piezoeléctrica	ß	Eszett
Å	Angstrom	T	Fuerza por unidad de superficie
Au	Símbolo químico del elemento Oro	T	Transmitancia o Porcentaje de transmisión
c	Centi ($\times 10^{-2}$)	V	Volt
C	Símbolo químico del elemento Carbón	v	Frecuencia de la onda
C	Carga eléctrica	W	Watt
c	Coefficientes de rigidez	A α	Alfa
c	Velocidad de la luz en el vacío	B β	Beta
d	Distancia entre los planos paralelos	Γ	Gamma
D	Vector de desplazamiento	Δ δ	Delta
d	Coefficiente piezoeléctrico	ε	Permitividad eléctrica
d*	Efecto piezoeléctrico inverso	E ε	Épsilon
d31	Modo de trabajo longitudinal	Z ζ	Dseta
d33	Modo de trabajo transversal	H η	Eta
E	Vector campo eléctrico	θ	Ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión
E	Energía del fotón	Θ θ	Zeta
F	Símbolo químico del elemento Flúor	I ι	Iota
F	Fuerza	K κ	Kappa
-f	Funcionalizado	λ	Longitud de onda
h	hora	Λ λ	Lambda
h	Constante de Planck	M μ	Mi
m	Metro	N ν	Ni
m	Mili ($\times 10^{-3}$)	Ξ ξ	Xi
n	Número entro	O o	Ómicron
n	Nano ($\times 10^{-9}$)		
Na	Símbolo químico del elemento Sodio		

Π π Pi
Ρ ρ Ro
σ Esfuerzo
Σ σ Sigma
Τ τ Tau
Υ υ Ípsilon

Φ φ Fi
Χ χ Ji
Ψ ψ Psi
Ω ω Omega

PRÓLOGO

Durante décadas, los materiales poliméricos han jugado un papel importante en casi todos los aspectos de nuestras vidas. De hecho, desde el nacimiento de la civilización, los seres humanos han utilizado polímeros naturales (celulosa, algodón, lana, seda, etc.), e incluso la vida misma puede mantenerse a través de una compleja bioquímica, e incluso la propia vida se sustenta asimismo en una compleja bioquímica que tiene su soporte fundamental en polímeros orgánicos tales como los ácidos nucleicos, las proteínas o los polisacáridos. Sin embargo, en el lenguaje hablado, generalmente identificamos polímeros con materiales de alto peso molecular de origen artificial y, por lo general, los usamos con calificadores plásticos inapropiados. [1], [2]

Aunque la síntesis de polímeros artificiales tuvo su origen en la segunda mitad del siglo XIX con el descubrimiento de la baquelita, no fue sino a partir de la II Guerra Mundial cuando la industria química comenzó a producir en grandes cantidades distintos tipos de polímeros, dentro de los cuales está un piezoeléctrico denominado polifluoruro de vinilideno (PVDF).[3]–[6] Sin embargo, no fue hasta la década de 1960 que los plásticos se volvieron algo común en la vida diaria, reemplazando a otros materiales tradicionales como el metal, la madera, el vidrio o las fibras textiles naturales en muchas aplicaciones. Hoy, su implantación es tan alta que es imposible imaginar nuestro estilo de vida actual sin ellos. [7]

En las últimas décadas, se han desarrollado muchos materiales poliméricos nuevos, cuyas propiedades y aplicaciones han mejorado enormemente a los antiguos. Dentro de lo cual vale la pena mencionar es una mezcla o aleación compatible de dos o más polímeros diferentes. Aunque las mezclas poliméricas no suelen formar, por lo general, materiales homogéneos a nivel molecular, en los sistemas en los que sí ocurre existe la posibilidad de estudiar la dependencia de las propiedades de las mezclas en función de diferentes variables, tales como la composición o las condiciones de tratamiento de estas, así como, en su caso, los fenómenos de segregación molecular y cristalización de las especies involucradas.

El objetivo de este trabajo de investigación es la profundización en el conocimiento de la estructura y las propiedades específicas de una de las mezclas compatibles más clásicas en la literatura científica, la formada por polifluoruro de vinilideno (PVDF) y polimetacrilato de

metilo (PMMA), y su comportamiento con la incorporación de Nanotubos de Carbón de Pared Múltiple (MWCNT). En el Capítulo 1 se da una introducción con conceptos base. En el Capítulo 2 se desarrollan los conceptos generales manejados en este trabajo, describiéndose asimismo los fundamentos de las mezclas de polímeros y el equipo de pruebas desarrollado. En el Capítulo 3 se detallan los materiales, los métodos de preparación de las mezclas de PVDF, PMMA, PVP y MWCNT, y se describen las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de estas. Después, en el Capítulo 4, se recogen los resultados experimentales y, finalmente, en el Capítulo 5 se realiza la discusión de estos.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

La electricidad ha cambiado la historia de la humanidad, haciendo que esta sea cada vez más flexible y se ha vuelto universal para los consumidores con necesidades energéticas cada vez mayores. La *International Energy Agency* (IEA) afirma que la demanda de electricidad aumentará casi en un 80% durante el periodo 2012 – 2040 [8]. La existencia humana y el desarrollo económico tienen como fundamento material a la energía [9]. No obstante, las soluciones a problemas relacionados con el medio ambiente, como el calentamiento global, la contaminación y el progresivo aumento de la población humana, demuestran el limitado potencial de los recursos para satisfacer las demandas energéticas [10], [11]. La clave de la supervivencia es la electricidad, por la cual dependen millones de habitantes [12].

Los seres humanos han utilizado y transformado la energía, pero este concepto es reciente y se puede encontrar en todas las ramas de la ciencia. De hecho, los seres humanos, los animales y los objetos tienen energía, de la cual se observan sus efectos al ser almacenada y, después, convertida de una energía a otra [13]–[15].

Debido al constante aumento de costos de los combustibles, además de la creciente contaminación a nivel mundial y el calentamiento global, es de suma importancia el desarrollar nuevas tecnologías que permitan aumentar la eficiencia de los vehículos. La tecnología de recolección de energía proporciona una nueva visión del problema, que puede convertir la energía mecánica de la rueda en energía eléctrica [16], [17].

Recientemente, se encuentra disponible un amplio y creciente cuerpo de literatura sobre recolección de energía por vibración y rotación para ruedas y neumáticos. En estudios previos se describen diferentes métodos, como los basados en piezoeléctricos [16], [18]–[25], los magnéticos [26]–[28] y los nanogeneradores [29]. [30]

Los neumáticos constituyen un factor importante en el uso de energía de los vehículos personales y de transporte de pasajeros y mercancía. El uso de neumáticos que permitan la generación de energía normalmente ignorada, además de las mejoras del uso eficiente de los mismos dentro de sus capacidades, podría reducir el consumo de combustible de modo significativo (entre un 3% y un 5% en las flotas existentes de vehículos para transporte de pasajeros). El resultado sería la reducción global de emisiones de gases de efecto invernadero

en más de 100 millones de toneladas métricas anuales. Estos beneficios se pueden alcanzar a un costo relativamente bajo mediante el diseño y venta de neumáticos generadores de electricidad, en los que además, se procurará alcanzar más eficiencia y que se pueden producir sin sacrificar la seguridad u otros atributos importantes del diseño.[31]

En los últimos tiempos ha aumentado el interés en los compuestos poliméricos para ser utilizados en una variedad de dispositivos [31], [32]. Se trabaja en el desarrollo de polímeros alternativos con propiedades mecánicas y piezoeléctricas mejoradas aplicadas para la generación de electricidad en automóviles [33]. Uno de los polímeros estudiados para este propósito es fluoruro de polivinilideno (PVDF) [34]–[36]. En mi tesis de maestría [33], con la finalidad de reducir el costo de película piezoeléctrica a base de PVDF, sin sacrificar la propiedad piezoeléctrica, lo mezclamos con poli(metilmetacrilato) (PMMA), obteniendo resultados alentadores para su aplicación en generación de electricidad en automóviles. Las propiedades y morfología de éstas mezclas dependerán, entre otras cosas, del disolvente o disolventes utilizados [33], [37]–[39]. Ambos polímeros tienen dos solventes comunes: tetrahidrofurano (THF) y Metilpirrolideno (NMP). PVDF es un buen material piezoeléctrico, lo combinamos con PMMA, pretendiendo mantener o mejorar sus propiedades, así como reducir costos.

Las diferentes combinaciones de materiales propuestos en este documento tienen una función, mejorar los resultados anteriores en el cosechado de energía, al convertir la energía mecánica giratoria del neumático en energía eléctrica. La energía cosechada se puede utilizar para alimentar sensores, almacenar una batería, etc.

La investigación inicial (proyecto de maestría) se centró en la preparación y caracterización de compuestos poliméricos basados en PVDF y PMMA. Los compuestos se prepararon variando la concentración de los polímeros, utilizando como disolvente una mezcla 50:50 de THF y NMP. Esto con el fin de determinar la influencia de la concentración de los polímeros sobre las propiedades de los compuestos con la finalidad de determinar la concentración adecuada en su aplicabilidad en neumáticos para la generación de electricidad. Sin embargo, solo se pudieron tener resultados preliminares de las muestras aplicadas al banco de ensayos para materiales piezoeléctricos (simula su uso en las llantas) debido a que

este dispositivo estaba en desarrollo y tenía poco tiempo que se podía trabajar con él (pruebas).

En el trabajo doctoral se continuó con la caracterización de los materiales desarrollados en la maestría, relacionados con la aplicación en los neumáticos. Cabe mencionar que se realizaron modificaciones al prototipo experimental de ensayos para materiales piezoeléctricos. Adicionalmente con la finalidad de mejorar los resultados obtenidos se propuso la implementación de otros componentes dentro de los composites: nanotubos de carbono (NTC o CNT por sus siglas en inglés).

Gracias a las extraordinarias propiedades mecánicas y térmicas de los NTC tienen muchas aplicaciones: electrónicas, sensores, instrumentación científica, fotónica, materiales, biotecnología y química, energía y mecánica.

Los NTC pueden ser la base para la formación de nuevos materiales. Y pueden hacerlo de dos formas: ya sea agrupados para formar haces o mezclados con otros materiales para formar compuestos (también se pueden llamar "nanocompuestos" porque al menos un material con un cierto tamaño nanométrico es parte de su composición).

Los compuestos que incorporan nanotubos de carbono en su composición tienen propiedades interesantes porque los nanotubos de carbono transfieren en cierta medida sus extraordinarias propiedades. Por tanto, se pueden desarrollar compuestos con las siguientes características: [39]

- Mecánicas: aunque se debe aplicar mucha fuerza para deformarlo, aún tiene alta dureza, tenacidad, resistencia mecánica, flexibilidad y elasticidad. También son muy ligeros. Los nuevos materiales compuestos que contienen nanotubos de carbono pueden presentar una o más de estas características y, por lo tanto, son adecuados para aplicaciones muy especiales, como la que se planea aquí.
- Eléctricas: los nanotubos metálicos son capaces de conducir la corriente eléctrica cientos de veces más eficazmente que los cables de cobre tradicionales. Al agregar una pequeña cantidad de nanotubos a otros materiales (como polímeros) para formar compuestos, cambiarán sus propiedades eléctricas, lo que dará lugar a diversas aplicaciones industriales. Es interesante señalar, además, que añadiendo

una cantidad insignificante de nanotubos se pueden mejorar las propiedades eléctricas del material en varios órdenes de magnitud sin aumentar apenas el peso del material.

- Químicas: Los nanotubos de carbono son polímeros de carbono puro, por lo que tienen una química rica en carbono. Permiten el acoplamiento de estructuras químicas en sus paredes y extremos, provocando así cambios en sus propiedades. Si la estructura química está acoplada a los dos extremos del nanotubo metálico, facilitará la transferencia de electrones entre ellos, lo cual abre un abanico de posibilidades para nuevas aplicaciones tecnológicas. El hecho de poder modificar de esta forma los nanotubos de carbono permite, entre otras cosas, hacerlos solubles en ciertos tipos de solventes, lo que los ayuda a dispersarse en la matriz para formar compuestos.

1.1 ANTECEDENTES

En el trabajo de investigación de la maestría, los compuestos de PVDF/PMMA se prepararon barriendo la concentración de polímeros de 100 a 0% en peso. Para disolver los polímeros, se utilizaron THF y NMP en una proporción de 50/50% en volumen, la concentración de la solución fue de 75 mg/ml para el SEM y 125 mg/ml para otros estudios. Todos los compuestos se realizaron a temperatura ambiente. Los productos se caracterizaron por UV-Vis, FTIR, SEM-EDS, DHM, OM, DHM, TGA y caracterización eléctrica y mecánica. [34], [40]

Se estudió el efecto de la concentración de polímeros sobre la morfología de películas delgadas para mezclas de PVDF/PMMA. Se observó que la morfología superficial depende de la concentración de polímeros en la mezcla. La mezcla física entre PVDF y PMMA fue corroborada por FTIR, microscopía óptica, TGA y estudios SEM.

En el primer Banco de Ensayo utilizado, o Equipo de Pruebas 1 (EP1), se procedió con las mediciones de voltaje para la prueba de señales eléctricas generadas por las muestras PVDF/PMMA y el sensor comercial en un conjunto de prueba diseñado por M. Vázquez Rodríguez, y col. [41] La hipótesis tomada en el diseño del EP1, consideró el tráfico continuo,

persiguiendo las respuestas de generación idénticas a las contenidas en los materiales asfálticos. El dispositivo estaba diseñado para excitar la filmina piezoeléctrica consecutivamente y con una frecuencia ajustable para observar el comportamiento de la tira de película.

Para averiguar el funcionamiento del EP1 y las películas PVDF/PMMA se sometieron y se compararon con una película piezoeléctrica existente. Este banco de pruebas proporciona una nueva herramienta robusta, automatizada y versátil, útil para reproducir el comportamiento de los materiales piezoeléctricos relacionados con aplicaciones de tráfico rodado.

En el uso del EP1 se notó que, la fuerza dependerá del módulo de elasticidad del material y de la fuerza que se aplique. La fuerza dependerá de la aceleración y de la masa de las aspas.

Es importante mencionar que los resultados fueron favorables, sin embargo, aún nos hacía falta obtener mejoras, tanto en las muestras como en el equipo de pruebas. Es debido a eso que en este proyecto de investigación se planea hacer pruebas con los CNT, y adicionalmente trabajar en mejoras en la obtención de muestras y películas, cambiando densidad, solventes y modo de preparación, así como su forma de solidificación. En lo referente al equipo de pruebas, se hicieron pruebas con otro diseño (EP2) y a la vez, se genera un tercer equipo (EP3) más sofisticado en *software* y *hardware*, capaz de hacer lectura cada 15 ms y capturar los datos para después analizarlos.

Se ha informado de que la mezcla de PVDF y NTC puede aumentar el contenido de fase β en PVDF [42]. Hasta el momento, el estudio de los materiales compuestos PVDF/CNT se centra principalmente en los siguientes tres aspectos:

1. la propiedad dieléctrica de los compuestos, la dispersión de CNT y dependencia de carga [43];
2. la mejora de la formación de β -fase de PVDF con la incorporación de CNT y las alteraciones de propiedades relacionadas [44], [45];
3. la conductividad eléctrica, su comportamiento de percolación y otras propiedades de los compuestos con la incorporación de CNT [45]–[50].

Aunque se han publicado numerosos estudios sobre composites de PVDF/CNT, los nuevos trabajos en este campo emergen de manera consistente y continua. Así mismo, ninguno de los trabajos reportados ha incursionado en la aplicación de generación de energía de los neumáticos.

1.2 PREGUNTAS E HIPÓTESIS

1.2.1 PREGUNTAS

1.2.1.1 ¿QUÉ UTILIDAD OFRECEN LOS NANOTUBOS DE CARBONO AL PROYECTO?

Los nanotubos de carbono poseen una serie de propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, electrónicas, magnéticas y ópticas. A continuación, se detallan algunas de las propiedades características de los nanotubos:

- Material muy ligero.
- Material con elevada área superficial.
- Material muy fuerte: Con un módulo de Young hasta 1 TPa, 100 veces más fuerte que acero.
- Material muy flexible (se dobla a grandes ángulos sin romperse) y con gran capacidad de almacenamiento de energía mecánica.
- Conductividad térmica hasta 3000 W/mK (mayor que la del diamante).
- Elevada estabilidad térmica.
- Conductividad eléctrica: Los nanotubos metálicos pueden llevar alta densidad de cargas eléctrica con elevada movilidad.
- Muy buena emisión de electrones bajo un campo eléctrico.
- Propiedades cuánticas (electrónicas, vibracionales, magnéticas etc.).

1.2.1.2 ¿CUÁL ES EL AVANCE EN EL DESARROLLO DE ESTE PRODUCTO?

El proceso de desarrollo de nuevos productos incluye varios pasos. El primero, Generación de Productos, está dado ya que se cuenta con la idea y el desarrollo del nuevo producto, que son los neumáticos generadores de electricidad.

En el siguiente paso, Filtrado de la Idea, ya se han eliminado los conceptos que no encajan y se cuenta con avances muy bien definidos para su desarrollo. También se marca con claridad un amplio mercado objetivo pues serían todas las personas que posean un automóvil, además de que los beneficios que el producto aporta son claros y de mucho interés. Por último, el producto es técnicamente viable para fabricarse.

Para el tercer paso, Desarrollo de Concepto y Prueba, ya se cuenta con detalles claros en lo referente a ingeniería y algunos detalles por afinar en lo referente a marketing. A pesar de estos importantes avances aún hay varios pasos por cubrir para llegar a la comercialización de este innovador producto.

1.2.1.3 ¿CUÁLES SON LOS BENEFICIOS QUE OFRECE ESTA INVESTIGACIÓN SOBRE LOS NEUMÁTICOS TRADICIONALES?

La obtención de neumáticos que permitan el aumento de la eficiencia del vehículo, a pesar de ser en una pequeña escala, abre la oportunidad al desarrollo y mejora constante de neumáticos capaces de aprovechar su movimiento para aumentar la eficiencia del vehículo en varios aspectos muy importantes y de relevancia en la actualidad, como son:

- La contaminación,
- El desperdicio de energías,
- El calentamiento global,
- Entre otros.

1.2.1.4 ¿DE QUÉ MANERA PUEDE CONSIDERARSE RELEVANTE ÉSTE INVESTIGACIÓN?

La obtención de neumáticos que permitan aumentar la eficiencia y el desempeño del automóvil, eléctrico o de combustibles fósiles, es una oportunidad muy importante en la actualidad, además de una forma significativa de reducir el impacto que tienen los mismos en el medio ambiente.

1.2.2 HIPÓTESIS

La incorporación de PMMA en PVDF beneficiará o mantendrá la cosecha de energía, lo que reducirá el costo de fabricación del piezoeléctrico. Así mismo, la incorporación de NTC en PVDF mejorará su propiedad piezoeléctrica a través de una mayor formación de fase β , lo cual beneficiará la cosecha de energía.

1.3 DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO DE TESIS

En el Capítulo 2 se da información a detalle de los antecedentes de la investigación, así como de los polímeros piezoeléctricos, los nanotubos de carbón, los solventes y el aditivo que fueron utilizados, así como del equipo de pruebas que fue desarrollado. En el Capítulo 3 se da a conocer a detalle información de los diferentes materiales. También se describen las medidas, características y técnicas de preparación de las muestras. Se dan conceptos básicos, especificaciones, los pasos y procedimientos sobre las diferentes técnicas experimentales. Se describe el desarrollo, las pruebas e interpretación de los resultados del equipo de pruebas desarrollada y, por último, se explica el experimento base (PVDF/PMMA) y los 4 experimentos con MWCNT seleccionados para desarrollar. Debido a que el PVDF está sujeto a calentamiento y estrés mecánico, es importante evaluar cómo se comporta en tales condiciones y estudiar cómo se ven afectadas sus características piezoeléctricas. En el Capítulo 4 se muestran y describen los resultados: los datos arrojados por nuestras muestras en los diferentes equipos de medición, incluyendo el equipo de pruebas elaborado. También se hacen comparaciones, se dan las conclusiones y recomendaciones. Al final, se muestran las referencias, bibliografía y apéndice.

CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO

Los estudios tecnológicos para disminuir las emisiones de industrias y vehículos, así como las normativas nacionales establecidas para limitar dichas emisiones [51], [52], no fueron suficientes. Esta situación ha provocado la necesidad de buscar recursos alternativos.

De esta manera, la generación de energía eléctrica a partir de otras fuentes, normalmente ignoradas, se abre puerta gracias a los avances tecnológicos disponibles en la actualidad. Gracias a éstos, poco a poco se han desarrollado diferentes opciones que nos ayudan a reducir la contaminación como autos híbridos, eléctricos, etc.

El uso de materiales piezoeléctricos y polímeros conductores para la generación de electricidad en las llantas, gracias al simple movimiento de estas abre una gran oportunidad para mejorar los medios de transporte, actuales y por venir, al aumentar su eficiencia sin la necesidad de hacer cambios invasivos dentro de éstos. [16], [19]–[21], [53]–[58]

Se analizarán a continuación diferentes aspectos necesarios para una correcta comprensión del proyecto.

2.1 COMPOSITOS

Hay varias definiciones para materiales compuestos. En un sentido amplio, un material compuesto se hace combinando dos o más materiales para proporcionar una combinación única de propiedades. Los materiales compuestos también pueden definirse como materiales hechos de dos o más componentes con diferentes composiciones, estructuras y propiedades que están separadas por una interfaz. Otra posible definición es que el término material compuesto se refiere a cualquier material sólido compuesto por más de un componente donde se encuentran en fases separadas.[59] La última definición es amplia e incluye una amplia variedad de materiales como plásticos reforzados con fibras, concreto ordinario, concreto reforzado con acero, polímeros reforzados con partículas, etc. Sin embargo, esta tesis se enfocará en compuestos de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

(NTC). Por lo tanto, cuando se utiliza el término "composito", "compuesto" o "material compuesto", la definición prevista es la siguiente: *los compuestos son materiales compuestos de una matriz sólida que rodea y retiene la fase de refuerzo.*

2.2 POLÍMEROS

Los polímeros son macromoléculas que se caracteriza por tener una unidad que se repite a lo largo de la molécula. Las pequeñas moléculas que se combinan entre sí mediante un proceso químico, llamado reacción de polimerización, para formar el polímero se denominan monómeros. La unión de todas estas pequeñas moléculas da lugar a una estructura de constitución repetitiva en el polímero y la unidad que se repite regularmente a lo largo de toda la molécula, se conoce con el nombre de unidad constitucional repetitiva (ucr) o unidad monomérica.

Lovinger [60] fue pionero en nuevos compuestos de polímeros que todavía están atrayendo el interés de varios investigadores. Kruusamäe y col. [61] han demostrado que los polímeros electroactivos en particular, tienen comportamientos inteligentes y diferentes aplicaciones importantes: recolección de energía, biomateriales, sensores, actuadores, etc. Una de sus aplicaciones médicas interesantes es su uso como músculo "artificial" que se comporta de manera similar al músculo real. El material se dilata cuando se expone a un campo eléctrico externo, pero se contrae cuando se elimina el campo eléctrico. Por lo tanto, la energía eléctrica crea una fuerza mecánica, lo que la convierte en un bio-transductor.[62]

2.2.1 POLIFLUORURO DE VINILIDENO (PVDF)

Decidimos usar poli (fluoruro de vinilideno) (PVDF) como el componente primario en nuestros experimentos. El PVDF consiste en monómeros repetitivos de la siguiente estructura: $-[CH_2 - CF_2] -$.

El Fluoruro de polivinilideno (PVDF) se ha estudiado ampliamente debido a sus excelentes propiedades dieléctricas, piezoeléctricas, piroeléctricas y ferroeléctricas.[63]

El poli(fluoruro de vinilideno) es un polímero perteneciente a la familia de los termoplásticos, de naturaleza semicristalina.[4] El grado de cristalinidad puede variar de 35 a 70% dependiendo del método de preparación y su historial termomecánico.[4] Este polímero se usa principalmente en aplicaciones de ingeniería, como válvulas para la industria química, aislamiento de cables eléctricos, sensores en la industria electrónica y acabados arquitectónicos.[4], [64] La Fig. 2-1 muestra la unidad repetitiva de PVDF.

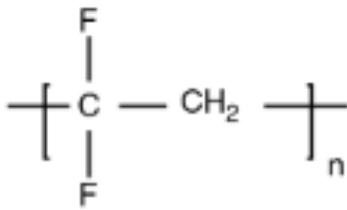


Figura 2-1 Unidad repetitiva de PVDF. [59]

La disposición simétrica espacial de los átomos de hidrógeno y flúor a lo largo de la cadena polimérica le da

al PVDF una cierta polaridad. Este hecho influye en sus propiedades, principalmente eléctricas y morfológicas. [4] El dipolo formado entre las cadenas por los grupos CH₂ y CF₂ hace que el polímero sea soluble en solventes polares como dimetilformamida, dimetilacetamida y ésteres. El efecto protector de los átomos de flúor adyacentes a el grupo CH₂ le da al polímero alta resistencia química y alta estabilidad térmica.[4]

Además, una de las características principales de PVDF es su piezoelectricidad, que se ha estudiado desde la década de 1970.[4] El efecto piezoeléctrico consiste en producir una polarización eléctrica en un material mediante deformación mecánica. La piezoelectricidad en PVDF surge debido a la alta polarización residual, que es mayor en las regiones cristalinas del polímero. Por lo tanto, aumentar el grado de cristalinidad es un aspecto importante a tener en cuenta para maximizar las propiedades piezoeléctricas de este polímero. [64]–[66]

El PVDF tiene excelentes propiedades mecánicas en comparación con otros termoplásticos, tiene una excelente resistencia mecánica y una vida útil mucho más larga. La resistencia mecánica del PVDF puede incrementarse considerablemente por la orientación de las cadenas de polímero. Algunos aditivos también se pueden usar para mejorar esta propiedad, como las fibras de carbono, los nanotubos de carbono y otros.[59–62]

La excelente resistencia química también es un sello distintivo de PVDF. El PVDF es inerte para la mayoría de los ácidos inorgánicos, bases débiles, halógenos, agentes oxidantes,

incluso a altas temperaturas, y para solventes alifáticos, aromáticos y clorados. Las bases fuertes, las aminas, los ácidos y las cetonas hacen que se hinchen, se ablanden y se disuelvan según las condiciones.[71]

Los nano-compositos de PVDF han recibido mucho atención debido a sus propiedades térmicas, ópticas, eléctricas, dieléctricas y mecánicas, ya que en comparación con otros materiales inteligentes, los polímeros electroactivos son relativamente más baratos, flexibles y más fáciles de preparar.[62]

El PVDF es un polímero con una resistencia química excepcional, estabilidad térmica y excelentes propiedades dieléctricas y piezoeléctricas, lo que justifica su uso generalizado en muchas industrias, por ejemplo, como materiales de membrana de ultrafiltración y microfiltración, en baterías de iones de litio y en el desarrollo de materiales compuestos electromecánicos orgánicos (orgánico/inorgánico). Sus cristales tienen cinco polimorfos diferentes (α (fase II), β (fase I), γ (fase III) δ y ϵ) dependiendo de la conformación de la cadena molecular y durante la preparación de la membrana PVDF, y/o fases generalmente se producen y presentan diferentes propiedades y rendimientos [72]–[74].

En la *Fig. 2-2* se muestra la conformación de la cadena para diferentes fases de PVDF, respectivamente las fases α , β y γ . La fase α es la que comúnmente se obtiene directamente de la fusión por cristalización. La conformación en zigzag planar todo trans de la fase β puede inducir un momento dipolar significativo. Además, se genera una gran polarización espontánea por momentos dipolares aditivos. El efecto piezoeléctrico de la fase γ es más débil que el PVDF de la fase β debido a que existía un enlace gauche en cada cuarta unidad de repetición [75]. Por lo tanto, la fase β del PVDF muestra las mejores propiedades piezo, ferro y piroeléctricas entre los cinco polimorfos de PVDF en general [76]. Los parámetros de red de un PVDF de fase β ortorrómbico se pueden expresar como $a = 8.47 \text{ \AA}$, $b = 4.90 \text{ \AA}$ y $c = 2.56 \text{ \AA}$ [77]. Se utilizan tres métodos de caracterización, a saber, la difracción de rayos X (XRD), la espectroscopía infrarroja por transformación de Fourier (FTIR), la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para estudiar la formación y contribución de diferentes fases cristalinas de PVDF.[78]

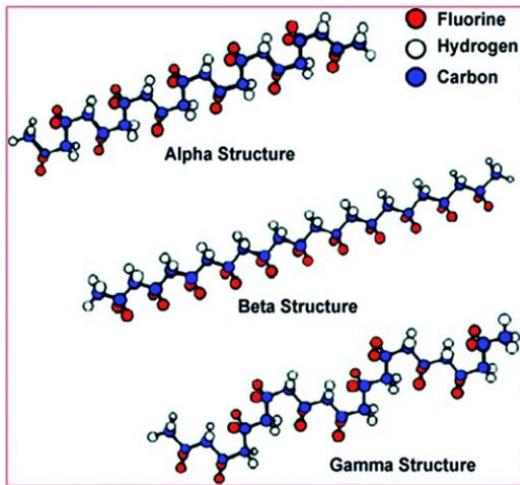


Figura 2-2 Diagramas de la conformación de la cadena para las fases cristalinas α , β y γ de PVDF. [78]

Lund y col. [79] informaron que la incorporación de solo el 0.2% en peso de CNT puede facilitar la cristalización en fase β de las fibras de PVDF. Guo y col. [80] también mostraron que con el 0.01% en peso de CNT se puede aumentar la cristalinidad total y la fracción de fase β en las fibras de PVDF. La cristalinidad total de las fibras de PVDF puro es de alrededor del 44,7%. Cuando el 0,01% en peso de CNT se incorpora a las fibras de PVDF, la cristalinidad total aumenta al 48,6%.

Durante la composición por fusión, las cadenas de PVDF son muy móviles, y una pequeña fracción puede envolverse sobre CNT individuales y, por lo tanto, formar una capa polimérica delgada. Debido a la fuerte interacción de los grupos de flúor con los electrones π deslocalizados en las CNT, las cadenas de polímeros tienden a atascarse en la superficie de la CNT y pueden cristalizarse directamente en la fase β termodinámicamente inestable. En este punto, los CNT funcionan como una plantilla que induce la fase β para mejorar, a nivel molecular, la estructura de la fase β en PVDF. Además, los CNT añadidos proporcionan un área interfacial enorme, que proporciona numerosos sitios para la formación de capas delgadas de PVDF con conformación de fase β . [81]

Sería posible mejorar en gran medida este resultado utilizando una mayor cantidad de CNT; No obstante, debe tenerse en cuenta que una mayor concentración de CNT podría conducir a una pobre capacidad de producción. [81]

2.2.2 POLIMETILMETACRILATO (PMMA)

El polimetil metacrilato (PMMA) es un termoplástico transparente, duro y rígido con buena resistencia a la intemperie y más resistencia al impacto que el vidrio. Este material es ampliamente conocido bajo el nombre comercial de *Plexiglas* o *Lucite*, y es el material más importante en termoplásticos (acrílico).[82]

El PMMA como guía de onda polimérica ha atraído mucha atención para su uso como componentes ópticos y en dispositivos optoelectrónicos debido a su bajo costo y productividad de volumen. Recientemente, algunos investigadores informaron sobre componentes ópticos como un interruptor óptico, un acoplador, un divisor y un transceptor.[83] Los compuestos poliméricos de

PMMA son conocidos por su importancia en aplicaciones técnicas.[83]

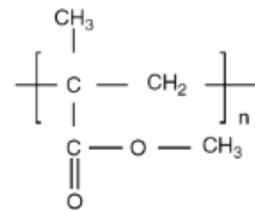


Figura 2-3 Unidad repetitiva de PMMA. [59]

En el 2000 Haggenmueller y col. [84] reforzaron fibras de PMMA con CNT. Utilizaron diferentes valores de carga (de 1 a 8% en peso) y obtuvieron su relación de estiramiento (de 60 a 3600). Estas relaciones de estiramiento conducen a fibras con diámetros que oscilan entre 75 y 10 mm. Los autores observaron que a medida que aumenta la fracción de peso de las CNT, la relación de extracción más alta posible disminuye (por ejemplo, 3600 para 1% en peso y solo 150 para 8% en peso de refuerzo de CNT). Las fibras con relaciones de estiramiento mayores exhibieron conductividades por debajo del límite de detección. Esto confirma que la fracción en peso de los nanotubos necesarios para la filtración aumenta a medida que los nanotubos se alinean. Haggenmueller y col. encontraron un aumento del 54% en la resistencia a la tracción y un aumento del 94% en el módulo elástico cuando se incorporó 8% en peso de CNT en el polímero.

2.2.3 POLIVINILPIRROLIDONA (PVP)

La polivinilpirrolidona (PVP), también llamado comúnmente polividona o povidona, es un polímero de cadena de 1vinil-2-pirrolidona. La PVP se obtiene mediante una síntesis de varios pasos que concluye con la polimerización de vinilpirrolidona en solución acuosa en presencia de peróxido de hidrógeno. Puede obtenerse una amplia gama de pesos moleculares, desde unos pocos miles hasta unos pocos millones de Daltons, controlando el grado de polimerización. PVP es un polvo higroscópico blanco y, a diferencia de muchos polímeros sintéticos, es soluble en una variedad de solventes tradicionales como agua, hidrocarburos clorados, alcoholes, amidas y aminas.[85]

La PVP fue sintetizada por primera vez por el profesor Walter Reppe, y en 1939 solicitó una patente para uno de los derivados más interesantes de la química del acetileno. La PVP se usó originalmente como agente de hinchamiento del plasma y luego se usó ampliamente en medicina, productos farmacéuticos, cosméticos y producción industrial. El nombre propuesto por IUPAC es poli [1 - (2-oxo-1-pirrolidinil) etileno].

La polivinilpirrolidona es un polímero de vinilo obtenido a partir del monómero vinilpirrolidona por polimerización radical de vinilo.

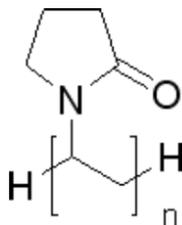


Figura 2-4 Unidad repetitiva de PVP. [85]

La PVP es soluble en agua y otros solventes polares. Después del secado, se convierte en un polvo en escamas transparente, que puede absorber fácilmente el 40% de su peso en agua atmosférica. En solución, tiene excelentes propiedades humectantes y es fácil de formar una película. Esto lo hace bien utilizado como pintura o aditivo de pintura. La PVP constituye un polímero ramificado.

2.3 EL FENÓMENO PIEZOELÉCTRICO

Como el agua de una esponja, los materiales piezoeléctricos generan carga cuando se aprietan. La amplitud y frecuencia de la señal es directamente proporcional a la deformación

mecánica del material piezoeléctrico.[5] La deformación resultante provoca un cambio en la densidad de carga superficial del material de modo que aparece un voltaje entre las superficies electrificadas. Cuando la fuerza se invierte, el voltaje de salida es de polaridad opuesta.[86] Por tanto, una fuerza recíproca da como resultado una tensión de salida alterna.

La película piezoeléctrica, como todos los materiales piezoeléctricos, es un material dinámico que desarrolla una carga eléctrica proporcional a un cambio en la tensión mecánica. Los materiales piezoeléctricos no son medidas estáticas adecuadas (CD verdadera) debido a su resistencia interna. Las cargas eléctricas desarrolladas por la película piezoeléctrica decaen con una constante de tiempo determinada por la constante dieléctrica y la resistencia interna de la película, así como la impedancia de entrada de la interfaz electrónica a la que está conectada la película. En términos prácticos, la frecuencia más baja que se puede medir con película piezoeléctrica es del orden de 0.001 Hz. Existen métodos para lograr una respuesta de CD verdadera, pero estos requieren el uso de la película piezoeléctrica como actuador y sensor, monitoreando el cambio en la actuación resultante del evento de CD. [5]

Un fenómeno inusual exhibido por algunos materiales cerámicos (así como por algunos polímeros) es la piezoelectricidad, literalmente, electricidad a presión. [87] La polarización eléctrica (es decir, un campo eléctrico o voltaje) se induce en el cristal piezoeléctrico como resultado de una tensión mecánica (cambio dimensional) producida por la aplicación de una fuerza externa (Fig. 2-5).[88] Invertir el signo de la fuerza (por ejemplo, de la tensión a la compresión) invierte la dirección del campo. [87] El efecto piezoeléctrico inverso también se muestra en este grupo de materiales, es decir, una tensión mecánica resulta de la imposición de un campo eléctrico.[87]

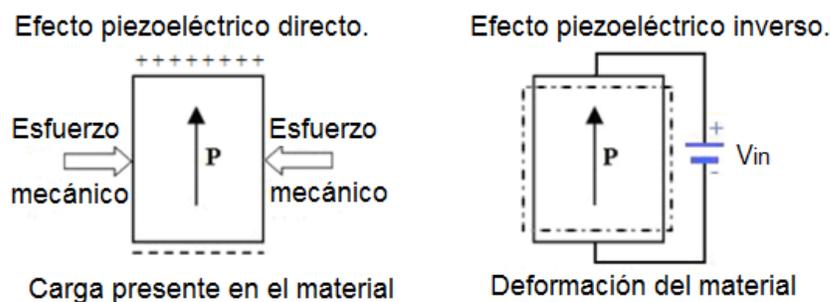


Figura 2-5 Efecto piezoeléctrico. Efecto piezoeléctrico directo e inverso. [88]

Recientemente, el uso de dispositivos piezoeléctricos ha crecido drásticamente como consecuencia de los aumentos en la automatización y la atracción del consumidor a los dispositivos sofisticados modernos.[89] También se utilizan en muchas de las aplicaciones de hoy en día.

La piezoelectricidad es la polarización eléctrica de un material en respuesta a una tensión mecánica. Este fenómeno se denomina efecto directo y se utiliza principalmente en sensores. Los materiales piezoeléctricos también tienen el efecto contrario, que es producir deformaciones mecánicas mediante la aplicación de señales o cargas eléctricas, y se utilizan principalmente para actuadores.[90]

Un fenómeno físico comúnmente observado en sólidos es que cuando se le aplica un esfuerzo (compresión, torsión, esfuerzo cortante...), sufren cierta deformación. El tensor que describe el esfuerzo aplicado, T (fuerza por unidad de superficie), y el que describe la deformación relativa que experimenta el sólido, S , están relacionados por los coeficientes de rigidez, c (también con estructura matemática de tensor), los cuales son propios del sólido (tanto de su naturaleza como de su forma):

$$T = c \cdot S \quad (2-1)$$

La misma relación puede ponerse de la siguiente forma:

$$S = s \cdot T \quad (2-2)$$

$$s = c^{-1} \quad (2-3)$$

Donde s es el tensor de coeficientes de elasticidad. Por otro lado, el comportamiento dieléctrico de un sólido lineal se describe mediante su tensor de permitividad eléctrica, ϵ , que relaciona el vector campo eléctrico, E , con el vector de desplazamiento, D , que da cuenta de cómo se polariza el sólido:

$$D = \epsilon \cdot E \quad (2-4)$$

Los materiales piezoeléctricos presentan una relación causa-efecto entre los fenómenos mecánicos y los fenómenos eléctricos, por lo tanto, la polarización que presenta un sólido es función del campo eléctrico aplicado y la tensión mecánica. Así el vector D viene dado por:

$$D = \varepsilon \cdot E + d \cdot T \quad (2-5)$$

Donde d es el tensor de coeficientes piezoeléctricos. Por otra parte, también se da el fenómeno inverso: la deformación es función tanto de los esfuerzos mecánicos como del campo eléctrico aplicado. Es decir:

$$S = d^* \cdot E * S \cdot T \quad (2-6)$$

Donde d^* es el tensor del efecto piezoeléctrico inverso (no es el inverso del tensor d) y s es el tensor de elasticidad (el inverso del tensor de rigidez, c). De manera similar, debido a la estrecha relación entre las propiedades mecánicas y las propiedades dieléctricas, los sólidos piezoeléctricos resonarán a ciertas frecuencias, dependiendo de las propiedades del piezoeléctrico y la geometría del resonador.[91]

En forma matricial, el fenómeno piezoeléctrico directo (Ec. 2-5) e inverso (Ec. 2-6) pueden escribirse se la siguiente manera:

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11}^E & S_{11}^E & 0 & 0 & 0 \\ S_{11}^E & S_{11}^E & 0 & 0 & 0 \\ S_{11}^E & S_{11}^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{11}^E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{11}^E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{11}^E = 2(S_{11}^E - S_{12}^E) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{32} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & d_{24} & 0 \\ d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \quad (2-7)$$

$$\begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \quad (2-8)$$

La interpretación física del fenómeno piezoeléctrico está relacionada con la deformación que se produce a nivel atómico (desplazamiento de los iones que componen la estructura cristalina.) como consecuencia de los esfuerzos mecánicos y/o los campos eléctricos aplicados.[91]

El efecto piezoeléctrico es anisótropo, en otras palabras, depende de la dirección espacial en relación con los ejes del cristal. Para que una estructura cristalina sea susceptible

de efecto piezoeléctrico, tiene que presentar como mínimo un eje polar, es decir, el cristal no debe de poseer ningún centro de simetría. 20 tipos de cristales pueden cumplir esta condición, pero en muchos de estos, este efecto es demasiado pequeño para medirse experimentalmente.[91]

Cuando se modela un recolector de energía piezoeléctrica, una de las características que se debe representar es el modo de trabajo. Hay tres modos de trabajo piezoeléctricos [92], [93]:

- Modo transversal (modo d33);
- Modo longitudinal (modo d31);
- Modo piezotrónico.

El material piezoeléctrico puede operar en diferentes modos, que están relacionados con: la dirección en la cual el material esta polarizado y la dirección en la cual se aplica la deformación mecánica. Por ejemplo, la *Fig. 2-7* ilustra los dos modos: 33 (*Fig. 2-7A*) y 31 (*Fig. 2-7B*) que generalmente se usan en los materiales piezoeléctricos. El primer número (3) indica que se genera voltaje a lo largo del eje z en ambos modos, es decir, los electrodos están unidos a las superficies perpendiculares al eje z. El segundo número indica la dirección de la aplicación de la deformación mecánica. En el modo 33, el estrés actúa en la misma dirección en la que aparece voltaje. Cuando el material piezoeléctrico opera en modo 31, la deformación mecánica se aplica a lo largo del eje x, mientras que la tensión aparece en el eje z [94]–[96]. Normalmente, el factor de acoplamiento mecánico/eléctrico para el modo 33 es más alto que el del modo 31, aunque en la mayoría de los casos, los generadores piezoeléctricos operan en el modo 31, en una configuración conocida como Cantilevered-beam o viga voladiza (*Fig. 2-6*), en la cual el transductor piezoeléctrico esta por un extremo fijado a una superficie, la cual vibra, y su otro extremos se mueve libremente [97], [98]. Es así que basado en la comparación y análisis entre los dos modos, Ramsay y Clark encontraron que la conversión de modo 31 puede tener una mayor ventaja en la conversión de energía para fuentes de presión muy baja, y el modo 33 puede ser factible para un mayor volumen de materiales piezoeléctricos [96], [97].

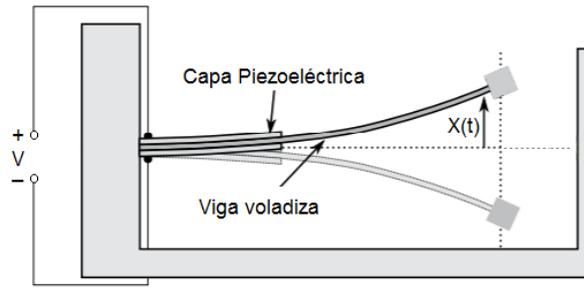


Figura 2-6 Configuración Viga voladiza o Cantilevered beam. [99]

En general, los transductores piezoeléctricos constan de varias capas de materiales piezoeléctricos, elásticos, conductores o aislantes. Cuando se aplica un potencial eléctrico entre las capas conductoras, se produce una fuerza de actuación en las capas piezoeléctricas, y la dirección de los componentes tensión-deformación y el campo eléctrico indican los modos de funcionamiento (transversal o longitudinal), como se muestra en la Fig. 2-7 [100].

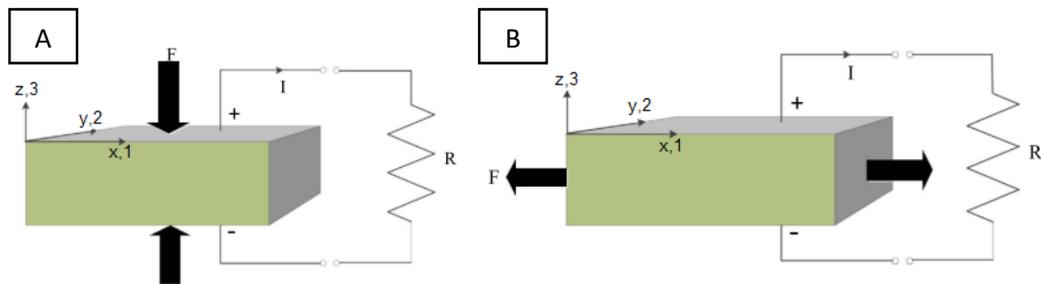


Figura 2-7 Modo de trabajo: (A) modo d_{33} (modo transversal) (B) modo d_{31} (modo longitudinal). [96]

En la Fig. 2-7A, se muestra la forma estándar de un transductor piezoeléctrico que trabaja en modo transversal. Un ejemplo de un transductor piezoeléctrico que funciona en modo d_{33} es el transductor de tipo pila. El modo de trabajo se basa en el hecho de que el transductor tiene varias películas delgadas piezoeléctricas conectadas en paralelo, y la conexión mecánica es en serie, superpuestas entre sí. Debido a las películas delgadas conectadas mecánicamente en serie, el desplazamiento total del transductor de pila piezoeléctrico es el producto entre el número total de películas y el movimiento de cada película [16].

El modo longitudinal (Fig. 2-7B) se estudió ampliamente utilizando transductores de platillos, unimorfos y bimorfos. En este modo, las películas delgadas piezoeléctricas se fijan

sobre una estructura de soporte y se colocan entre las capas de electrodos. Cuando se aplica un campo eléctrico en dirección vertical, se produce una tensión / deformación a lo largo de la dirección horizontal.

2.3.1 SENSOR PIEZOELÉCTRICO

Un sensor piezoeléctrico es un material que utiliza el efecto piezoeléctrico para medir cantidades físicas (como velocidad, fuerza o aceleración). El efecto piezoeléctrico se define como el cambio en las propiedades eléctricas de un material cuando ocurren ciertas deformaciones, producto de tensiones sobre el sensor o tracciones realizadas sobre éste. Los cambios en las propiedades eléctricas se expresan como cambios en la resistencia del material.

A nivel comercial existen sensores conocidos como extensómetros o galgas extensométricas y películas piezoeléctricas que se usan principalmente para conocer el estado tensional de diferentes partes de una máquina o estructura.

Son sensores que miden deformaciones, presiones o cargas en base al efecto piezorresistivo. El efecto piezorresistivo es la característica de ciertos materiales que cambian el valor nominal de su resistencia cuando son sometidos a una determinada tensión y se deforman a lo largo del eje mecánico.

Los sensores de película piezoeléctrica son elementos rectangulares de película piezoeléctrica con electrodos impresos de pantalla de tinta de plata. Están disponibles en una variedad de diferentes tamaños y grosores.

El elemento de película piezoeléctrica produce más de 10 milivoltios por microstrain, aproximadamente 60 dB más alto que el voltaje de salida de un *strain gauge* (galga extensiométrica o extensómetro). La capacitancia es directamente proporcional al área e inversamente proporcional al espesor del componente.

Las primeras galgas extensométricas con cables metálicos fueron desarrolladas en 1938. La galga extensométrica confinada en la lámina de metal consiste en una malla de alambre

(resistencia) de aproximadamente 0.025 mm de espesor y está conectada directamente a la superficie de la galga extensométrica a través de una capa delgada de resina epoxi. Cuando se aplica una carga a la superficie, el cambio final en la longitud de la superficie se reflejará en la resistencia. La deformación correspondiente se mide de acuerdo con la resistencia del alambre de aluminio y la resistencia cambia linealmente con la tensión. La lámina y el adhesivo deben trabajar juntos al transferir presión. El adhesivo también sirve como aislante eléctrico entre la rejilla y la superficie de la hoja. Al seleccionar un medidor de tensión, no solo se debe considerar la capacidad de medición de presión del sensor, sino también su estabilidad y sensibilidad a la temperatura. Desafortunadamente, los materiales ideales para medir la presión también son los más sensibles a los cambios de temperatura y cambiarán de resistencia a medida que envejecen. Para las pruebas a corto plazo, esto puede no ser un problema serio, pero para las mediciones industriales continuas, se debe considerar la compensación de temperatura.[101]

2.3.2 FLUORURO DE POLIVINILIDENO

El uso de materiales piezoeléctricos delgados y/o flexibles es una de las áreas de investigación más prometedoras. Esto se debe a que tienen el mayor potencial de integración en otros materiales. Uno de los materiales piezoeléctricos que se estudia ampliamente para este propósito es el fluoruro de polivinilideno multilaminar, $-(C_2H_2F_2)_n-$ (PVDF), que se puede producir como una capa delgada y se ha utilizado y se está estudiando para aplicaciones interesantes.[102]

El polímero piezoeléctrico de mayor difusión es el poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) obtenido por primera vez en 1969 por Kawai [103] y sus especiales propiedades son consecuencia de sus dipolos CF_2 cuando se encuentran correctamente orientados. El descubrimiento de polímeros semicristalinos piezoeléctricos es un gran avance tecnológico.

El PVDF se ha estudiado ampliamente por sus propiedades piezoeléctricas, las más altas conocidas de cualquier polímero [102]; piroeléctricas y ferroeléctricas electroactivas únicas, junto con flexibilidad y peso ligero. Algunas de las propiedades más importantes del PVDF son

su resistencia a los químicos reactivos, las altas temperaturas y las radiaciones UV. Estas propiedades están asociadas con diferentes fases cristalinas del PVDF, como la fase α no polar y la fase β polar. Sin embargo, también se sabe que existe en algunas otras fases como γ (gamma), δ (delta) y ϵ (épsilon). El PVDF en su fase α tiene una celda unitaria monoclinica con conformación de cadena TGT \bar{G} y generalmente se prepara por cristalización por fusión. La fase β existe como una celda unitaria ortorrómbica con cadenas totalmente trans (TTTT) empaquetadas con sus dipolos apuntando en la misma dirección y surge de la de la fuerte polimerización que se origina de los enlaces C-F y la orientación espontánea de los dipolos en las fases cristalinas [104]. Esta alineación de los dipolos moleculares en una dirección dio como resultado la producción de polarización espontánea que impartía fuertes propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas en PVDF [105]–[107]. Debido a estas propiedades, la fase β es de primordial importancia entre todas las fases de PVDF con aplicaciones potenciales en electrónica, óptica, sensores, actuadores y transductores.

El PVDF disponible comercialmente existe principalmente en la fase α , pero la fase β es más deseable para los investigadores pues mejora sus propiedades eléctricas y piezoeléctricas [108], debido a su importancia tecnológica. La fase β puede ser inducida en PVDF a través de varios métodos como la cristalización por fusión a alta presión, deformación mecánica, cristalización de la solución y aplicando un campo eléctrico fuerte [104], [109]–[111]. Uno de los métodos más comunes para lograr una fase β alta en PVDF es mediante la adición de algo de relleno/refuerzo. La interacción del relleno con PVDF da como resultado la conversión de la fase α en fase β [112]–[114]. Se ha informado que rellenos, como CNT [44], se utilizan para modificar las propiedades del PVDF.

2.4 GENERACIÓN DE ENERGÍA

Cuando se habla de *Energy Harvesting*, se hace referencia a sistemas encargados de la recuperación, la reutilización y el aprovechamiento de los diferentes tipos de energía que se encuentran en el ambiente y usualmente se desperdician [115], estos sistemas, también conocidos como *Energy Scavenging*, realizan el proceso de transformación de la energía solar, la térmica, la eólica, el ruido, las vibraciones, entre otras, en energía eléctrica [116], [117]. El

principal objetivo de esta tecnología es proveer una fuente remota de energía eléctrica y/o la recarga de dispositivos de almacenamiento, tales como baterías y capacitores, alcanzando de esta manera un impacto ecológico importante debido a que ayuda a reducir los residuos químicos que se producen al sustituir estos dispositivos de almacenamiento tradicionales.

La evolución tecnológica y las tendencias que ésta ha experimentado en los últimos veinte años, han traído consigo una serie de cambios de gran relevancia; principalmente, en la construcción de un sinnúmero de dispositivos electrónicos, dicha evolución ha generado modificaciones significativas en el tamaño de éstos y en su consumo de potencia, reduciendo ambos en gran escala [118].

2.4.1 CAPTACIÓN DE ENERGÍA

Debido a la creciente demanda de materiales más eficientes que puedan usarse en aplicaciones comerciales, la producción de nuevos materiales compuestos es ahora de gran interés. Mejores materiales son fundamentales para la creación de nuevos productos y procesos que les permitan a las empresas incrementar su competitividad y generar valor en sus mercados correspondientes. Especialmente en los últimos años, los nuevos compuestos desarrollados mediante la combinación de materiales tradicionales con nanopartículas han despertado un gran interés en los círculos científicos e industriales. Algunos de estos materiales compuestos han mostrado propiedades mejoradas y han despertado un nuevo interés en los campos de la ciencia y la ingeniería de materiales. Por ejemplo, en la última década, se han publicado muchos artículos en el campo de los polímeros compuestos con rellenos de nanopartículas. Algunas de las nanopartículas que se han utilizado son arcillas, grafito, nanotubos de carbono, partículas orgánicas e inorgánicas, entre otras [119]. A los efectos de este trabajo, nos centraremos en la investigación de compuestos poliméricos.

En esta tesis se presenta un trabajo experimental dedicado a la generación de energía eléctrica. Este trabajo aborda un aspecto muy pequeño de un problema mucho más grande: el mundo moderno enfrenta un problema de energía creciente; los combustibles fósiles son finitos y costosos para el medio ambiente, y las fuentes de energía alternativas aún no pueden

reemplazarlos por completo. El consumo mundial de energía aumenta gradualmente cada año, y las principales fuentes de energía que se consumen son no renovables: el carbón, el gas y el petróleo.

El uso de materiales piezoeléctricos puede generar pequeñas cantidades de energía que de otra manera se perderían. Esta energía puede usarse al momento para mejorar la eficiencia de medios de transporte, por ejemplo, camiones, autobuses, helicópteros, etc.[120] La captación de energía tiene el potencial de alimentar baterías, sensores o algunos dispositivos electrónicos pequeños en medios de transporte. Esto permitirá un mantenimiento libre (sin necesidad de cambiar las baterías), respetuoso con el medio ambiente (aumento de eficiencia en el consumo de combustibles, así como que la eliminación de las baterías es problemática, ya que contienen químicos y metales nocivos) y aplicaciones remotas.[35], [121]

Estas tecnologías en desarrollo requieren experiencia en todos los aspectos de la física, incluida la generación, captura y almacenamiento de energía, la mecánica de materiales, la metrología, la ciencia de materiales, la gestión de la energía y la ingeniería de sistemas. Además, el impacto socioeconómico de las tecnologías de captación de energía es de gran importancia, con un inmenso potencial de mercado y una gran oportunidad para la creación de empleo.[122]–[124]

En este contexto, esta tesis presenta un trabajo experimental dedicado a la captación de energía eléctrica. Se estudia la generación de energía eléctrica, basado en un sistema compuesto que consiste en un polímero piezoeléctrico llamado fluoruro de polivinilideno (PVDF) en combinación con nanotubos de carbón (CNT) y otros polímeros: polimetilmetacrilato (PMMA) y polivinilpirrolidona (PVP). El objetivo final es, con ayuda de equipos de prueba y sistemas de medición, obtener una muestra final que sea capaz de generar energía a partir de la pequeña pero constante deformación que sufren las llantas de vehículos al estar en movimiento, sin necesidad de utilizar otras fuentes ni equipos especiales. Además, podría actuar como sensor de varios tipos (velocidad, carga, etc.), combinando las capacidades de los materiales utilizados.

2.4.2 VIABILIDAD DE LA CAPTACIÓN DE ENERGÍA

El principio del compuesto de este trabajo se basa en el hecho de que PVDF tiene naturalmente propiedades piezoeléctricas. El PVDF genera un voltaje piezoeléctrico. Los efectos piezoeléctricos se resumen y dan como resultado un aumento de la producción de energía del equipo. La mecánica, se convierte en electricidad por el comportamiento piezoeléctrico de PVDF.

Desde la comercialización de este fluoropolímero lineal a mediados de la década de 1960, las aplicaciones se han expandido hasta que la producción del monómero VDF y el polímero PVDF alcanzó tonelajes significativos a fines del siglo XX.[125]

La demanda de PVDF ha sido impulsada por una serie de factores: (1) un conjunto único de propiedades, (2) la facilidad y versatilidad en el procesamiento y la fabricación, (3) más de 30 años de rendimiento comprobado bajo diversos y severos productos químicos térmicos, radiación, intemperie y (4) la necesidad de atributos especiales.[125]

El PVDF tiene una excelente combinación de diferentes propiedades además de su naturaleza semicristalina. Mientras se produce un mayor progreso en el área de recolección de energía, los polímeros electroactivos son materiales prometedores para una recolección de energía efectiva. El desarrollo de varios estudios científicos puede producir inversiones altas y eficientes en dominios de energía renovable y en las tecnologías ascendentes de recolectores de energía polimérica.[62]

PVDF exhibe una compatibilidad inusual con otros polímeros que tienen grupos polares fuertes o grupos carbonilo. Este aspecto de miscibilidad ha llevado al desarrollo de muchas aleaciones y sistemas mixtos para recubrimientos, membranas y productos extruidos. En resumen, PVDF cumple requisitos especiales en un nicho de variedad de aplicaciones debido a sus características únicas. Por lo tanto, el uso amplio y creciente de este polímero es comprensible.[125]

2.5 NANOTUBOS DE CARBÓN

La nanotecnología se ha convertido en la primera línea en el desarrollo de la ciencia y la tecnología. Los CNT se consideran uno de los bloques de construcción más importantes de esta nueva tecnología. Debido a la combinación de propiedades electrónicas, térmicas y mecánicas, el interés de la comunidad científica en las aplicaciones potenciales de CNT en compuestos, electrónica, computadoras, almacenamiento de hidrógeno, medicina de eficiencia, sensores y muchas otras áreas ha crecido rápidamente. De hecho, la NASA está desarrollando materiales aprovechando la alta resistencia mecánica y el módulo de CNT para aplicaciones en misiones espaciales [126]–[129]. Se cree que los compuestos reforzados de CNT pueden conducir a la producción de materiales con la mayor resistencia específica (σ_{\max}/ρ) jamás fabricada por humanos.[130]

Los CNT son materiales multifuncionales (MFM) que tienen una alta resistencia mecánica y conductividad eléctrica [102] que probablemente han existido desde mucho antes de que nos diéramos cuenta, y pueden haber sido hechos durante varios procesos de combustión de carbón y de deposición de vapor, pero el microscopio electrónico en ese momento no estaba lo suficientemente avanzado para poder distinguirlos. Como se explicará más adelante, los NTC tienen propiedades inusuales, que son valiosas para la nanotecnología. Dependiendo del grado de enrollamiento y la forma en que se forma la hoja original, el resultado puede resultar en nanotubos con diferentes diámetros y geometrías internas. Las mejoras que se obtienen con su implementación en las muestras se resumen en la mejora de propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas. Tienen propiedades eléctricas distintas y se usan comúnmente en dispositivos electrónicos cotidianos como televisores, computadoras, materiales y circuitos aeroespaciales, etc. Los CNT también se usan como fuente de calor (en atmósferas no oxidantes), contactos eléctricos, cepillos y resistencias, refractarios de alta temperatura, electrodos de soldadura, sistemas de purificación de aire, etc.[131]

Los CNT fueron descubiertos en 1991 por Sumio Iijima [132], un ingeniero japonés de la empresa NEC quien trabajando en un microscopio electrónico, observó la existencia de moléculas tubulares en el hollín formado a partir de las descargas de arco eléctrico, empleando grafito. Entre los diversos tipos de nanopartículas que se pueden utilizar para

preparar compuestos, los nanotubos de carbono son especialmente destacados y han sido ampliamente estudiados por la comunidad científica. Gracias a sus extraordinarias propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y ópticas [133], [134], los CNT podrían actuar como excelentes rellenos en matrices poliméricas. A escala de laboratorio, se han producido compuestos poliméricos con CNT por diversos métodos, como lo son: extrusión [135], inyección [136], polimerización [137], mezclado a temperatura superior al punto de fusión [138], mezclado de solución [139] y por otros métodos derivados de combinaciones de las técnicas anteriormente mencionadas.

2.5.1 PROPIEDADES

Los fullerenos son formas alotrópicas de carbono en las que el átomo de carbono tiene una hibridación intermedia entre sp^2 y la sp^3 . Este tipo de hibridación permite que los átomos de carbono se combinen en hexágonos y pentágonos en una estructura tridimensional cerrada. El fullereno más común es el C_{60} (60 átomos de carbono), similar al bolón de fútbol, aunque también se describen otros fullerenos: C_{76}, \dots, C_{100} , etc. Los CNT prestan también estas hibridaciones intermedias y pueden considerarse como láminas de grafito enrolladas en forma de tubos. Los nanotubos se pueden abrir o cerrar, en este caso, la estructura de los nanotubos cerrados es similar a la mitad del fullereno. Los nanotubos también pueden ser de una sola capa o de varias capas (varias capas concéntricas).

Los nanotubos y nanofibras de carbono presentan propiedades morfológicas, mecánicas y electrónicas excepcionales, que permiten su aplicación en muchos campos que van desde una amplia gama de componentes electrónicos, reforzamiento de conductividad eléctrica y resistencia mecánica en materiales, al almacenamiento de gases, sobre todo y de manera sobresaliente el hidrógeno y a la utilización como soportes catalíticos [15, 16].

Las CNT parecen ser los materiales más importantes debido a su estructura única. Han exhibido una resistencia extraordinaria, excelentes propiedades eléctricas y una conductividad térmica eficiente que se adapta a una gama tremendamente diversa de aplicaciones.[142]

Dado que los enlaces covalentes carbono-carbono se encuentran entre los enlaces más fuertes de la naturaleza, una estructura basada en una disposición perfecta de estos enlaces orientados a lo largo del eje de los nanotubos produce un material muy fuerte con una relación resistencia/peso extremadamente alta.[143]

Las propiedades mecánicas de varios tipos de nanotubos de carbono se han estudiado ampliamente utilizando métodos experimentales y computacionales.[144] El estrés en la resistencia máxima de los nanotubos es de aproximadamente 100-600 GPa, dos órdenes de magnitud mayor que el de las fibras de carbono.[19, 20] La masa específica de los nanotubos de carbono es de aproximadamente 1.3 g/cm^3 , siendo menor que la densidad de las fibras de carbono comerciales ($1.8\text{-}1.9 \text{ g/cm}^3$) [146]. Los nanotubos de carbono demuestran una rigidez muy alta a una carga axial o una flexión de pequeña amplitud, lo que se traduce en módulos elásticos lineales eficientes récord.[147] Los nanotubos de carbono son las estructuras más rígidas jamás preparadas artificialmente, el valor de su módulo elástico está entre 1 y 5 TPa.[143]

De hecho, si aplicamos los nanotubos como resortes mecánicos, éstos serían muy rígidos para cargas pequeñas, pero se volverían suaves para cargas más grandes, acomodando grandes deformaciones sin romperse.[143] Los nanotubos se pueden aplanar, torcer y alargar, y estas deformaciones son reversibles. La deformación en la rotura está en el rango de 10-30%, y su relación de aspecto puede ser mayor que 10,000. Esto representa una ventaja en términos de conductividad térmica, eléctrica y resistencia mecánica en compuestos, principalmente utilizando matriz polimérica.[143] La combinación de tamaño, estructura y topología es lo que le da a los nanotubos de carbono estas excelentes propiedades mecánicas.[14, 17]

Los nanotubos de carbono tienen propiedades eléctricas únicas que van desde el comportamiento del conductor metálico hasta el comportamiento de los semiconductores.[14,18] Los nanotubos que se comportan como conductores metálicos tienen transporte de electrones balísticos, lo que significa que la resistencia eléctrica es cero con el tiempo. [149] Sin embargo, la mayoría de los nanotubos de carbono se comportan como un semiconductor, siendo el ángulo quiral entre los carbonos el factor que determina el comportamiento eléctrico del nanotubo.[19,20]

Las propiedades más importantes de los nanotubos de carbono son las propiedades de la superficie, que afectan la dispersión de los nanotubos en la matriz polimérica. La fuerte interacción de Van der Waals entre los nanotubos hace que formen grupos de hasta 100 nm de diámetro. Los aglomerados pueden destruirse cortando a lo largo del eje horizontal. Esto puede hacer que los nanotubos fallen a voltajes muy por debajo del voltaje que puede soportar un solo nanotubo aislado.[18, 25, 26]

Existen otras técnicas utilizadas para destruir los grupos de nanotubos y aumentar la eficiencia de la dispersión en la matriz polimérica. El método más común es la ultrasonificación de los nanotubos en solución. Sin embargo, este proceso también puede introducir defectos en los nanotubos, reduciendo su rendimiento como una nanocarga que mejora las propiedades del polímero.[153] La molienda de alta energía y la exposición a un campo eléctrico manipulado también comienzan a usarse para separar los aglomerados, pero con menos frecuencia y eficiencia que los otros métodos mencionados.[153]

Según Moniruzzaman y col. [154], las propiedades de los compuestos de nanotubos/polímeros dependen de una multitud de factores que incluyen el tipo (SWCNT, DWCNT, MWCNT), quiralidad, pureza, densidad de defectos y dimensiones (longitud y diámetro) de los nanotubos, carga de nanotubos, estado de dispersión y alineación de nanotubos en la matriz polimérica, y la adhesión interfacial entre el nanotubo y la matriz polimérica. Estos factores deben tenerse en cuenta al informar, interpretar y comparar resultados de compuestos de nanotubos/polímeros.

2.5.2 ESTRUCTURAS

Es posible construir, teóricamente, un tubo de carbono hibridado en sp^2 enrollando una lámina de grafeno hexagonal y, por lo tanto, conduciendo a disposiciones "no quirales" y quirales. En las geometrías no quirales, las redes de nido de abeja, ubicadas en la parte superior e inferior del tubo, siempre son paralelas al eje del tubo (estas configuraciones se conocen como *armchair* o sillón, y *zig-zag*). En la estructura del sillón, dos enlaces C–C en lados opuestos de cada hexágono son perpendiculares al eje del tubo, mientras que en la disposición en *zig-zag*, estos enlaces son paralelos al eje del tubo (*Fig. 2-8A, B*). Todas las

demás conformaciones en las que los enlaces C – C se encuentran en ángulo con el eje del tubo se conocen como estructuras *quirales* o *helicoidales* (Fig. 2-8C).

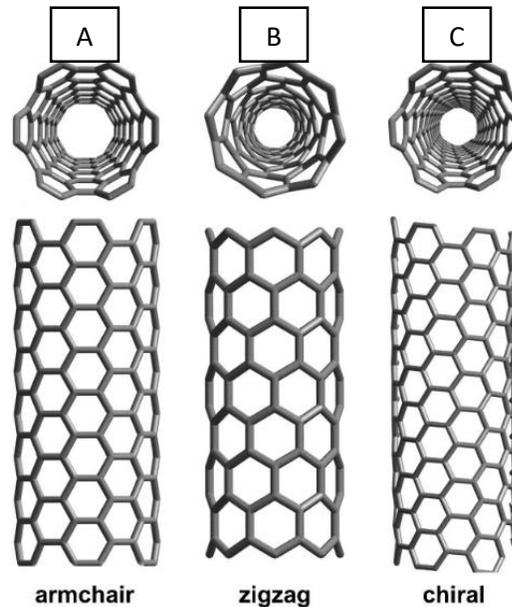


Figura 2-8 Modelos moleculares de SWCNT exhibiendo diferentes quiralidades: (A) configuración del sillón, (B) disposición en zig-zag y (C) conformación quiral. [133]

2.5.3 TIPOS

Existen varios tipos de CNT, incluidas las CNT de pared simple (SWCNT), las CNT de doble pared (DWCNT) y las CNT de pared múltiple (MWCNT) (Fig. 2-9,10). Los SWCNT consisten en un solo cilindro [155]–[157]. Los DWCNT consisten en dos cilindros concéntricos [157], [158] y los MWCNT están formados por una disposición concéntrica de múltiples CNT separados por una distancia de 0.034 nm entre sí [132], [157]. En general, los tubos concéntricos en DWCNT o MWCNT no tienen quiralidades similares; es decir, si el tubo interno de un MWCNT es del tipo zigzag, el resto de los tubos generalmente no son del tipo zigzag.[157] Todas las capas de MWCNT se mantienen juntas solo por interacciones débiles de Van der Waals, y la fuerza de esta interacción es mucho menor que los enlaces C-C en el plano de la lámina de grafeno.[130] Un mol de enlaces C-C tiene una energía de 347 kJ/mol.[130] La energía requerida para romper un enlace C-C simple es 15.76×10^{19} J.[130] Los estudios han

demostrado que el movimiento de las capas internas de MWCNT se produce de forma telescópica debido a la baja fricción entre las capas.[130] Las fuerzas de fricción estática y dinámica entre las capas tienen valores $<2.3 \times 10^{14}$ N y $<1.5 \times 10^{14}$ N, respectivamente [159]. Esto significa que la energía requerida para romper un enlace C-C es aproximadamente 100 mil veces mayor que la energía requerida para separar dos capas de grafeno en MWCNT.[130]

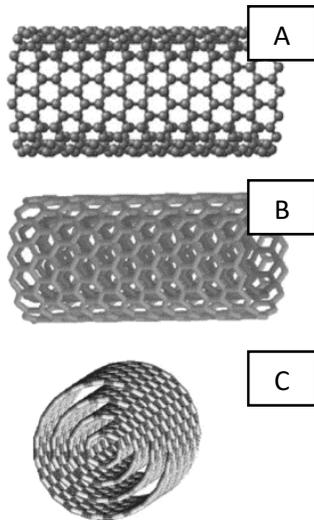


Figura 2-9 Tipos de CNT: SWCNT (A), DWCNT (B) y MWCNT (C). [130]

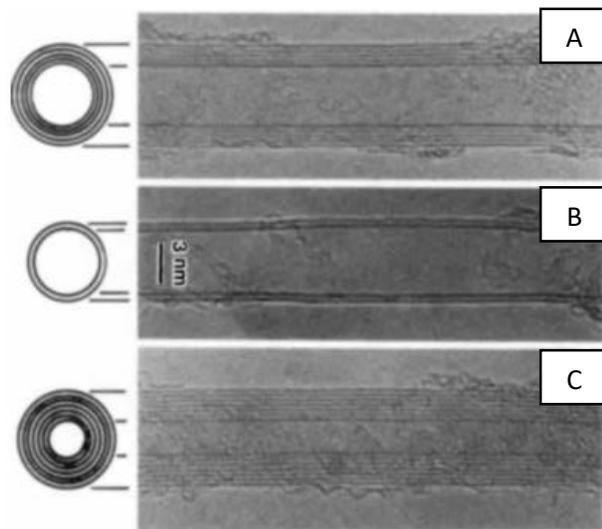


Figura 2-10 SEM de tipos de CNT: MWCNT de 5 hojas ϕ 6.7 nm (A), DWCNT ϕ 5.5 nm (B) y MWCNT de 7 hojas ϕ 2.2-6.5 nm (C). [132]

Estos tubos, como las estructuras de grafito, tienen características y funciones más mejoradas que los hacen realmente útiles en una gran variedad de aplicaciones en la óptica, la electrónica y muchos campos de la ciencia. Los nanotubos de carbono son capaces de destacar notablemente las propiedades de los materiales. Estas propiedades están cerca de sus restricciones hipotéticas, como la conductividad térmica y eléctrica, la rigidez, la tenacidad y la resistencia.[160]

Los SWCNT están constituidos por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal cilíndrica, por tanto, su estructura es la misma que cuando se enrolla la propia hoja de grafito. Su extremo puede ser abierto o cerrado por el hemisferio fullereno.[161]

El descubrimiento de nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT) producidos por la evaporación por arco de grafito en una atmósfera de helio por Lijima ha atraído el interés científico y tecnológico en todo el mundo [132]. Los nanotubos de carbono se pueden

clasificar en nanotubos de pared simple (SWCNT), nanotubos de pared múltiple (MWCNT) y nanofibras de carbono (CNF).

Los MWCNT tienen una estructura similar a varios SWCNT concéntricos con diferentes diámetros. En ambos casos, su principal característica (que aporta muchas propiedades excelentes) es que presentan una alta relación longitud / diámetro: su diámetro es del orden de los nanómetros y su longitud puede oscilar entre unas pocas micras y unos pocos milímetros. Variando, incluso algunos centímetros.[162]

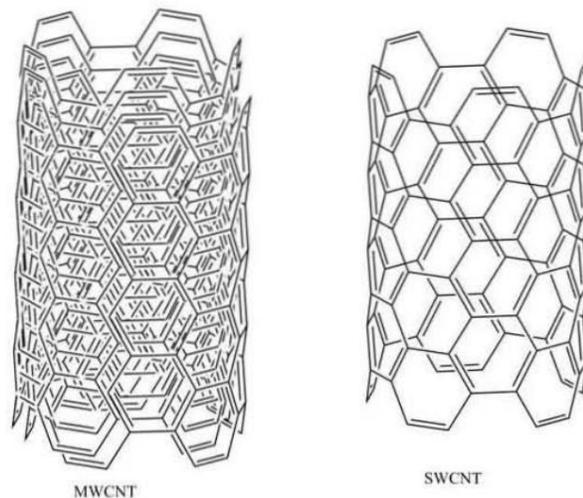


Figura 2-11 Estructura similar de CNT. SWCNT y MWCNT.

[163]

2.5.4 FUNCIONALIZACIÓN

La funcionalización se define como la adsorción de átomos o moléculas en las paredes externas o internas de los nanotubos de carbono para cambiar las propiedades. El propósito de la modificación es obtener nuevas características deseadas para determinadas aplicaciones. [163]; de esta manera, mediante la creación de materiales híbridos se amplía el área de aplicaciones a través de funcionalización de nanotubos de carbono [164], [165].

Al igual que la longitud de los CNT, los diámetros también afectan las propiedades, por ejemplo, los SWCNT, el diámetro grande ofrece una gran superficie por unidad de longitud, pero menos rigidez. Del mismo modo, para MWCNT, el diámetro grande significa un mayor número de capas tubulares gráficas cilíndricas (es decir, paredes gruesas), lo que tiende a mejorar las propiedades mecánicas inherentes de los tubos, su rigidez, propiedades eléctricas

y la capacidad de experimentar la funcionalización sin dañar mucho las propiedades del tubo.[166]

La funcionalización de nanotubos proporciona una ruta conveniente para mejorar la dispersión y modificar las propiedades interfaciales que a su vez pueden mejorar las propiedades de los nanocompuestos, especialmente las propiedades mecánicas. El progreso significativo en la química de funcionalización de nanotubos en los últimos años asegura que este enfoque será más frecuente.[154]

La funcionalización mejora la solubilidad y la procesabilidad, y permite combinar las propiedades únicas de los nanotubos con las de otros materiales [154], [167]–[169]. También mejora la interacción del nanotubo con otras entidades, como un solvente, polímero y otras moléculas orgánicas y también con otros nanotubos. Un nanotubo funcionalizado muestra diferentes propiedades mecánicas y eléctricas en comparación con el nanotubo prístino y, por lo tanto, puede

utilizarse para varias aplicaciones [166].

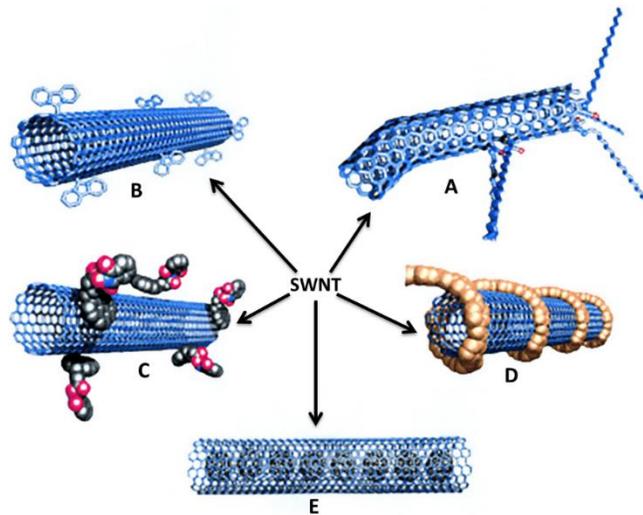


Figura 2-12 Estrategias de funcionalización de SWCNT.

Funcionalización covalente usando el grupo de defectos (A) y la pared lateral de SWNT (B); funcionalización no covalente usando tenso-activos hexaédricos no covalentes (C), polímeros hexaédricos no covalentes (D) y funcionalización endoédrica con C_{60} (E). [170], [171]

Para lograr la funcionalización de los nanotubos de carbono, generalmente se emplean dos métodos principales (funcionalización covalente y no covalente).

2.5.4.1 FUNCIONALIZACIÓN COVALENTE

La funcionalización covalente proporciona funcionalidades químicas intactas en los nanotubos de carbono, que pueden interactuar íntimamente con una superficie derivada biológicamente (Figs. 2-12A, B).

Sin embargo, la funcionalización covalente altera la integridad de la red de paredes laterales y extremos conjugados π de los nanotubos de carbono, lo que afecta sus propiedades intrínsecas. La carboxilación de CNT, como se ve en los MWCNT funcionalizados con ácido carboxílico (Fig. 2-13), es el método de funcionalización covalente más popular y se logra mediante la oxidación de CNT a través de la química de la carbodiimida.[172]–[174] Los ácidos fuertes (como ácido sulfúrico y ácido nítrico) se utilizan para la funcionalización oxidativa, que rompe la red conjugada π

en nanotubos y funcionaliza nanotubos con especies oxigenadas (es decir, ácidos carboxílicos y fenoles).[175] Esto deja muchos defectos atrás y afecta las propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas de los CNT.

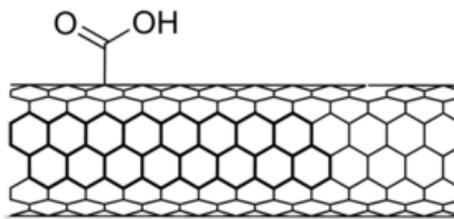


Figura 2-13 MWCNT funcionalizados con ácido carboxílico (Aldrich No. 755125). [176]

2.5.4.2 FUNCIONALIZACIÓN NO COVALENTE

Debido a la formación de grandes grupos unidos fuertemente, los CNT son muy difícil de dispersar homogéneamente en solución.[174] Uno de los enfoques que se han utilizado ampliamente para exfoliar grupos y separar los CNT es la envoltura no covalente de la superficie tubular.[174] La funcionalización no covalente de los CNT (Figs. 2-12C,D,E) generalmente se logra usando moléculas como tensioactivos, polímeros, biomoléculas y compuestos poliaromáticos.[174], [175] La funcionalización no covalente de los CNT es particularmente atractiva porque ofrece la posibilidad de unir químicos sin afectar la red electrónica de los tubos.[174] La interacción no covalente se basa en las fuerzas de Van der

Waals, interacciones hidrófobas [177], [178] o el apilamiento π - π sin ninguna destrucción de la integridad de la red π de los CNT, y está controlada por la termodinámica.[174]

Además, se conservan propiedades intrínsecas útiles, tales como propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas, y se mejora la solubilidad. Por lo anterior, la funcionalización no covalente es la elegida para los experimentos a realizar en la presente tesis. Sin embargo, la naturaleza del equilibrio dinámico de los polímeros en las superficies de nanotubos puede ser un obstáculo para algunas aplicaciones, como la unión específica al objetivo y la administración de fármacos.[179]

2.5.5 COMPUESTOS CNT/POLIMERO

Los CNT se consideran materiales ideales para reforzar las fibras debido a sus excepcionales propiedades mecánicas. Por lo tanto, los compuestos de CNT/polímero tienen aplicaciones potenciales en la ciencia aeroespacial, donde se necesitan materiales livianos y robustos.[180] Es ampliamente reconocido que la fabricación de materiales compuestos de CNT/polímero de alto rendimiento depende de la transferencia de carga eficiente desde la matriz huésped a los tubos. La transferencia de carga requiere una dispersión homogénea del relleno y una fuerte unión interfacial entre los dos componentes.[181]. Para abordar estos problemas, se han desarrollado varias estrategias para la síntesis de tales compuestos. Actualmente, estas estrategias implican mezcla física en solución, polimerización in situ de monómeros en presencia de nanotubos, procesamiento asistido por surfactante de compuestos y funcionalización química de los tubos incorporados.[174]

Las propiedades de los nanocompuestos de polímeros que contienen nanotubos de carbono dependen de varios factores además del polímero: proceso sintético utilizado para producir nanotubos; proceso de purificación de nanotubos (si existe); cantidad y tipo de impurezas en los nanotubos; diámetro, longitud y relación de aspecto de los objetos de nanotubos en el compuesto (aislados, cuerdas y/o haces); orientación de nanotubos en la matriz polimérica. Estas variaciones en nanotubos y compuestos de nanotubos/polímeros explican muchas de las inconsistencias aparentes en la literatura. Informar sobre la concentración de nanotubos (especificando si la concentración asigna las impurezas o la

funcionalización) y el polímero matriz por sí solo es insuficiente. Aunque las variaciones enumeradas anteriormente son difíciles de cuantificar, un informe más completo reducirá las discrepancias entre los resultados publicados de compuestos similares. Los investigadores también pueden adaptar el protocolo utilizado en nuestro laboratorio en el que se realizan estudios completos utilizando materiales de nanotubos del mismo lote de nanotubos purificados, lo que reduce la variabilidad entre las muestras y aclara las tendencias.[154]

La funcionalización de CNT a través de envolturas de polímeros no covalentes proporciona una excelente manera de mejorar la dispersión y estabilidad de CNT en solventes acuosos y orgánicos, así como en matrices de polímeros.[182] Esto ha abierto nuevas posibilidades de desarrollar nuevas estructuras y materiales.[183]

2.5.5.1 FABRICAR COMPUESTOS CNT/POLÍMEROS

Los métodos de fabricación se han centrado abrumadoramente en mejorar la dispersión de nanotubos porque se ha descubierto que una mejor dispersión de nanotubos en las matrices de polímeros mejora las propiedades.[154] Similar al caso de las suspensiones de CNT/solventes, los nanotubos prístinos aún no han demostrado ser solubles en polímeros que ilustran la extrema dificultad de superar el impulso termodinámico inherente de los CNT a agruparse. La calidad de la dispersión de CNT en matrices de polímeros debe evaluarse en un rango de escalas de longitud y puede lograrse utilizando una selección de estos métodos de imagen: microscopía óptica (MO), imagen Raman polarizada [184], microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Más recientemente, la microscopía confocal se ha aplicado con éxito para evaluar la dispersión de nanotubos en nanocompuestos MWCNT/poliestireno.[185] Los métodos de dispersión siguen siendo difíciles de interpretar con respecto a la dispersión en polímeros porque el contraste es bajo y la presencia de un comportamiento de varilla rígida ($I \propto Q^{-1}$) no es equivalente a una buena dispersión en todas las escalas de longitud. A una escala de longitud local, la espectroscopía UV-Vis-IR determina cualitativamente el estado de dispersión de nanotubos en soluciones SWCNT y nanocompuestos porque solo los paquetes individuales o pequeños de SWCNT exhiben picos de absorbancia (singularidades de Van Hove), mientras que los paquetes

grandes exhiben solo una disminución monotónica absorbancia con el aumento de la longitud de onda.[186]

Los métodos de mezcla en solución, mezcla en estado fundido y polimerización *in situ* se aplican ampliamente para producir compuestos de CNT/polímeros. A continuación, se resumirá el método de mezcla en solución, pues es el utilizado en nuestros experimentos.

2.5.5.2 MEZCLA EN SOLUCIÓN

Este es el método más común para fabricar nanocompuestos de polímeros porque es apto para muestras pequeñas y efectivo. La mezcla de la solución implica tres pasos principales: dispersar los nanotubos en un disolvente adecuado, mezclar con el polímero (a temperatura ambiente o temperatura elevada) y recuperar el material compuesto precipitando o moldeando una película. Como se mencionó anteriormente, es difícil dispersar los nanotubos prístinos, especialmente SWCNT, en un solvente por simple agitación. La ultrasonicación de alta potencia se puede utilizar para hacer suspensiones metaestables de nanotubos o mezclas de CNT/polímeros en diferentes solventes.[154] Tenga en cuenta que la ultrasonicación de alta potencia durante un largo período de tiempo acorta la longitud del nanotubo, es decir, reduce la relación de aspecto, lo que es perjudicial para las propiedades del compuesto.[187] Las condiciones mínimas de sonicación (tiempo, potencia) que producen la degradación de CNT aún no se han determinado y ciertamente dependerán de la concentración de nanotubos y la distribución inicial de la longitud de los nanotubos.[154]

Cuando se usa la mezcla en solución, los CNT tienden a aglomerarse durante la evaporación lenta del disolvente, lo que conduce a una distribución no homogénea de los nanotubos en la matriz polimérica. El tiempo de evaporación puede reducirse colocando la suspensión de CNT/polímero en un sustrato giratorio (moldeo por rotación o *spin-coating* [188]) o colocando la suspensión en un sustrato caliente (moldeo por caída o *drop-casting* [189]).

2.5.6 MEZCLAS POLIMÉRICAS DE PVDF CON NONOTUBOS DE CARBÓN

La incorporación de nanotubos de carbono en mezclas poliméricas de fases separadas ha atraído una intensa investigación en los últimos años [190] y el procesamiento sigue siendo clave para utilizar plenamente las propiedades de los refuerzos de tamaño nanométrico.[191] El interés en este tema aparece tanto en la academia como en la industria debido al potencial para obtener un material conductor con excelentes propiedades mecánicas, baja densidad y flexibilidad.[192] Estos estudios se llevan a cabo, principalmente, con el objetivo de controlar y estabilizar la morfología de fase mediante los nanotubos de carbono. La primera dificultad es lograr una distribución y dispersión apropiadas de los nanotubos en un compuesto. Sin una dispersión adecuada, los rellenos tienden a aglomerarse y actuar como defectos que limitan el rendimiento mecánico; tales aglomerados también influyen en las propiedades físicas de los compuestos.[193] La tecnología de dispersión es de suma importancia para obtener compuestos que contengan CNT adecuadamente dispersos.

De acuerdo con los diferentes propósitos de aplicación, los compuestos de CNT/polímero se pueden clasificar como compuestos estructurales y compuestos funcionales. Las CNT juegan un papel diferente en los dos tipos de compuestos. Para los compuestos estructurales de CNT/polímero, las propiedades mecánicas únicas de los CNT, como el alto módulo elástico, la resistencia a la tracción y la tensión a la fractura, la capacidad de resistir distorsiones de sección transversal y de torsión y la compresión sin fractura, generalmente se exploran para obtener materiales estructurales con peso ligero, alto módulo elástico, alta resistencia a la tracción y compresión y rigidez, etc. Mientras que para los compuestos funcionales CNT/polímero, muchas otras propiedades interesantes de los CNT, como la alta conductividad eléctrica y térmica, se utilizan para desarrollar materiales funcionales que poseen resistencia al calor, detección química, conducción eléctrica, conducción térmica, fotoemisión, absorción electromagnética o almacenamiento de energía, etc.[194]

Muchos polímeros, como el PVDF [46], [105], [111], [195]–[200], PMMA [84], [201]–[204], PVP [170], [177], [205]–[207] y sus mezclas [181], [182], [208]–[215], se han empleado como matrices para preparar compuestos de CNT/polímero. Las propiedades mecánicas que

se combinan con las propiedades eléctricas, térmicas, ópticas y muchas otras han sido ampliamente investigadas por muchos grupos de investigación para una amplia gama de aplicaciones.

En general, los métodos más utilizados para la preparación de compuestos de matriz polimérica que contienen CNT son los procedimientos de *solución*, *fusión* e *in situ* [193]. El de fusión y el *in situ* son para polímeros insolubles y para interacción con matriz polimérica, respectivamente [193].

En el *procesamiento de solución*, los CNT generalmente se dispersan en un solvente y luego se mezclan con una solución de polímero utilizando técnicas como la mezcla de cizallamiento, agitación magnética o mecánica, o sonicación [216]. Después de la dispersión de los nanotubos, el material compuesto se puede obtener por vaporización del disolvente. La siguiente figura muestra el diagrama de flujo para el proceso en solución.

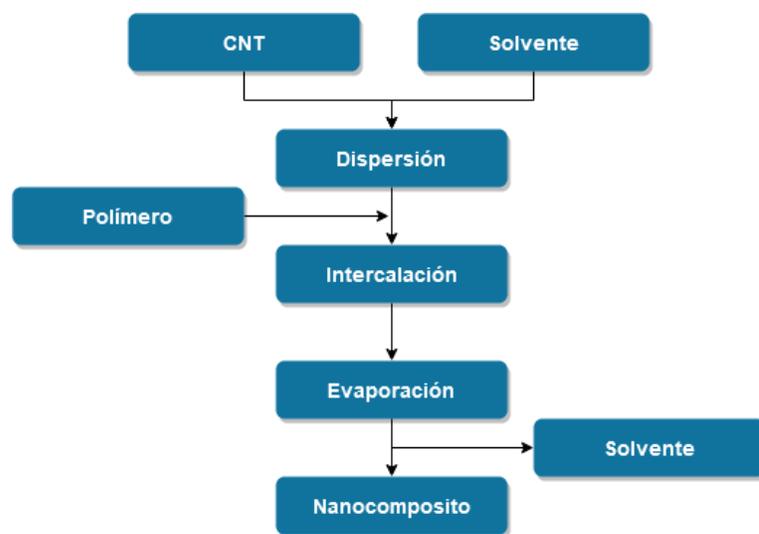


Figura 2-14 Diagrama de flujo de proceso de solución.

Este método se considera eficaz para preparar materiales compuestos con CNT distribuidos de manera homogénea y a menudo se utiliza para preparar películas [194]. Sin embargo, debe enfatizarse que este método se basa en la eficacia de la dispersión de los CNT en el disolvente utilizado. La elección del disolvente se realiza en función de la solubilidad del polímero. Además, los nanotubos no modificados no se pueden dispersar homogéneamente

en la mayoría de los solventes. Nuevamente se establece la importancia de la funcionalización para ayudar en la dispersión y prevenir la re-aglomeración [193].

2.5.7 SELECCIÓN DE CNT

Está quedando claro a partir de experimentos recientes [217]–[223] que los nanotubos de carbono (CNT) están cumpliendo su promesa de ser las fibras de alta resistencia definitivas para su uso en aplicaciones de materiales. Hay muchos problemas pendientes que deben superarse antes de que se puedan fabricar materiales compuestos, que aprovechan las excepcionales propiedades mecánicas de los nanotubos individuales.[147], [224]

Los CNT han atraído la atención debido a que su combinación mejora sus propiedades eléctricas y mecánicas [225]. He y col. [226] preparó PVDF/MWCNT mediante la mezcla de la solución y observó la transformación de una fase α a una fase β mediante la adición de MWCNT. Yu y col. [44] investigaron la formación de la fase β en los compuestos que se prepararon sonicando la solución de mezcla PVDF/CNT. Se encuentra que la energía requerida para la transformación de cadenas de tipo TGTG a TTT se prepara mediante sonicación y las cadenas de tipo TTT que se absorben firmemente en la superficie de CNT pueden actuar como nucleados de fase β .

Entre estos rellenos, los MWCNT son más prometedores en la mejora de las propiedades eléctricas y mecánicas de PVDF [227], debido a sus características excepcionales, como su gran relación de aspecto, propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas sobresalientes [44], [157], [202], [228]–[230].

Tomando los artículos referentes a PVDF, PMMA y CNT, se hizo una extensa recolección y análisis de información sobre las diferentes tipos, marcas, modelos y especificaciones de CNT utilizados en diferentes artículos científicos [113], [195], [202], [231]–[234]. Después de analizar la información, se elige los tipos de CNT de pared múltiple como los apropiados para el trabajo a desarrollar.

2.6 APLICACIÓN DE MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS EN GENERACIÓN DE ENERGÍA PIEZOELÉCTRICA

Los materiales piezoeléctricos, y en especial los cerámicos, amplían su campo de aplicación día a día. Uno de los campos en los que han entrado con mayor pujanza en los últimos años corresponde a las aplicaciones viales, donde entre otras muchas aplicaciones forman parte de los dispositivos sensores utilizados para monitorizar parámetros como la velocidad [20], [235], [236], presión de neumáticos [16], [237]–[240], el tipo de vehículo [241] o la densidad de tráfico [242]–[245], deformación o sobrecarga de puentes [56], [246], [247], entre otros [19], [21], [41], [240], [248]–[251]. Recientemente, se ha abierto un nuevo campo de investigación en el uso de materiales piezoeléctricos (como generadores y acumuladores de carga) para generar y almacenar energía eléctrica. En general, la intención es utilizar la energía mecánica y térmica del paso del vehículo para generar y acumular energía eléctrica. [38], [53], [256]–[259], [54], [55], [57], [243], [252]–[255] Uno de los problemas básicos de estos desarrollos es contar con un sistema de modelización y banco de pruebas, que pueda realizar ensayos de comportamiento y fatiga en materiales equivalentes a las condiciones reales del entorno de tráfico rodado en el laboratorio, y optimizar la generación y almacenamiento de energía de proceso.

A continuación, se muestran los antecedentes referidos al proyecto que se explica en la tesis.

2.6.1 SISTEMA NEUMÁTICO DE GENERACIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA

En el año 2000 fue la fecha de presentación de una patente en Estados Unidos, *US6291901 B1* [260], en la que se describe un método y un dispositivo para la generación de energía eléctrica a partir de la rotación de una rueda de un vehículo. El dispositivo está dispuesto dentro de una cubierta de neumático e incluye una carcasa de la bobina que tiene una cámara interior con una bobina dispuesta alrededor de la misma, que está alineado para recibir un imán dentro de la cámara. El imán está montado dentro de un alojamiento que

tiene un primer extremo alineado para la recepción en la ranura de la carcasa de la bobina, y un segundo extremo en comunicación con la pared interior de un neumático. A medida que el neumático gira, la deflexión del neumático provoca un movimiento relativo entre el imán y la electricidad de generación de bobina.

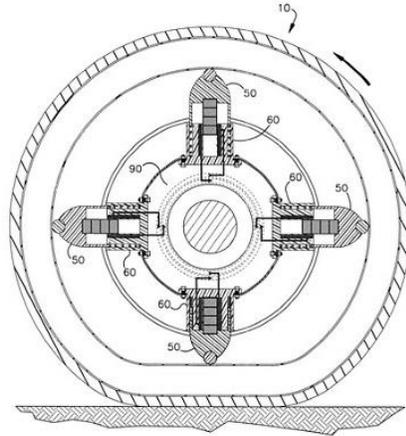


Figura 2-15 Generación de energía eléctrica a partir de la rotación de una rueda.

Este dispositivo, a pesar de parecer muy interesante y ser una buena idea tiene algunos inconvenientes, como la reducción de la eficiencia, por lo que requerirá más potencia del motor. A pesar de no llegar a ser utilizado abrió la puerta a algunas ideas para aprovechar ese estadio en pro de la eficiencia del vehículo.

En 2004 se presentó la patente US 6,807,853 B2 [261]. Un sistema y el método correspondiente para generar energía eléctrica a partir de la energía mecánica de un neumático giratorio se refieren a un dispositivo de generación de energía con una estructura piezoeléctrica y un módulo de acondicionamiento de energía. La estructura piezoeléctrica comprende preferiblemente una pluralidad de fibras piezoeléctricas incrustadas de una manera generalmente unidireccional dentro de una matriz epoxi. Dicha estructura piezoeléctrica comprende adicionalmente capas de electrodos interdigitales en lados opuestos de la configuración de matriz de fibra/epoxi. La estructura piezoeléctrica se monta preferiblemente dentro de una estructura de neumático de manera que se genera una carga eléctrica en la misma cuando el conjunto de rueda se mueve a lo largo de una superficie del suelo. Las capas de electrodos dentro de la estructura piezoeléctrica están acopladas a un módulo de acondicionamiento de energía que rectifica la corriente eléctrica resultante de la estructura piezoeléctrica y la almacena en un dispositivo de almacenamiento de energía, preferiblemente un condensador electrolítico. También se puede proporcionar una batería recargable para almacenar la carga adicional generada dentro de la estructura piezoeléctrica.

Se proporciona una fuente de voltaje regulada a partir de la energía almacenada en el dispositivo de generación de energía y se puede utilizar para alimentar varios sistemas electrónicos integrados en un conjunto de llanta o rueda. Un ejemplo de un sistema electrónico de neumáticos integrado para su uso con el dispositivo de generación de energía descrito corresponde a un sistema de control de neumáticos que transmite de forma inalámbrica información como la presión del neumático, la temperatura y las variables de identificación a una ubicación remota del receptor.

Las fibras piezoeléctricas como fuente de recolección fueron consideradas en patentes por Adamson y col en 2004[261], [262]. En 2007, B. Blixhavn y col. presentaron una patente [263] con un sistema que incluía varios dispositivos piezoeléctricos montados en neumático. Los dispositivos proporcionaban señales de salida en respuesta a la deformación de la llanta. Un convertidor de energía se conectaba a un procesador para determinar los parámetros del neumático. En 2011, Heise y col. presentaron la patente [264] de un modelo de neumáticos con convertidor piezoeléctrico.

2.6.2 GENERACIÓN ELÉCTRICA BASADA EN LA DEFORMACIÓN CÍCLICA DE LAS LLANTAS

Los materiales piezoeléctricos pueden convertir la energía mecánica en energía eléctrica, y viceversa. Se han propuesto algunas ideas interesantes para utilizar esta propiedad para aprovechar la energía del calor o vibración. Una de tales ideas es recuperar energía a partir de las ruedas de un vehículo en marcha. En una configuración típica para esta aplicación, las unidades piezoeléctricas están unidas a los revestimientos interiores de neumáticos. A medida que las ruedas giran, los neumáticos se deforman y relajan continuamente a medida que interactúan con la carretera, haciendo que, las unidades piezoeléctricas, generen una tensión periódica con una frecuencia dependiente de la velocidad. La energía que se genera puede ser utilizada como auxiliar de energía para prolongar la vida de las baterías. [252], [262]

Para disponer de una deformación constante de los neumáticos es indispensable que estén en movimiento. Esto es un proceso de muy baja eficiencia, además de costo alto, pues una enorme cantidad de energía es utilizada para mover la masa vehicular.

Hasta la fecha, la mayoría de las referencias sobre la recolección de energía para vehículos se centran completamente en el neumático. Varios estudios dependen de la deformación de los neumáticos al tocar el suelo. Lee y col. [19] unieron el compuesto piezoeléctrico directamente al interior del neumático y presentó una densidad de potencia de $1.37 \mu\text{W}/\text{mm}^3$. Maurya y col. [20] adoptó un enfoque similar con el fluoruro de polivinilideno (PVDF) para obtener la potencia máxima de $580 \mu\text{W}$ e intentó evaluar la influencia de la temperatura. Guo y col. [29] presentó una serie de nano generadores triboeléctricos comprimidos de estructura hexagonal en el neumático y obtuvieron 1.9 mW con 8 unidades. Varios estudios dependen de la aceleración del impacto de los neumáticos con algunas estructuras auxiliares. Singh y col. [21] diseñó una estructura en voladizo instalada en la superficie interna del neumático e investigó la influencia diferencial de la superficie de la carretera mojada o seca. En un estudio de seguimiento, Eshghi y col. [22] hizo un prototipo y alimentó un transmisor de datos inalámbrico experimentalmente. Tornincasa y col. [26] propuso una cosechadora compacta de base magnética con un resorte magnético asimétrico incrustado dentro del neumático. Sin embargo, la mayor parte de la investigación previa sobre neumáticos ha sido de naturaleza exploratoria. Según los informes del proyecto europeo *APOLLO* sobre neumáticos inteligentes [265], los sensores y el equipo no son adecuados para insertarse en los neumáticos debido a los movimientos de rodamiento severos. Además, vale la pena considerar la compatibilidad con los neumáticos de goma y los problemas de durabilidad.

Se propusieron algunos cosechadores de energía montados en el borde de la llanta, que diferían de los incrustados en el neumático. Wang y col. [27], [28] propusieron una cosechadora electromagnética que puede coincidir con la frecuencia de rotación. Sin embargo, hay ciertos inconvenientes asociados con el uso de imanes. El funcionamiento de algunos sensores magnetoeléctricos cerca del neumático puede verse afectado y el imán también es fácil de atraer clavos y otros desechos, lo que puede causar accidentes como pinchazos. Wu y col. [23] propusieron una cosechadora de energía con estructura de balancín

con PVDF instalado en la banda de rodamiento y obtener $5.625 \mu\text{W}$ a 750 rpm. En la posición de instalación similar, Roundy y col. [24] diseñaron una cosechadora de péndulo offset más grande para alimentar una transmisión de RF en un rango de velocidad de 10 a 155 km / h. Sin embargo, estos dispositivos se instalan entre el neumático y la llanta, lo que no es conveniente para el mantenimiento. Yu-Jen y col. [25] propusieron una cosechadora de energía piezoeléctrica con un voladizo trapezoidal instalado en el exterior de la llanta, que es adecuada a velocidades que oscilan entre 200 y 700 rpm. Sin embargo, la gran cosechadora externa aumentará el ancho del automóvil y la estructura aumentará la inseguridad al conducir.

En 2010 F. Liu y col. [250] presentaron una investigación numérica de la mecánica de contacto entre los bloques de la banda de rodamiento y un camino liso para un neumático que rueda libremente. El material de la banda de rodamiento se modeló como un material viscoelástico lineal utilizando una aproximación de la serie Prony. Se utilizó una plataforma de prueba de contacto rodante a pequeña escala para validar el modelo de material y una simulación 3D de elemento finito (FE) al capturar los movimientos de impacto y liberación de un bloque de la banda de rodadura. Se demostró que el efecto de la velocidad de rodamiento es más significativo que los efectos de la temperatura al cambiar la fuerza de contacto de la banda de rodadura. Se utilizaron modelos de resorte viscoelástico simplificado [266] y de resorte viscoelástico [267].

Las limitaciones del modelo anterior incluyen la falta de modelado térmico ya sea del bloque o de la banda de rodadura; Lin y Hwang [268] muestran que estos podrían ser importantes, sobre todo porque es probable que las fuentes de calor estén relativamente localizadas. Sin embargo, la inclusión de tales efectos requeriría un esfuerzo significativo, que podría evitarse mediante una elección juiciosa de la temperatura. También se reitera que el trabajo presentado en este documento se relaciona solo con condiciones de carreteras suaves. Las carreteras en mal estado contactarán solo en parte de un bloque de la banda de rodadura, y luego a diferentes alturas e intensidades dependiendo del perfil de la carretera. Un modelo alternativo, que explica tales efectos, se incluye en [269].[250]

Varela y el Dr. Fernando Z. Sierra Espinosa [38] iniciaron con este proyecto con el objetivo de recuperar una parte de la energía que es pérdida en el movimiento de la masa vehicular y

lo que éste carga. En otras palabras, con este proyecto, la potencia generada por un automóvil de cierta masa, a cierta velocidad y distancia de desplazamiento, se puede utilizar para mejorar la autonomía del automóvil. Esto significa que la misma gasolina gastada en un viaje determinado puede conducir a la recuperación de energía al generar una potencia de voltaje atractiva para una variedad de usos, como cargar la batería.[38]

Se han usado polímeros y resinas como sensores dentro de los neumáticos [237], sin embargo, no había sido propuesta la tensión como fuente para la generación de electricidad a través de la excitación de polímeros piezoeléctricos.

En el año en curso (2020), Riu y col. [30] propusieron una rueda inteligente con la función de recolección de energía, que convierte la energía mecánica giratoria de la rueda en energía eléctrica, y suministra energía al sensor de baja potencia dentro de la rueda para crear un sistema inalámbrico autoalimentado. La energía cosechada se puede utilizar para alimentar el sensor directamente, y el resto se puede almacenar en una batería o un supercondensador para alimentar el sensor en estado estacionario (por ejemplo, cuando se espera una luz de tráfico).

2.6.3 ANÁLISIS DE LA DEFORMACIÓN EN LOS NEUMÁTICOS PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA EN AUTOMÓVILES [38], [270]

Partiendo de la hipótesis de que el esfuerzo generado en los neumáticos de los automóviles al circular podría ser utilizado para generar electricidad, se hicieron una serie de simulaciones en *Ansys workbench*. Con la ayuda del software de diseño por computadora Solidworks, la geometría de una llanta de tipo 175/75R13 se digitalizó y treinta y nueve elementos generadores piezoeléctricos le fueron agregados digitalmente. Este modelo de llanta se sometió a diferentes condiciones de peso y velocidad.[38]

Dadas las propiedades combinadas del piezoeléctrico y el caucho, las películas que se podrían instalar se ven obligadas a ser de espesores muy bajos en forma de películas muy delgadas.

Fue utilizada una película de polímero piezoeléctrico conocido como fluoruro de polivinilideno (PVDF) de 0.5 mm de espesor fabricada por Piezotech [271], la cual se instaló en contacto con la pared interna de la banda de rodamiento de los neumáticos. La deformación y el esfuerzo se calcularon en la zona de la banda de rodamiento en función de la velocidad de rotación y el peso del automóvil [38].

Como novedad, en esta tesis se demuestra que la energía generada está en función del peso y la velocidad.

Comparando los resultados obtenidos utilizando la película con resultados antes publicados [250], [272], se obtiene la *Fig. 2-16*.

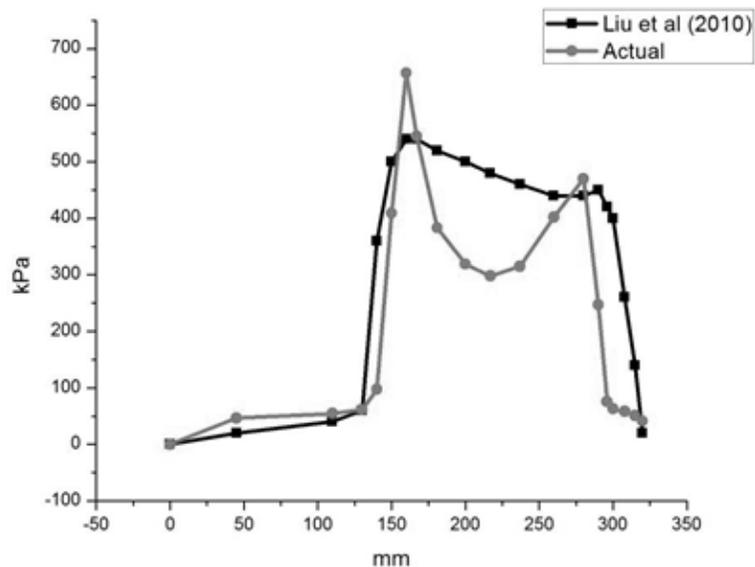


Figura 2-16 Gráfica del esfuerzo normal en el plano medio de la vista lateral. [38]

La línea oscura representa los resultados obtenidos en 1999 por la Universidad de Cambridge [272] y publicados por Liu y col. [250] obtenidas después de realizar simulaciones numéricas del efecto de la deformación de los neumáticos en contacto con carreteras lisas. La línea gris muestra los últimos valores del esfuerzo normal obtenidos, de forma longitudinal sobre el plano medio de la llanta. Las gráficas son similares, pero guardan ciertas diferencias que se le pueden atribuir a las propiedades de los materiales y las condiciones de la simulación, así como a las diferencias entre la simulación y las técnicas que [272] se utilizaron

para hacer el cálculo. Esta comparación fue de utilidad para hacer una muy breve validación de los datos obtenidos numéricamente en el estudio [38].

Al efectuar la conversión de esfuerzo en MPa a unidades de carga eléctrica en Coulombs, se observó que la intensidad de la carga eléctrica aumenta de forma prácticamente lineal con el aumento de la velocidad. El aumento del peso del automóvil también causó un incremento casi lineal en la carga eléctrica, por lo que se concluyó que el aumento tanto del peso como de la velocidad aumenta la generación eléctrica en los piezoeléctricos. [38] Con base en los resultados se notó que es posible generar una poderosa corriente eléctrica por medio de materiales piezoeléctricos colocados dentro del neumático, en contacto con el cuerpo de caucho, que son excitados a través de una velocidad de deformación cíclica.[38]

2.6.4 DESARROLLO DE UN COMPOSITO POLIMÉRICO A BASE DE PMMA Y PVDF COMO MATERIAL PIEZOELÉCTRICO PARA GENERACIÓN ELÉCTRICA EN NEUMÁTICOS [40]

En este trabajo se estudiaron compuestos poliméricos hechos a partir de polifluoruro de vinilideno (PVDF) y polimetilmetacrilato (PMMA) con diferentes concentraciones. Se hicieron películas para realizar diferentes estudios y así poder conocer a detalle sus propiedades y características. Así mismo, se probaron en el primer banco de ensayos, o Equipo de Pruebas 1 (EP1, [Sección 2.6.5.1](#)), para determinar su factibilidad de aplicación en neumáticos para generación de energía eléctrica.

La composición de PVDF/PMMA de 40/60 ha sido estudiada para ser la más favorable en la conducción iónica tal como resulta de dos tipos independientes de mediciones: auto-difusión de litio y conductividad iónica. El resultado de estas dos técnicas indica que la máxima conductividad, con 40% de PVDF, es debido a la dinámica de iones de Li^+ . [273]

2.6.5 EQUIPOS DE PRUEBA ANTERIORES

Para llevar a cabo una propia simulación/medición de las películas elaboradas fue indispensable el análisis de los equipos de prueba (EP) antes utilizados que permitiera mejorar la simulación de la deformación que sufren éstas dentro del neumático.

2.6.5.1 EP1

El primero de los equipos de pruebas [34] fue uno desarrollado en base al de Vázquez Rodríguez y col. [41]. El banco de pruebas está en función de diversas variables:

- La fuerza a la que es sometida nuestro componente piezoeléctrico en este caso el PVDF (fluoruro de vinilideno). Afecta directamente a la compresión que se desarrolla en la filmina piezoeléctrica, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$C = \sigma \cdot d \cdot A \quad (2-9)$$

En donde:

- C [C/s] = es igual la carga eléctrica que está dada por coulomb / segundo
 - σ [Pa] = Esfuerzo en pascales
 - d [C/N] = es el coeficiente piezoeléctrico en Coulomb/Newton
 - A [m²] = es el área deformada de la filmina piezoeléctrica en metros cuadrados
- La carga eléctrica está dada por 1 coulomb por cada segundo, que es igual a 1 Ampere por cada segundo. Es decir, que por cada segundo que pase el piezoeléctrico generará una unidad de carga.
 - El coeficiente piezoeléctrico dependerá del espesor de la filmina piezoeléctrica y el dato será proporcionado por el fabricante del material. En este caso analizaremos el comportamiento de una filmina de 28 pm (pico metros) y su coeficiente es de entre 6 y 10E-12 C/N.
 - El área que se toma en cuenta es el área afectada, excitada o deformada del material piezoeléctrico la cual es medida en metros cuadrados.

Existe otra variable que es fundamental en la generación de energía eléctrica y está involucrada con el funcionamiento de nuestro prototipo de pruebas de generación de energía eléctrica.

El dispositivo está elaborado para excitar a la filmina piezoeléctrica de manera consecutiva y con una frecuencia regulable para poder observar el comportamiento de la filmina.

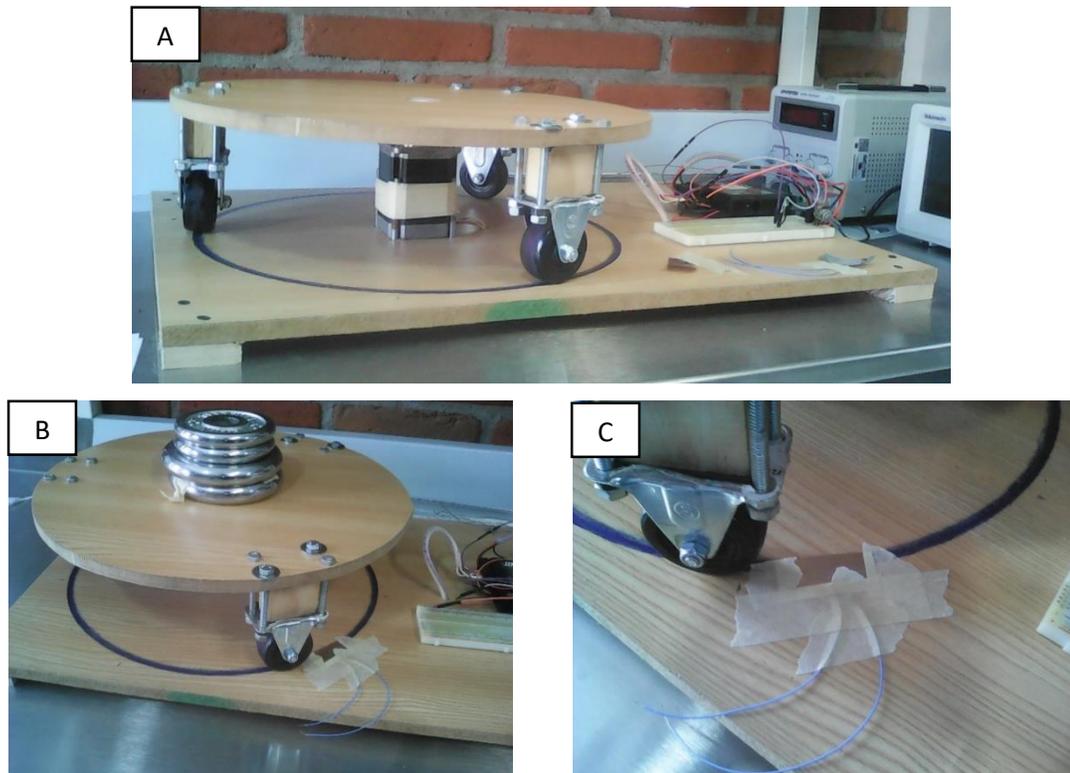


Figura 2-17 EP1. A) Prototipo de banco de pruebas para caracterizar materiales piezoeléctricos. B) Banco de pruebas sometido a fuerza mayor. C) Material piezoeléctrico sujetado a la base del recorrido de la llanta del banco de pruebas.

2.6.5.2 EP2

Un segundo banco de pruebas en el cual se utilizaron álabes en lugar de llantas, también basado en el que se muestra en [34], [41], simula las condiciones de excitación que reciben los materiales de tipo piezoeléctrico en las aplicaciones en carretera, lo que permite probar

la velocidad de las ruedas que excitan el material, así como la presión o la tensión de la unidad que es transmitido, que es ajustable.

Se montó una turbina de velocidad variable de tres álabes en el eje del rotor de un motor eléctrico de CC (Figs. 2-18A, B). Una vez que la turbina gira sobre su eje, cada punta de la pala interactúa con los materiales de muestra piezoeléctricos para producir una presión/deformación en ella con el fin de generar un voltaje, que se convirtió en una señal de corriente eléctrica en una placa construida internamente (Figs. 2-18C, D). La señal se muestra en un osciloscopio TBS1102 por Tektronix Inc. (Fig. 2-18E) y se envía como digital a la computadora para su posterior análisis.

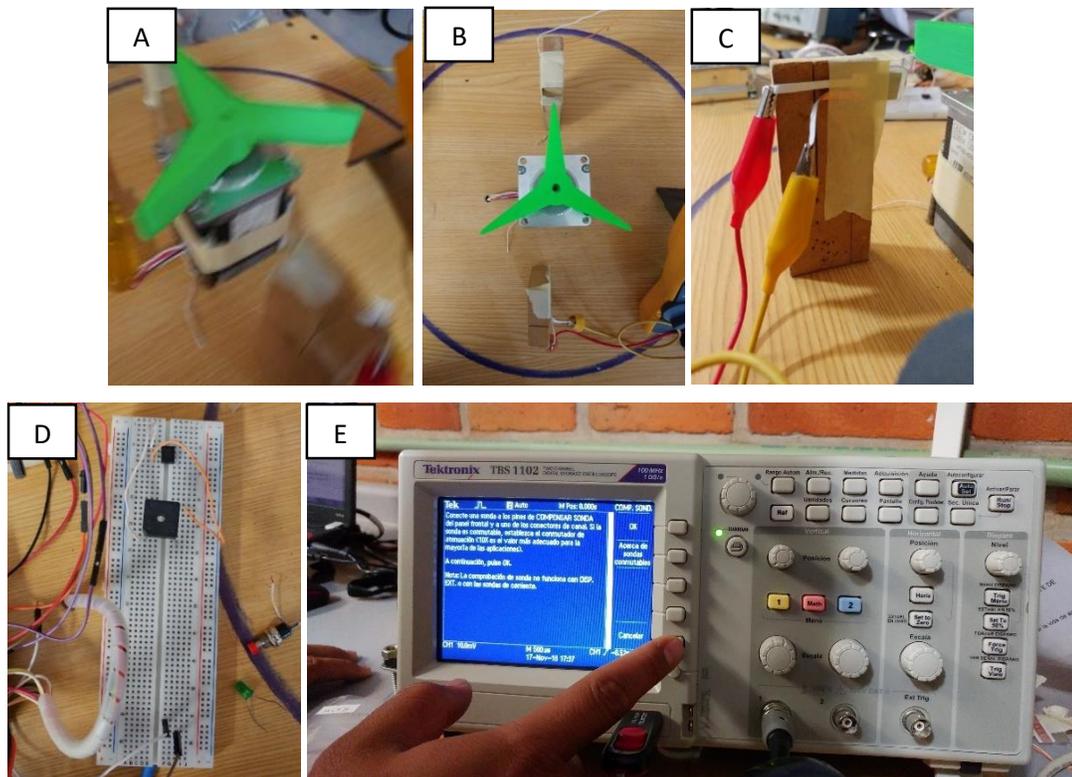


Figura 2-18 EP2. Grupo de turbinas y motores eléctricos (A y B), prueba de muestra (C) y cableado a placa (D), visualización y análisis de procesamiento de señal analógica (E).

2.7 ADITIVO

Los aditivos son fundamentales para obtener materiales que se puedan utilizar al final, la cantidad de opciones disponibles para estos aditivos es impresionante, pero los fabricantes deben considerar estos aditivos para que el producto sea adecuado para las aplicaciones necesarias.

La química de los aditivos es compleja y en muchos casos implica reacciones químicas, para asegurar su funcionamiento, es necesario conocer los requisitos que el material final debe cumplir, por ejemplo, los plásticos diseñados para sombras no necesitan ser resistentes a los rayos UV, pero pueden necesitar ser resistentes a la propagación de llamas, como los televisores.

Para satisfacer las necesidades de los usuarios de productos plásticos, existen muchas formas de modificar las materias primas, esta vez es el punto de contacto de los aditivos, lo que nos permite modificarlos a través del sistema de mezcla.

Los aditivos deben cumplir los siguientes requisitos:

- Fácil de dispersar en el plástico.
- Mejorar propiedades al producto.
- Facilitar el procesamiento.
- No ser tóxico.
- No desarrollar efectos secundarios

2.7.1 DIYODOMETANO (DIM)

El diyodometano o yoduro de metileno, comúnmente abreviado *DIM*, es un compuesto organoyodado. El DIM es un líquido incoloro; sin embargo, se descompone al exponerse al yodo liberador de luz, que colorea las muestras de marrón. Es ligeramente soluble en agua, pero soluble en solventes orgánicos.

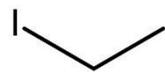


Figura 2-19 Estructura química del DIM.

CAPÍTULO 3 MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se muestran los datos referentes a los materiales utilizados en las mezclas, así como la preparación de las muestras, las técnicas experimentales y equipos que fueron utilizados para obtener los resultados de los diferentes estudios aplicados a las muestras de los cinco experimentos que fueron realizados, los cuales también son descritos.

3.2 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES UTILIZADOS

Con el objetivo de mejorar los resultados obtenidos en la maestría [40], con muestras de PVDF/PMMA, se recolectó información de artículos científicos, estudios y otras fuentes para la correcta selección de los materiales a usar, se llegó a la selección de los MWCNT como principal opción. Sin embargo, había varias opciones para los componentes y modos de preparación de las muestras, de las que destacaron 4. A continuación se darán los detalles de todos los componentes utilizados. Todos los materiales utilizados fueron suministrados por *Sigma-Aldrich* [274], *Fermont* [275] y *Meyer* [276].

3.2.1 POLÍMEROS

Después de una investigación sobre los polímeros que podrían ser utilizados, tomando en cuenta factores como costo, propiedad mecánica y propiedad piezoeléctrica, entre otros, se decidió experimentar con tres polímeros; los polímeros utilizados son:

- El Polifluoruro de Vinilideno (PVDF),
- El Polimetacrilato de Metilo (PMMA), y
- El Polivinilpirrolidona (PVP)

Tabla 3-1 Características generales PVDF suministrado por Sigma-Aldrich® [277]

Propiedad	Valor	Aspecto físico	Gránulos
Nombre común	Polifluoruro de vinilideno	Color	Blanco
Nombre químico	poli(1,1-difluoroetileno)	Olor	Inodoro
Otros nombres	poli(fluoruro de vinilideno)	Propiedades químicas	
Número CAS	24937-79-9	Punto de fusión	165°C (329°F)
MDL	MFCD00084470	Presión de vapor	20 hPa (15 mmHg) a 32 °C (90 °F)
SDS #	7194	Densidad	1.78 g/mL a 25 °C (77 °F) (DIN 53479)
Fórmula	(C ₂ H ₂ F ₂) _x	Temperatura de descomposición	370°C (698°F)
Proveedor	Sigma-Aldrich		
SKU	427152		
Propiedades físicas			

Tabla 3-2 Características generales PMMA suministrado por Sigma-Aldrich®. [278]

Propiedad	Valor	Fórmula	(C ₅ H ₈ O ₂) _n
Nombre común	Polimetilmetacrilato	Proveedor	Sigma-Aldrich
Nombre químico	[1-(4-methoxyphenyl)propane-2-yl](methyl)azane]]	SKU	182230
Nombres comerciales	Degalan, Diakon, Perspex, Plexigras, Vedril	Propiedades físicas	
Número CAS	9011-14-7	Aspecto físico	Polvo o cristales
MDL	MFCD00134349	Color	Blanco
		Olor	Inodoro
		Propiedades químicas	
		Punto de fusión	177-178°C

Tabla 3-3 Características generales PMMA suministrado por Sigma-Aldrich®. [279]

Propiedad	Valor	Proveedor	Sigma-Aldrich
Nombre común	Polivinilpirrolidona	SKU	PVP40
Nombres comerciales	Povidona o PVP	Propiedades físicas	
Número CAS	9003-39-8	Aspecto físico	Polvo
MDL	MFCD00149016	Cantidad	1 l.
Fórmula	(C ₆ H ₉ NO) _n	Color	Blanco
		Olor	Inodoro

3.2.2 MWCNT

Tabla 3-4 Características generales MWCNT suministrado por Sigma-Aldrich®. [176]

Propiedades	Valor
Aglutinamiento	> 98% de base de carbono
Forma	Polvo
Composición	carbono, > 98% (impurezas totales de metales)
Características	Diseño para eficiencia energética
O.D.xL	6-13 nm × 2.5-20 μm
Tamaño	10 μm, longitud promedio, TEM

	12 nm, diámetro promedio, HRTEM
Embalaje	1 g en botella de vidrio
Forma física	Espesor de pared promedio 7-13 capas de grafeno
Preparación	Método de deposición química de vapor (CVD)
Proveedor	Sigma-Aldrich
SKU	698849

3.2.3 DIM (ADITIVO)

Tabla 3-5 Características generales DIM suministrado por Sigma-Aldrich®. [280]

Propiedades	Valor
Nombre común	Diyodometano
Otros nombres	Yoduro de metileno
Número CAS	75-11-6
Fórmula	CH ₂ I ₂
Proveedor	Sigma-Aldrich
SKU	158429
Propiedades físicas	
Aspecto físico	Líquido incoloro, verde-amarillo a amarillo

Densidad	3.325 g/mL a 25 °C (lit.)
Punto de fusión	5.4 a 6.2 C
Punto de ebullición	182.1 C; 359.7 F; 455.2 K
Estructura	
Coordination geometry	Tetragonal
Molecular shape	Tetraedro

3.2.4 SOLVENTES

3.2.4.1 POSIBLES SOLVENTES

Aun contando con referencias de los solventes utilizados en los polímeros arriba mencionados se debían de realizar pruebas para asegurar el funcionamiento de éstos en la investigación. A continuación, se muestran los detalles de la investigación e información recopilada y, en el *Capítulo 4* se muestran las pruebas elaboradas y los resultados obtenidos.

Para hacer los compositos es necesario conocer el tipo de solvente que se utilizará para la formación de las mezclas, en los que se disolvieran tanto el PVDF, el PMMA y el PVP, así como se dispersaran los CNT seleccionados.

Después de hacer investigación, se identificaron los principales solventes para esos polímeros, los cuales se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3-6 Solventes para PVDF, PMMA, PVP y CNT.
[169], [281]–[289]

PVDF	PMMA	PVP	CNT
DMF	THF	DMF	DCB
DMSO	NMP	NMP	Metanol
THF	DMF	DMSO	Acetona
NMP	MEK	ADI	Clorofrmo
TMU	SEC	DMAC	NMP
TEP	DMSO	TEP	DMF
DMA	CDM		DMSO
HMPA	Benceno		ADI
TMP	Tolueno		
MEK	Acetona		

3.2.4.2 SOLVENTES SELECCIONADOS

Los solventes utilizados se listan a continuación y, en los siguientes subtemas, se muestran sus datos técnicos y características.

- Tetrahidrofurano (THF)
- N-metil-2-pirrolidona (NMP)
- Dimetilformamida (DMF)
- Agua des-ionizada (ADI)
- Acetona (DMK)

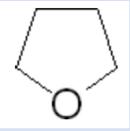
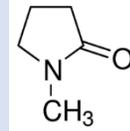
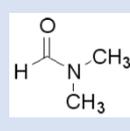
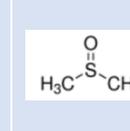
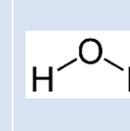
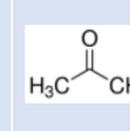
El THF utilizado fue suministrado por *Fermont*, modelo PQ02881 [290]. Es importante destacar que la marca utilizada no cuenta con los datos, por lo cual se anexó la información de otra. El NMP utilizado fue suministrado por Sigma-Aldrich, con SKU M6762 y 328634 [291]. El DMF utilizado fue suministrado por *Fermont*, modelo PQ03981 [292]. El DMSO utilizado fue

suministrado por *Fermont*, modelo PQ07001 [293]. El agua des-ionizada (ADI) utilizada fue suministrada por *Meyer*, CAT 0340 [294]. La acetona (Dimetil cetona o DMK) utilizado fue suministrado por *Fermont*, modelo PQ06016 [295].

3.2.4.3 DATOS TÉCNICOS DE SOLVENTES

A continuación, se muestra una tabla con los datos técnicos de los solventes antes mencionados:

Tabla 3-7 Características generales de solventes utilizados.

Datos	THF[290]	NMP[291]	DMF[292]	DMSO[293]	ADI[294]	DMK[295]
Marca	Fermont	Sigma-Aldrich	Fermont	Fermont	Meyer	Fermont
Modelo	PQ02881	M6762	PQ03981	PQ07001	0340	PQ06016
Nombre común	Uxolano	1-metil-2-pirrolidena	Dimetilformamida	Dimetilsulfóxido	Agua desionizada	Acetona
Otros nombres	Tetrahidrofurano	2-pirrolidana, 1-metil Metilpirrolidona	N-N-Dimetilformamida	Sulfóxido de dimetilo	Agua desmineralizada	β-cetopropana Propanona Dimetilcetona
CAS	109-99-9	872-50-4	68-12-2	67-68-5	7732-18-5	67-64-1
Masa molecular	72.11 g/mol	99.13 g/mol	73,09 g/mol	78.13 g/mol	18.02 g/mol	58.08 g/mol
Fórmula	C ₄ H ₈ O	C ₅ H ₉ NO (Hill)	C ₃ H ₇ NO	C ₂ H ₆ OS	H ₂ O	(CH ₃) ₂ CO
Estructura						
Propiedades físicas						
Aspecto físico	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido
Color	Incoloro	Incoloro	Incoloro	Incoloro	Incoloro	Incoloro
Olor	Similar al éter	Aminado	Similar a amida	Sulfuroso	Inodoro	Acre
Propiedades químicas						

pH	~ 7, 25 °C (77 °F)	8.5-10.0 a 100 g/l, 20 °C	7 a 200 g/l, 20 °C	6-8 g/l	5-7 g/l, 20°C	5-6 a 395 g/l, 20 °C
Punto de fusión	-108.5 °C (164,6 K)	-25°C (-13°F)	212 K (-61 °C)	19 °C (292 K)	0 °C	178,2 K (-95 °C)
Punto de ebullición	66 °C (339 K)	202°C (396°F) a 1.013 hPa	426 K (153 °C)	189 °C (462 K)	100 °C	329,4 K (56 °C)
Densidad	0,89 g/cm ³ a 20 °C	1,03 g/cm ³	944 kg/m ³ ; 0,944 g/cm ³	1100,4 kg/m ³ ; 1,1004 g/cm ³	1,000 g/cm ³ .	784 kg/m ³

3.2.5 PIEZOELÉCTRICOS COMERCIALES

Debido a las características antes mencionadas, a nivel comercial existen diferentes productos con propiedades piezoeléctricas, utilizados principalmente como sensores, detectores o convertidores.

3.2.5.1 PELÍCULA (PP)

Para conocer las propiedades de las películas piezoeléctricas PVDF y láminas piezoeléctricas monoorientadas de *Piezotech* [296], ver las tablas mostradas a continuación.



Figura 3-1 Película Piezotech®. En rollo (A) y cortada (B).

Tabla 3-8 Propiedades de las películas piezoeléctricas PVDF.[271]

Characteristics	Bioriented Films
Nominal thickness (μm)	9 to 50
Thickness regularity (%)	± 10
Poled width of roll (cm)	25
Length of roll (m)	Variable: 5 to > 200

3.2.5.2 SENSOR (PS)

Se utilizó el sensor de película piezoeléctrica *LDT0-28K-L* de marca *Measurement Specialties (MEAS)*.

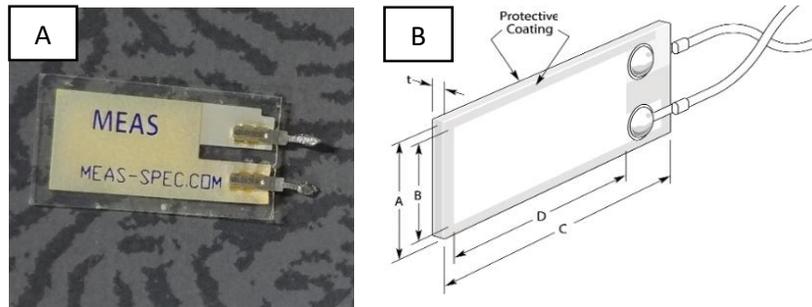


Figura 3-2 Sensor LDT0. Real (A) y medidas (B).

Sus dimensiones son las siguientes:

Tabla 3-9 Dimensiones de Sensor LDT0-28K.

Parte	Película			Electrodo	
Descripción	Largo (A)	Ancho (C)	Grueso (t)	Largo (B)	Ancho (D)
Unidad	mm		μm	mm	
Dimensión	13	25	205	10	14.7

3.3 PREPARACIÓN DE MUESTRAS EN FORMA DE PELÍCULAS

Para poder realizar los estudios de evaluación y caracterización de los materiales a utilizar en los diferentes experimentos, se deben desarrollar las muestras requeridas para cada medición. Todo se explicará a detalle dentro de esta sección.

3.3.1 COMPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS

La obtención de películas de los compositos es necesaria para realizar determinadas caracterizaciones fisicoquímicas, sin embargo, hay que tener varias consideraciones para la elaboración de éstas. Lo primero que se debe tener son los datos de los polímeros y cuales

son solventes apropiados a utilizar. Además, se deben elaborar los compositos con la concentración adecuada para los estudios a realizar.

Otro factor que se debe conocer es la concentración ideal para el formado de las películas por la técnica de spin-coating, y esto se refiere a que la gota que se le aplica no debe de escurrirse por estar muy diluida, o que tampoco la solución esté muy concentrada que no pueda formarse la película o la película quede gruesa. Entonces se procede a realizar pruebas de cada uno de los polímeros que serán utilizados, con la finalidad de conocer su concentración ideal.

Para iniciar con las técnicas experimentales se eligió hacer 7 compositos o mezclas en los que las cantidades de PVDF y PMMA se varían del 0 100% en masa. Los porcentajes seleccionados se muestran en la *Tabla 3-10*, correspondientes a E0:

Tabla 3-10 Porcentajes de polímeros en compositos o muestras de E0. [34], [40]

Mezcla	% en masa	
	PVDF	PMMA
M100	100	0
M85	85	15
M70	70	30
M50	50	50
M30	30	70
M15	15	85
M0	0	100

El principal problema al usar CNT es su escasa dispersión dentro de la matriz, debido a las fuertes interacciones cohesivas entre los nanotubos. Varios enfoques están disponibles ahora en la literatura para dar solución a este problema de la pobre dispersión de CNT, la cual puede superarse o minimizarse, permitiendo una dispersión uniforme de CNT dentro de la matriz polimérica.[297] Debido a eso, después de una amplia investigación, se seleccionaron 4 experimentos principales (E1 a E4), con variaciones en componentes y formas de preparación, con el objetivo de comparar los resultados.

Para iniciar con E1 y E2, se eligió hacer un total de 6 compositos o mezclas en los que las cantidades de PVDF y PMMA son de 50/50 y 70/30 en masa. Las cantidades de MWCNT son de 0, 1 y 2% en masa. Las proporciones de estos experimentos se muestran en la *Tabla 3-11*.

Tabla 3-11 Porcentajes de polímeros y componentes en compositos o muestras para E1 y E2.

Mezcla	% en masa		
	PVDF	PMMA	MWCNT
M50-0	50	50	0

M50-1	50	50	1
M50-2	50	50	2
M70-0	70	30	0
M70-1	70	30	1
M70-2	70	30	2

En las otras dos técnicas experimentales, E3 y E4, se prepararon 4 muestras con PVDF y 1 o 2% en masa de MWCNT puro o MWCNT envueltos/funcionalizados (P1). Los MWCNT funcionalizados están envueltos de un polímero, PVP (E3) o PMMMA (E4), en una relación 70/30 de masa. Las proporciones de estos experimentos se muestran en la *Tabla 3-12*.

Tabla 3-12 Porcentajes en MWCNT envueltos (P1) y polímeros y componentes en compositos o muestras para E3 y E4.

Mezcla	% en masa		Mezcla	% en masa		
	MWCNT	Polímero (PVP o PMMA)		PVDF	MWCNT	MWCNT envueltos (P1)
P1	70	30	MA-1	99	1	-
			MA-2	98	2	-
			MB-1	99	-	1
			MB-2	98	-	2

Para medir apropiadamente las masas de polímero para preparar las mezclas se utilizó una balanza de precisión analítica marca *Sartorius™* modelo *CP324S* con protector contra corrientes. Es importante que la balanza esté bien nivelada para obtener mediciones correctas.

3.3.2 OBTENCIÓN DE MUESTRAS

Para poder hacer todas las películas de los Experimentos 1 y 2, se elaboraron compositos finales con una concentración de 125 mg/ml con DMF como solvente.

Para los Experimentos 3 y 4 fue diferente ya que su preparación se dividió en 2 partes:

- 1) Los MWCNT fueron envueltos en polímero (E3: PVP y E4: PMMA), los polímeros con los MWCNT a una concentración de 1.075 mg/ml de solvente,
- 2) El mezclado con PVDF, el PVDF se disuelve en DMSO a 80 mg/ml y los MWCNT puros o MWCNT envueltos se disuelven en DMSO a una concentración de 0.5 mg/ml.

Para la preparación de las muestras se optó por la deposición en solución.

Para las muestras que se utilizaron en el equipo de pruebas desarrollado (EP3), se consideró otra forma de preparación, en la que se hacen más densas (menos solvente) con el objetivo de evitar que los MWCNT se asienten durante el secado de la película. En el siguiente capítulo se muestran las pruebas realizadas y las condiciones finales bajo las que se elaboraron las muestras utilizadas en el EP3.

Teniendo todo preparado, se hicieron las mediciones (*Tablas 3-13 a 3-19*) y prepararon las muestras respectivas a utilizar en cada medición. El último paso para la obtención de las muestras fue la disolución de estas, para esto se utilizó el baño ultrasónico. El equipo utilizado es un modelo *Branson 2510R-DHT*, marca *Bransonic®*.

Tabla 3-13 Contenidos de viales en muestras E0.

Muestra	% en masa		mg		ml	
	PVDF	PMMA	PVDF	PMMA	NMP	THF
M100	100	0	625	0	2.5	2.5
M85	85	15	531.25	93.75	2.5	2.5
M70	70	30	437.5	187.5	2.5	2.5
M50	50	50	312.5	312.5	2.5	2.5
M30	30	70	187.5	437.5	2.5	2.5
M15	15	85	93.75	531.25	2.5	2.5
M0	0	100	0	625	2.5	2.5

Tabla 3-14 Contenidos de viales en muestras de E1.

Muestra	% en masa			mg			ml
	PVDF	PMMA	MWCNT	PVDF	PMMA	MWCNT	DMF
M50-0	50	50	0	312.5	312.5	0	5
M50-1	50	50	1	312.5	312.5	6.25	5
M50-2	50	50	2	312.5	312.5	12.5	5
M70-0	70	30	0	437.5	187.5	0	5

M70-1	70	30	1	437.5	187.5	6.25	5
M70-2	70	30	2	437.5	187.5	12.5	5

Tabla 3-15 Contenidos de viales en muestras de E2.

Muestra	% en masa			mg			ml	mg
	PVDF	PMMA	MWCNT	PVDF	PMMA	MWCNT	DMF	DIM
M50-0	50	50	0	312.5	312.5	0	5	0
M50-1	50	50	1	312.5	312.5	6.25	5	0.1875
M50-2	50	50	2	312.5	312.5	12.5	5	0.375
M70-0	70	30	0	437.5	187.5	0	5	0
M70-1	70	30	1	437.5	187.5	6.25	5	0.1875
M70-2	70	30	2	437.5	187.5	12.5	5	0.375

Tabla 3-16 Contenidos de viales en muestras de E3P1 (MWCNT envueltos con PVP).

Muestra	% en masa		mg	ml	mg
	MWCNT	PVP	MWCNT	H ₂ O	PVP
P1	70	30	150	200	65

Tabla 3-17 Contenidos de viales en muestras de E3 (mezclado con PVDF).

Muestra	% en masa			mg	ml	mg	ml	
	PVDF	MWCNT	E3P1	PVDF	DMSO	MWCNT	E3P1	DMSO
MA-1	99	1	-	400	5	4	-	8
MA-2	98	2	-	400	5	8	-	16
MB-1	99	-	1	400	5	-	4	8
MB-2	98	-	2	400	5	-	8	16

Tabla 3-18 Contenidos de viales en muestras de E4P1 (MWCNT envueltos con PMMA).

Muestra	% en masa		mg	ml	mg
	MWCNT	PMMA	MWCNT	DMK	PMMA
P1	70	30	150	200	65

Tabla 3-19 Contenidos de viales en muestras de E4 (mezclado con PVDF).

Muestra	% en masa			mg	ml	mg	ml	
	PVDF	MWCNT	E4P1	PVDF	DMSO	MWCNT	E3P1	DMSO
MA-1	99	1	-	400	5	4	-	8
MA-2	98	2	-	400	5	8	-	16
MB-1	99	-	1	400	5	-	4	8
MB-2	98	-	2	400	5	-	8	16

Se limpió el agua del baño ultrasónico y se puso a la medida correcta. Se ajustó una lámina gruesa de hule espuma para sostener los viales mientras están en el baño ultrasónico y así sean disueltos al mismo tiempo. Las muestras se pusieron con cuidado, al mismo nivel del agua para que los granos de polímero se disolvieran y, a la vez, evitar que los viales se rompieran.

3.3.3 PARÁMETROS PARA OBTENCIÓN DE PELÍCULAS

Antes de poder elaborar las películas se cortaron los portaobjetos en secciones más pequeñas, y así, poder obtener la cantidad de muestras deseadas utilizando menor cantidad de materia prima. En otras palabras, se redujeron los gastos de polímeros y solventes, además de la cantidad de portaobjetos utilizados.

Para realizar el análisis respectivo de cada experimento, se hicieron 5 películas de cada muestra, una para cada técnica experimental ([Sección 3.4](#)):

- 1 de gota para FTIR (50 μ l).
- 1 por Spin Coating (SC) con Cristal de Cuarzo (CC) para UV-Vis.
- 3 por Spin Coating (SC) en Vidrio Corning (VC) para el resto de las técnicas experimentales (SEM/EDS, FESEM, TGA y XRD).

3.3.4 SOLIDIFICACIÓN DE MUESTRAS

Para poder elaborar todos los estudios que se tenían planeados, hacía falta determinar el método de solidificación (evaporación completa de solventes en las películas) de muestras que se utilizaría. Por esto, fue indispensable hacer la comparación de los métodos de solidificación de las muestras que se tienen disponibles: el horno al vacío y la parrilla.

Para escoger el método más adecuado, elegimos utilizar dos muestras con las mismas propiedades utilizando métodos de solidificación diferentes. Se decidió utilizar la M50 (50/50 PVDF/PMMA) para tener las variaciones que pudieren existir con ambos polímeros. Seguimos el método de preparación de muestras ya establecido.

Para el proceso de solidificación de muestras con el horno de vacío, se utilizaron un horno al vacío (marca: *Lab-Line*[™] y modelo 3608-5) y una bomba de vacío (marca: *Vacuubrand*[®] y modelo: RZ 5). Para el proceso de solidificación de muestras con parrilla, se utilizó una parrilla con agitación marca *StableTemp*[™].

Después de realizar y analizar algunas pruebas, se seleccionó el horno al vacío (HV) como la técnica a utilizar pues, además de reducir en gran medida el punto de ebullición del solvente, se reduce el tiempo de secado y evita la contaminación proveniente del entorno.

Habiendo definido el mejor método de solidificación de las muestras a utilizar, se tenía seleccionada la metodología para desarrollar las muestras finales a utilizar para los estudios FTIR y las muestras en polvo para XRD guardadas en tubos eppendorf.

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Teniendo las muestras listas se procede con la realización de los diferentes estudios para obtener información que será de utilidad para conocer sus diferentes propiedades y características. De ese modo podremos elegir la mezcla más apropiada de acuerdo con nuestros intereses e incluso analizar formas de mejorarlas.

3.4.1 UV-Vis

Para este estudio se utilizó un Espectrómetro modelo *GENESYS*[™] 10uv de *Thermo Scientific*[™], utiliza una lámpara de xenón de alta intensidad y una geometría óptica de doble haz que permiten obtener una excelente calidad de datos. Mediante esta técnica determinamos la absorbancia y el gap de energía.

3.4.2 FTIR

El FTIR puede implementar la identificación cualitativa y el análisis cuantitativo de la fase β . [78] Se utilizó un Espectrómetro FT-IR Frontier™ de ParkinElmer™. El software utilizado fue ParkinElmer™ Spectrum®.

3.4.3 SEM Y FESEM

La mayor diferencia entre un FESEM y un SEM radica en el sistema de generación de electrones. Como fuente de electrones, el FESEM utiliza una pistola de emisión de campo que proporciona haces de electrones extremadamente concentrados de alta y baja energía, lo que mejora en gran medida la resolución espacial y permite realizar trabajos a muy bajos potenciales (0.02–5 kV). Esto ayuda a minimizar el efecto de carga en muestras no conductoras y a evitar daños a las muestras sensibles al haz de electrones. [298]

Otra característica muy notable de FESEM es su uso de detectores en lente. Estos detectores, que están optimizados para trabajar a alta resolución y con un potencial de aceleración muy bajo, son fundamentales para obtener el máximo rendimiento del equipo. [298]

A continuación, se muestra la descripción y datos técnicos de los equipos utilizados.

3.4.3.1 SEM-EDS

3.4.3.1.1 Evaporadora

Como metal a evaporar se seleccionó el Oro (Au) ya que es ampliamente utilizado por ser un material conductor.

Antes de poder sacar los estudios, las muestras son preparadas por el método de evaporación de Au con el objetivo de obtener conducción dentro de la cámara del SEM y poder observar morfologías en las muestras presentes. El sistema de vaporación térmica utilizado es INTERCOVAMEX® de modelo TE12.

El TE12 es un Sistema multi-técnicas para depositar 3 materiales de manera simultánea o secuencial (4 posible) por métodos de evaporación (resistiva, por cañón de electrones) y/o por *sputtering* sobre sustratos de hasta 100 mm de diámetro o de 100x100 mm² y para cámara de tipo campana de 12" de diámetro.

Para poder tener las lecturas deseadas se pusieron un total de 30 muestras de aprox. 1 cm² pegadas en 2 platinas. El primer baño se llevó a cabo tratando de obtener una capa de oro (Au) con un espesor de 2 nm. Los parámetros de depósito y el espesor final obtenido se muestran a continuación:

- Cantidad de oro: 10 mg
- Alto vacío: 4.0×10^{-5} Torr
- Voltaje: 1.682 V
- Corriente: 100.8 A
- Tasa de depósito: 0.1 Å/s
- Espesor final: 1.8 nm

El espesor fue poco para que el SEM-EDS pudiera realizar las lecturas, por lo cual se repitió en baño en oro en ambas platinas para aumentarlo. Los parámetros de depósito fueron los siguientes:

- Cantidad de Oro: 15 g
- Tasa de depósito: 0.1 Å/s
- Espesor depositado: 4.2 nm
- Voltaje: 1.838 V
- Corriente: 97.4 A

Estos 4.2 nm se suman a los 1.8 nm del depósito anterior, quedando un espesor total de 6 nm.

3.4.3.1.2 SEM

Muchos de los resultados, incluyendo las platinas utilizadas en la evaporadora, se obtuvieron utilizando el SEM, marca ZEISS™ y modelo LEO 1450 VP®, Está equipado con un espectrómetro de energía dispersa (EDS) permitiendo realizar análisis químicos sobre las superficies de las muestras. La alta resolución en este equipo permite observar precipitaciones inclusiones, partículas de segunda fase con diámetros de hasta 1-2 micras.

Antes de poder sacar los estudios, las muestras son preparadas por el método de evaporación de Au-Pd mediante un plasma ionizado para recubrir superficialmente los polvos del material polimérico con el objetivo de obtener conducción dentro de la cámara del SEM y poder observar morfologías en las muestras presentes. Se utilizó una evaporadora de tipo POLARON SPUTTER COATER™, modelo: SC7620.

Para el manejo y control de la información del EDS se utilizó el software INCA ENERGY™ de la marca OXFORD INSTRUMENTS™. Ésta es una plataforma completamente integrada que ofrece muchas soluciones para microanálisis en el microscopio electrónico.

3.4.3.1.3 EDS

El SEM está equipado con diversos detectores, uno de ellos es el espectrómetro de energía dispersa (EDS), el cual permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en superficies.

Para el manejo y control de la información del EDS se utilizó el software INCA ENERGY™ de la marca OXFORD INSTRUMENTS™. Ésta es una plataforma completamente integrada que ofrece muchas soluciones para microanálisis en el microscopio electrónico.

3.4.3.2 FESEM

El FESEM utilizado es modelo *SU5000* de la marca *Hitachi*. Este equipo permite una transición simple entre el alto vacío y el modo de presión variable. Cuenta con el sistema *EM Wizard* para la operación y control del equipo.

El equipo tiene dos modos de observación, uno muestra la señal producida por los electrones secundarios (*secondary electrons* o SE) y el otro la señal producida por los electrones retro dispersados (*backscattered electrons* o BSE). La señal generada por los electrones secundarios es más sensible a cambios en la morfología que a cambios en la composición de la muestra. En cambio, la señal de retro dispersados es mucho más sensible

a los cambios de composición y es poco sensible respecto a los cambios topográficos. Por esta razón se usa la señal de electrones secundarios para examinar la muestra.

3.4.3.3 EDS

El FESEM está equipado con el sistema de CL (MonoCL4) que cuenta con un detector de deriva de silicio (silicon drift detectors, SDD) XFlash® 6 | 60 de la marca Bruker. Está diseñado para aplicaciones con bajo rendimiento de rayos X, que son comunes en el campo del nanoanálisis. Como el detector alcanza una resolución energética muy buena con 126 eV en Mn K α y las correspondientes resoluciones de C y F, también se puede utilizar cómodamente en el rango de baja energía, que es un requisito para este campo de aplicación.

3.4.4 TGA

Los analizadores termogravimétricos utilizados fueron facilitados por el INEEL (*Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias*), operado por Dr. Ulises León Silva, y por el IER (*Instituto de Energías Renovables*), operado por la Dra. Patricia Altuzar. El método aplicado se basa en la norma ASTM E 1131-08, ISO 11358.

El primero es marca *TA Instruments* serie *TGA 2050*. Para los análisis se pueden hacer mediciones desde los 5 °C hasta los 1000 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min (cuando se generan isoterms) hasta 300 °C/min, con una precisión de ± 1 %. Este equipo se utilizó para las lecturas de las muestras del Experimento 0 (E0).

El segundo es de la misma marca, pero modelo *Q500*. Este ofrece un límite de temperatura más alto. Las condiciones de análisis son una atmósfera de Nitrógeno, una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un intervalo de 20 °C a 900 °C. Este equipo fue utilizado para las lecturas obtenidas en los Experimentos 1 a 4 (E1 a E4).

3.4.5 XRD

Las fases cristalinas se obtienen por difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés). Este análisis se realiza mediante un difractómetro de rayos X modelo *D2 PHASER* de la marca *Bruker*[®], operado por el Dr. René Guardián. Está equipado con un monitor integrado de pantalla plana, una PC integrado que ejecuta *Windows 8.1*, y una unidad SSD ultra-rápido.

La versión del paquete de software *DIFFRAC.SUITE*[®] permite la medición y el análisis de la derecha fuera de la caja, incluso CFR 21 Parte 11. También cuenta con detector *LYNXEYETM*[™]. Este es un detector de una dimensión de "compuesto de silicio" para mediciones de difracción de rayos X ultrarrápidas. Equipado con este detector, el D2 PHASER es capaz de recoger datos de alta calidad con una velocidad sin precedentes, más de 150 veces más rápido que cualquier sistema detector convencional. El detector LYNXEYE opera con todas las líneas de emisión de rayos X características (Cr, Co, Cu o radiación Mo) con una eficiencia >90% (~ 40% para la radiación Mo).

Haciendo el estudio a las 7 muestras del Experimento 0 (E0) obtuvimos 7 archivos tipo RAW y 7 archivos tipo TXT.

Para el resto de los experimentos se utilizó un difractómetro de rayos X marca *RIGAKU* y modelo: *ULTIMA IV*. Como características principales es que cuenta con un ánodo de cobre, un monocromador de grafito y detector de centelleo. Este fue facilitado por el IIE y operado por la Dra. Patricia Altuzar.

3.5 DESARROLLO DE EQUIPO DE PRUEBA PARA MATERIALES PIEZOLÉTRICOS

A continuación, se habla de la elaboración y funcionamiento del equipo de pruebas (EP) para las muestras piezoeléctricas. Para conocer la descripción del resto del equipo de caracterización (detalles de su funcionamiento, las ventajas que ofrecen y otros detalles) consulte el [Apéndice A](#).

El equipo de pruebas reproduce las condiciones de estimulación que los materiales de tipo piezoeléctrico reciben en las aplicaciones en carretera, lo que permite probar dónde la velocidad de las ruedas que excitan el material a medida que la presión o la tensión unitaria que se transmite es ajustable. [58]

Después de haber utilizado otros equipos de pruebas, se decidió desarrollar uno que se enfocara en obtener lecturas más precisas, además de simular con mayor realidad el comportamiento que sufrirían las muestras dentro de un neumático.

Para la lectura e interpretación de datos arrojados por las películas resultantes de los diferentes experimentos, se desarrolló un tercer equipo de pruebas, llamado *EP3*, y el sistema para adquisición y registro de datos de este, llamado *ARDEP3*.

En esta sección se define y propone un banco de ensayos que permite probar materiales piezoeléctricos para aplicaciones viales en sus diferentes configuraciones en un rango de velocidades, posiciones, resistencias y fuerzas aplicadas, lo que cubre sobradamente las condiciones de tráfico real. Tanto el control de variaciones (posición, resistencia y fuerza), el accionamiento del banco, como la recogida de resultados de medida en las pruebas de los compuestos piezoeléctricos (voltaje, corriente y temperatura), se realizan de forma automatizada mediante código informático. La masa que se soporta en el banco es ajustable, permitiendo reproducir las señales obtenidas en aplicaciones donde los materiales piezoeléctricos actúan de sensores enterrados en la calzada para vehículos tanto pesados como ligeros. Gracias a esta nueva herramienta se facilita la investigación con materiales de este tipo en aplicaciones viales optimizando tanto el tipo como la disposición e instalación de los mismos, además de abrir el camino a la novedosa investigación sobre la generación y acumulación de energía eléctrica basada en materiales piezoeléctricos.

A continuación, serán descritas cada una de las etapas y los resultados de cada una de ellas.

3.5.1 DISEÑO EXPERIMENTAL DE EP3

En esta etapa se llevó a cabo el diseño, a grandes rasgos, en 3D de algunas ideas para el equipo de pruebas que se deseaba. Los principales resultados se muestran a continuación.

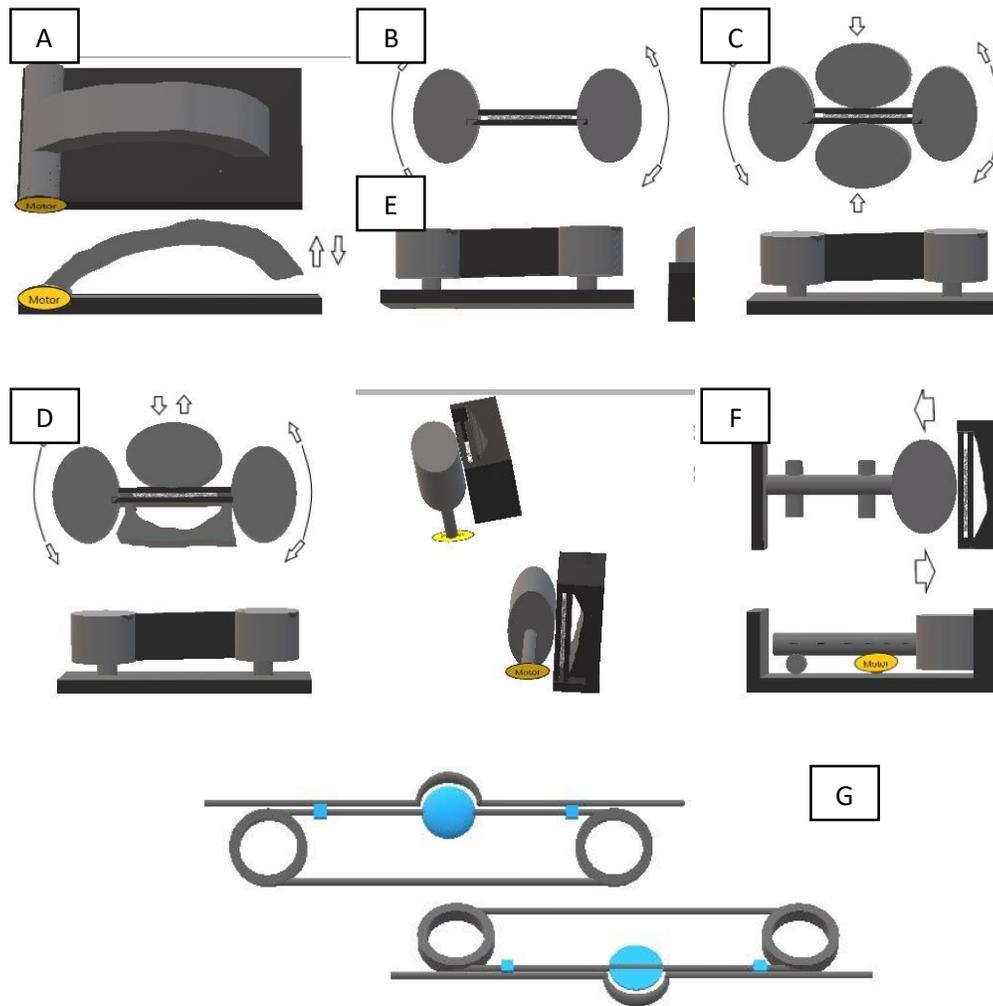


Figura 3-3 Diseños experimentales para equipo de pruebas.

La última imagen fue la más llamativa debido a que resultaba eficiente y sencilla de elaborar.

3.5.2 ACCESORIOS UTILIZADOS

3.5.2.1 ELEVADOR

Para lograr el movimiento en dos ejes, y las piezas necesarias para ello, se decidió utilizar un motor elevador de ventana de un FIAT 500 (2013), incluyendo los accesorios que controla (soporte y rodamientos de cuerda). La corredera del soporte debe ser rediseñada.

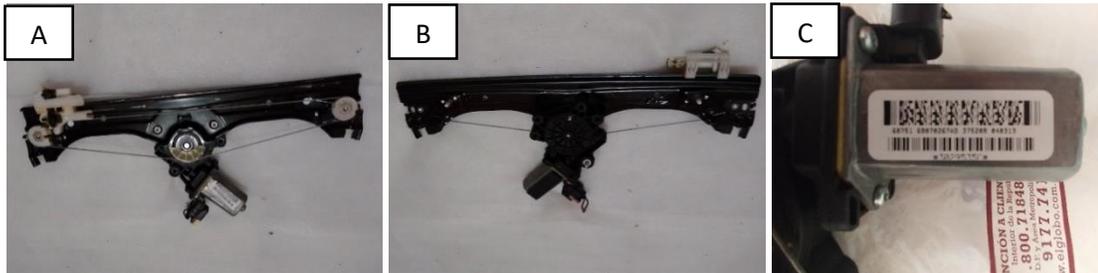


Figura 3-4 Elevador de ventana. Vista frontal (A), trasera (B) y motor (C).

3.5.2.2 RODAMIENTOS

Para fijar el rodillo que tocaría las muestras piezoeléctricas, sería necesario que se sujetara de tal forma que pudiese girar. Para ello se decidió utilizar rodamientos AFBMA 12.2. Dichos rodamientos son capaces de soportar grandes cargas radiales y menores empujes axiales.



Figura 3-5 Rodamiento AFBMA 12.2.

3.5.3 DISEÑO EN SOLIDWORKS

Después de varios cambios y ajustes, se logró tener el diseño final de las piezas por separado, así como de su ensamblaje. Las imágenes se muestran a continuación. Para conocer los detalles ver [Apéndice A-1](#).



Figura 3-6 Piezas del equipo de pruebas. Soporte (A), Rodamiento de cuerda (B), Corredera de riel 1 Y 2 (C y D), Riel (E), Corredera soporte (F), Sujetador de valeros (G), Rodamiento de prueba (H) y Rodamiento AFBMA 12.2.

En la siguiente figura se muestra el diseño del EP3 completo:

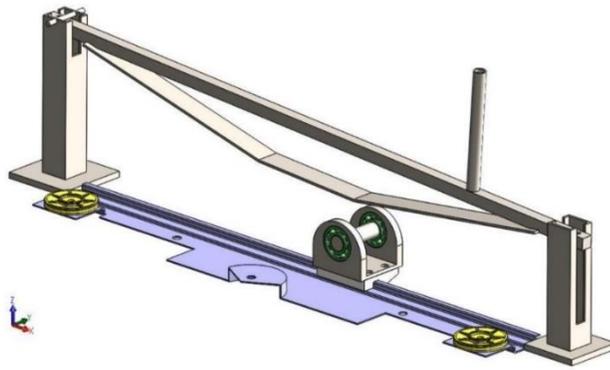


Figura 3-7 Diseño de EP3 completo.

3.5.4 MONTAJE

El banco de ensayos reproduce las condiciones de estímulo que reciben los materiales de tipo piezoeléctrico en aplicaciones viales, permitiendo por tanto realizar pruebas dónde la velocidad de las ruedas que excitan al material como la presión o deformación unitaria que se le transmite es ajustable. A continuación, se describen las etapas de montaje de sus partes.

3.5.4.1 COMPONENTES MECÁNICOS

Esta etapa se llevó a cabo en el Taller de Mecánica con ayuda del torno y la fresadora. Las piezas elaboradas fueron las siguientes:

- Maquinado de sujetador de valeros: Se utilizó un cubo de aluminio de 5x5 cm.
- Montaje de valeros en flecha.
- Montaje de valeros y flecha en pieza maquinada.

Para poder implementar la corredera de soporte con su nuevo diseño fue necesario hacer algunos ajustes al elevador.



Figura 3-8 Ajustes para Corredera de soporte.

El sujetador de valores fue elaborado, después de completar el diseño anterior, con ayuda de la fresadora.



Figura 3-9 Elaboración de Sujetador de valores.

Completado el sujetador, se atornilló a la corredera de soporte. Después, el elevador fue sujetado a la base de acrílico. Los sensores para invertir la polaridad en el elevador se sujetaron con tornillos a unos cortes de acrílico que, a su vez, fueron fijados a la base en ambos costados del elevador.

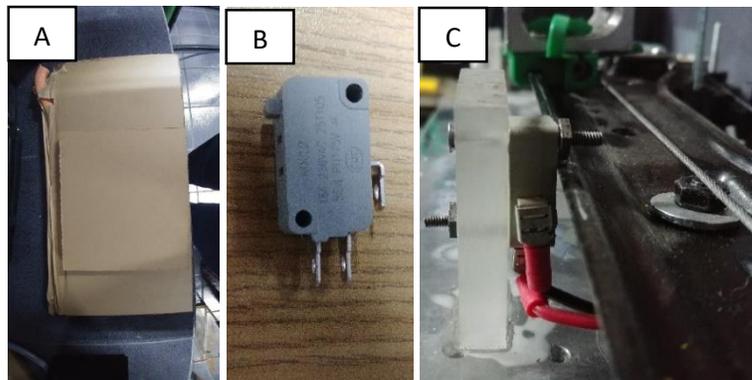


Figura 3-10 Base de acrílico (A), sensor para invertir polaridad (B) y sensor fijado a base (C).

Para poder poner las películas piezoeléctricas a probar, se colocaron en el riel un par de tiras de PVC espumado que tienen como función simular el material de las llantas y evitar que tengan contacto directo con el Riel y el Rodamiento de prueba. Una vez completada, fue sujeta a una base de montaje.

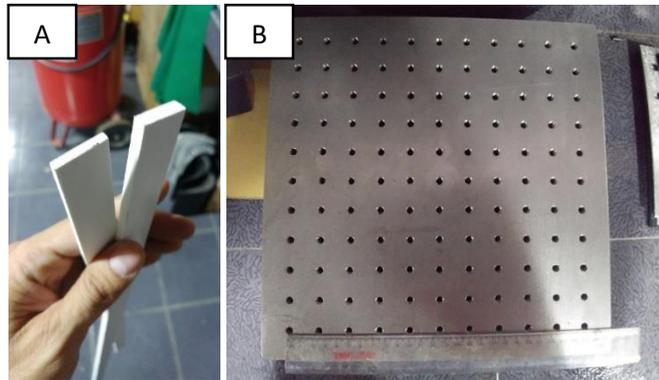


Figura 3-11 Tiras de PVC espumado (A) y base de montaje (B).

Una vez completado lo anterior, el EP3 quedó completado:

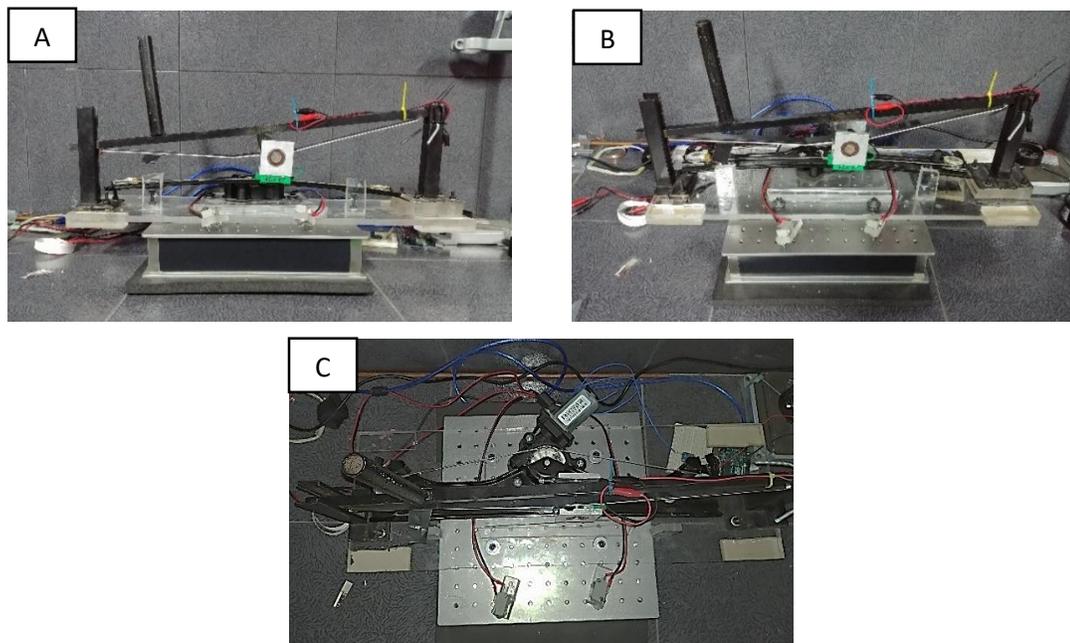


Figura 3-12 Componentes juntos. Vista frontal (A), angular superior (B) y superior (C).

3.5.4.2 CONTROLADOR DE MOTOR

Antes de iniciar con las pruebas de adquisición de señal, se tuvo que diseñar y elaborar el controlador del motor. Para esto se utilizó el software *Proteus 8*, que es un programa que nos ayuda a hacer simulaciones de circuitos eléctricos y electrónicos. Con ayuda de ese

software se hicieron mejoras sobre el controlador electrónico del equipo de pruebas para poder hacer variaciones en la velocidad de movimiento del elevador. También fue agregado un enfriador para poderlo tener en operación más tiempo. El circuito resultante se muestra a continuación:

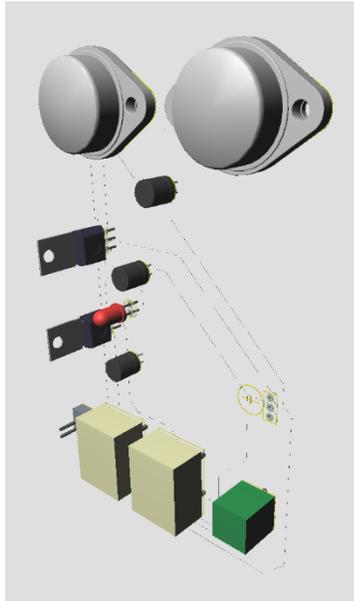


Figura 3-13 Vista 3D de circuito en Proteus 8.

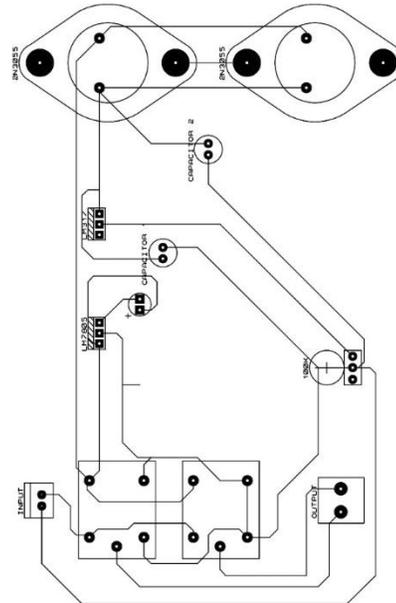


Figura 3-14 Hoja de transferencia de circuito para Equipo de pruebas.

3.5.4.3 CAJA DE POTENCIA

Con el objetivo de encender y apagar el elevador, así como controlar la velocidad y recibir la señal de sensores para invertir la polaridad del mismo, se generó el circuito eléctrico y electrónico anteriormente diseñado y colocaron dentro de la caja negra. Desde ésta, se puede manejar todo el equipo de pruebas. La caja es alimentada por un cargador *Toshiba PA-1121-08* con salida de 19 V.

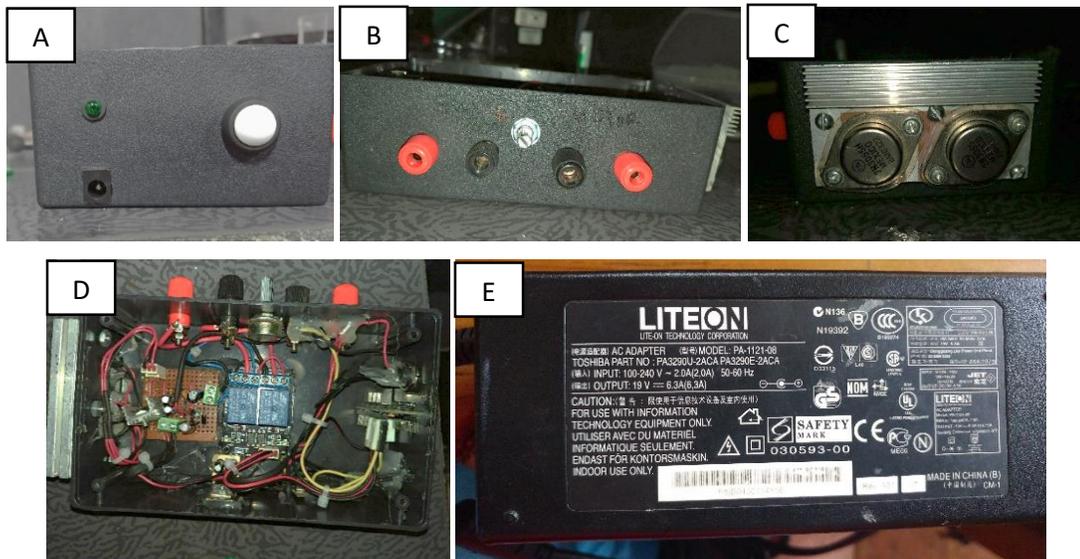


Figura 3-15 Caja negra. Vista izquierda (A), frontal (B), derecha (C), interna (D) y cargador (E).

3.5.5 ADQUISICIÓN DE SEÑAL

Un recolector de energía piezoeléctrica tiene dos partes básicas [244]:

- El módulo mecánico: genera energía eléctrica;
- El módulo eléctrico: comprende un circuito eléctrico que convierte y rectifica el voltaje generado.

Por lo tanto, la efectividad del recolector de energía no solo depende del transductor piezoeléctrico, sino también de su integración con el circuito eléctrico. [244] Para poder tener la lectura de las muestras eran necesarias principalmente tres cosas, el EP3 (hardware) del que recibieran datos los sensores, diseñar un sistema (software) para leer, controlar y capturar los datos, así como una conexión entre ambos. *Arduino* será el nexo entre software y hardware, así como entre el actuador y el sistema de control.

El microcontrolador Arduino es una plataforma de electrónica de prototipos de bajo costo. Con la interfaz de NI LabVIEW para Arduino se puede aprovechar la potencia del entorno de programación gráfica de LabVIEW para interactuar con Arduino en una nueva dimensión.[299]

3.5.5.1 ARDUINO

Arduino es una plataforma de hardware libre basada en una placa con un microcontrolador y un entorno de desarrollo, diseñada para facilitar el uso de la electrónica en proyectos multidisciplinarios.

Hay diferentes tipos de placas desde el Arduino UNO, que es el hardware más simple, hasta Arduino muy potentes como el Arduino DUE o el Arduino YÚN. Cada uno diseñado para unas determinadas funciones en particular.

Arduino puede tomar información del entorno a través de sus entradas analógicas y digitales, puede controlar luces, motores y otros actuadores. El microcontrolador en la placa Arduino se programa mediante el lenguaje de programación Arduino (basado en Wiring) y el entorno de desarrollo Arduino (basado en Processing). Los proyectos creados con Arduino se pueden ejecutar sin conectarse a una computadora.

También tiene su propio software, que se puede descargar desde su sitio web oficial, que ya incluye controladores para todas las tarjetas disponibles, lo que facilita la carga de código desde la computadora.

Arduino puede utilizarse con otro tipo de programación. Así el abanico de posibilidades aumenta considerablemente pudiéndose diseñar infinidad de sistemas. En el caso de este proyecto se utilizará junto con LabView.

A continuación, se verá el ejemplo de una aplicación basada en Arduino. Es un ejemplo sencillo en el que cada cierto tiempo desde la salida digital 12 se manda un estado alto (HIGH) o un estado bajo (LOW). Así se consigue tener el led encendido o apagado. Este ejemplo suele utilizarse para crear un parpadeo intermitente. Es un pequeño diseño de Arduino muy utilizado en la iniciación en Arduino.

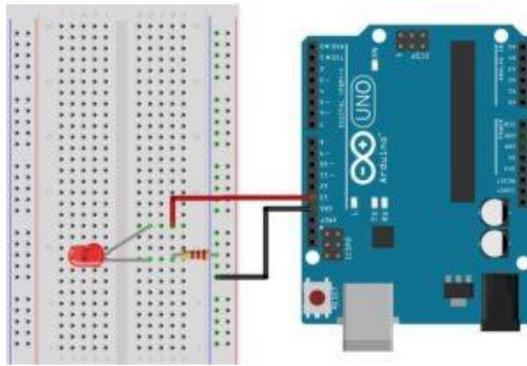


Figura 3-16 Ejemplo de un sistema Arduino.

3.5.5.1.1 Arduino UNO

El Arduino Uno es una placa de microcontrolador de código abierto basado en el microchip ATmega328P y desarrollado por Arduino.cc. La placa está equipada con conjuntos de pines de E/S digitales y analógicas que pueden conectarse a varias placas de expansión y otros circuitos. La placa tiene 14 pines digitales, 6 pines analógicos y programables con el *Arduino IDE* (Entorno de desarrollo integrado) a través de un cable USB tipo B. Puede ser alimentado por el cable USB o por una batería externa de 9 voltios, aunque acepta voltajes entre 7 y 20 voltios. El diseño de referencia de

hardware se distribuye bajo una licencia *Creative Commons Attribution Share-Alike 2.5* y está disponible en el sitio web de *Arduino*. Los archivos de diseño y producción para algunas versiones del hardware también están disponibles.

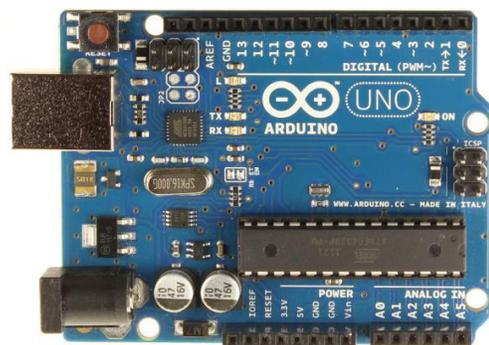


Figura 3-17 Placa Arduino UNO.

Como se ve en la *Fig. 3-17*, *Arduino UNO* consta entre otras cosas de pines analógicos y digitales, que pueden utilizarse para enviar o recibir información.

Además de las funciones que desempeña en este proyecto, *Arduino UNO* puede realizar otro tipo de tareas, como por ejemplo la comunicación SPI. Para la comprensión de este proyecto con lo mencionado es suficiente.

La placa *Arduino Uno* se conecta al puerto UBS, que además de alimentarlo, recibe los datos de

los sensores para ser interpretados por el sistema.

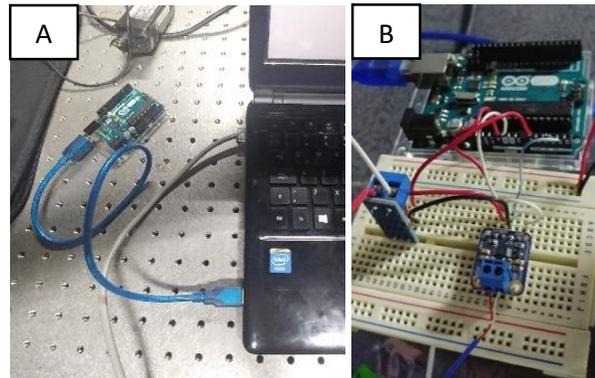


Figura 3-18 Placa Arduino conectada a Laptop (A) y con sensores (B).

Los sensores utilizados se describen a continuación.

3.5.5.1.2 Sensor de corriente

Dado que en este proyecto se desea monitorizar el voltaje producido por las muestras en tiempo real, es necesario medir la corriente que ésta produce. Para ello es necesario seleccionar un sensor de corriente que pueda ser empleado con Arduino y darnos dicha información.

Uno de los sensores que se han pensado utilizar es el sensor ACS712. Éste es un sensor que mide diferentes corrientes, tanto en alterna como en continua. Los hay desde 5 hasta 30 A. Este sensor tiene la ventaja de que solo necesita una fuente de tensión como la usada con Arduino.

La particularidad de este sensor es que está fabricado para trabajar con Arduino. Con esto se evita tener que utilizar una fuente externa de tensión ya que trabaja con Vcc de 5 V que es la misma que produce Arduino. El funcionamiento es muy sencillo. Solo hay que conectar el sensor en serie de la corriente que se quiere medir y conectar la salida a una entrada analógica de Arduino, o en su defecto, de un voltímetro.

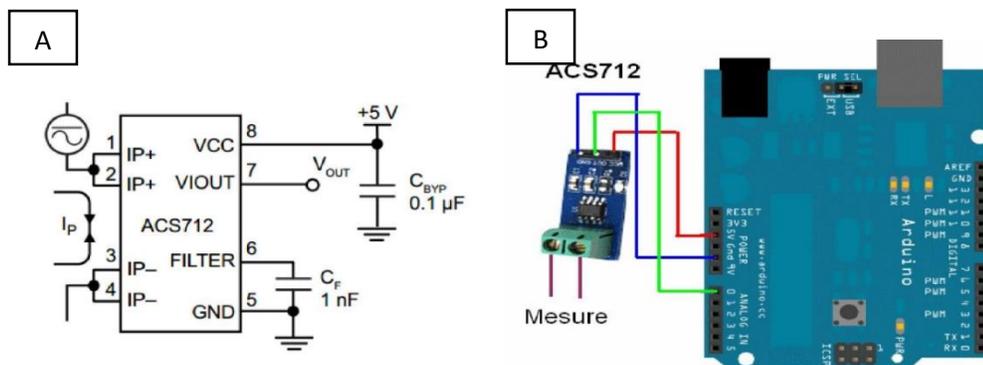


Figura 3-19 ACS712. Distribución de pines (A) y montaje del circuito Arduino-Sensor (B).

Este tipo de sensor tiene muchas ventajas sobre otros. La principal es que no necesita ninguna alimentación externa ya que con lo que alimenta el Arduino es suficiente. Por otro lado, es un sensor bastante más compacto y por tanto hay un gran ahorro de espacio en la placa. Se analizará ahora si la precisión es similar al anterior sensor.

En nuestro caso se utilizó un sensor que mide hasta 20 A marca **RADOX** y modelo **870-342**, (copia de **ACS712** [300]). Se puede medir voltaje y corriente. También calcular la potencia.

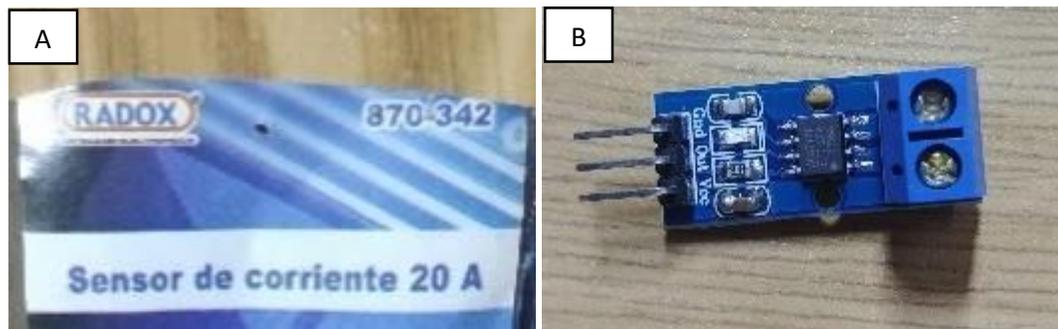


Figura 3-20 Sensor Radox 870-342. Envoltorio (A) y Sensor (B).

Al hacer las conexiones con las películas piezoeléctricas, éstas toman el lugar del sensor. Como el voltaje generado por las películas entra dentro del rango de lecturas de la placa Arduino, es posible eliminarlo y tener una lectura directa. La conexión queda de la siguiente manera:

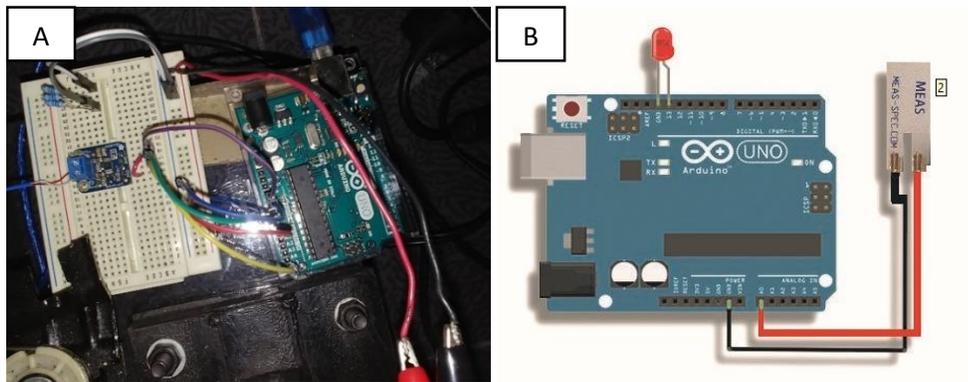


Figura 3-21 Conexión de películas piezoeléctricas. En EP3 (A) y esquema de conexión (B).

3.5.5.1.3 Sensor de temperatura

Existen diferentes tipos de sensores de temperatura. Dependiendo del uso que se le vaya a dar se emplearán unos u otros. Los parámetros más destacados para el diseño de cualquier proyecto relacionado con estos sensores son la precisión, tipo de medición y el rango temperatura de medida.

Los AD8495 [301] son amplificadores de instrumentación de precisión con compensadores de unión fría de termopar en un circuito integrado. Producen una salida de alto nivel (5 mV/°C) directamente desde una señal de termopar combinando una referencia de punto de hielo con un amplificador precalibrado. Se pueden usar como termómetros independientes o como controladores de punto de ajuste de salida conmutados utilizando un control de punto de ajuste fijo o remoto. El AD8495 puede alimentarse desde un suministro de un solo extremo (menos de 3 V) y puede medir temperaturas por debajo de 0 °C compensando la entrada de referencia. Para minimizar el autocalentamiento, un AD849x descargado generalmente funciona con una corriente de suministro total de 180 μ A, pero también es capaz de entregar más de ± 5 mA a una carga.

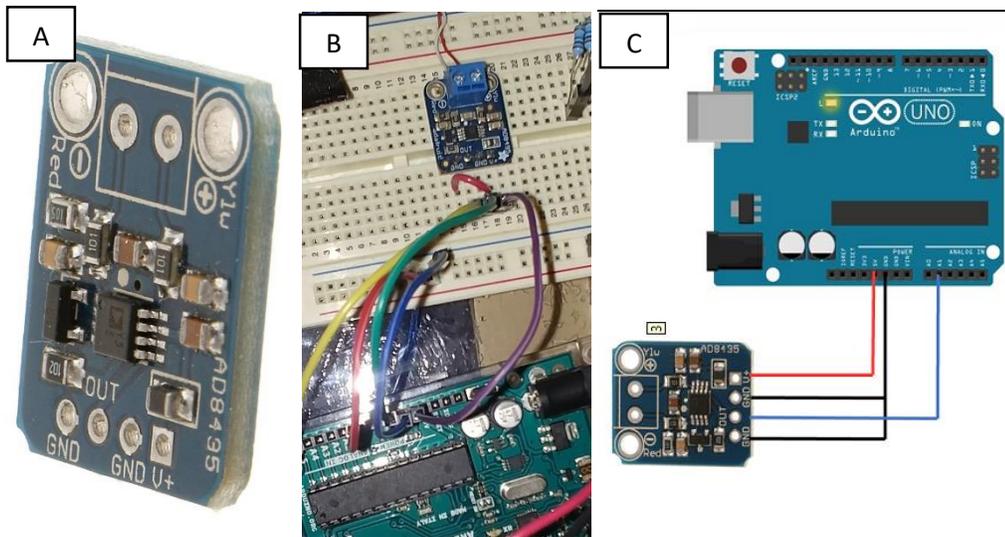


Figura 3-22 Sensor AD8495. Nuevo (A), en EP3 (B) y esquema de conexión (C).

3.5.5.2 LABVIEW

El software es una parte esencial del sistema ya que es lo que interactuará con el usuario. Además, a través del software se conocerán los resultados obtenidos.

Para simplificar el desarrollo de software en instrumentación, *National Instruments* introdujo *LabVIEW* (acrónimo de *Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench*) en 1986.[302] *LabVIEW* permite a los usuarios desarrollar instrumentos virtuales de una manera rápida y sin esfuerzo.[302] Contiene bibliotecas específicas de la aplicación para adquisición de datos y control de instrumentos. También contiene un conjunto integral de herramientas para adquirir, analizar, mostrar y almacenar datos. *LabVIEW* incluye herramientas de desarrollo de programas convencionales, para que el usuario pueda establecer puntos de interrupción y animar la ejecución del programa para visualizar el programa, lo que facilita el desarrollo y la depuración del programa.[302] El programa *LabVIEW* se llama instrumento virtual (VI) porque su apariencia y operación a menudo emula un instrumento físico, como un osciloscopio, multímetro, etc.[302]

LabVIEW es una herramienta muy útil a la hora de realizar sistemas de control. Es capaz de establecer comunicaciones con elementos externos (como es el caso de este proyecto), así como realizar otras muchas funciones entre las que se encuentran:

- Adquirir datos y procesar señales
- Control de instrumentos
- Automatizar sistemas de pruebas y validación
- Sistemas embebidos de monitoreo y control

La principal ventaja de este software es que utiliza programación gráfica. Como la mayoría de los programadores (incluido Arduino), no hay necesidad de programación escrita secuencial. Esto hace que la programación sea más intuitiva y sencilla. En este caso, LabView utilizará diferentes funciones:

- Comunicación con Arduino UNO
- Procesamiento de información
- Monitorización de información
- Comunicación con el usuario.

La versión utilizada fue la de 2015.

Para lograr las lecturas de datos deseada, se formaron los componentes iniciales mostrados a continuación.

3.5.5.2.1 Entrada de datos

El primer componente consistió en la lectura de entrada analógica de la tarjeta Arduino UNO con la ayuda de un potenciómetro.

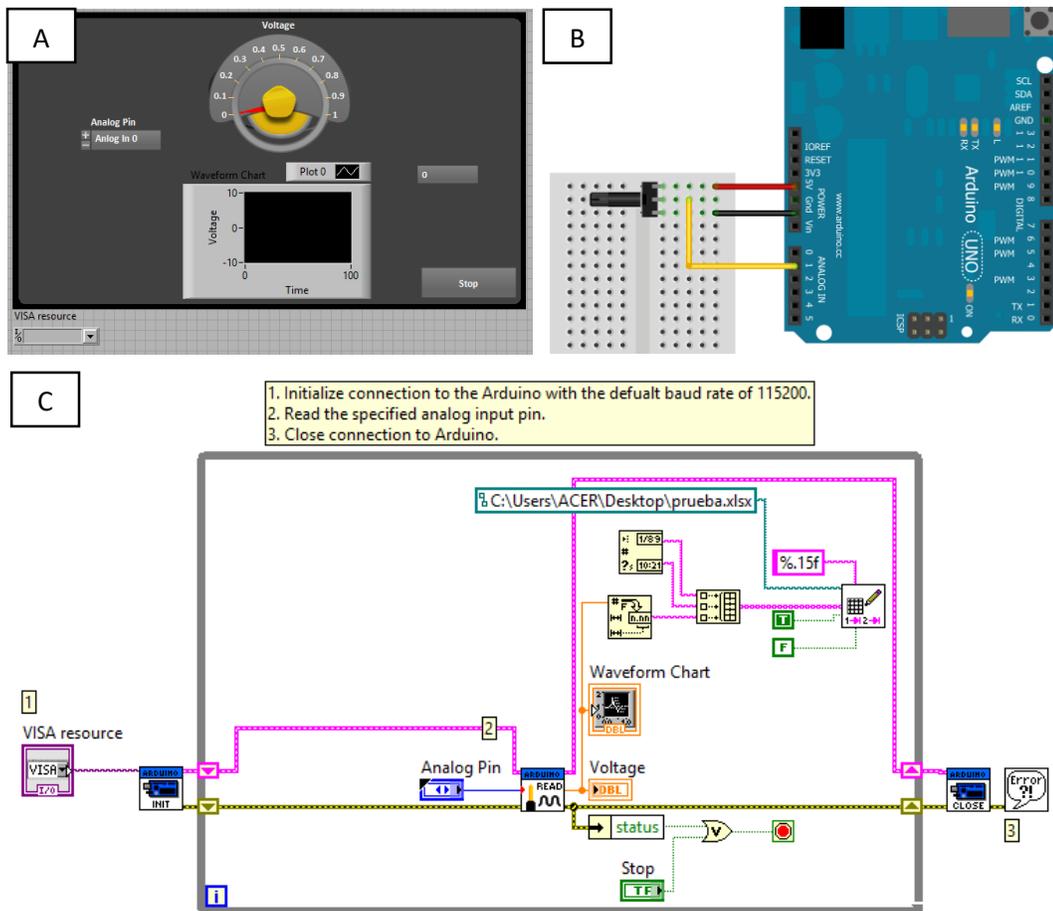


Figura 3-23 Lectura de entrada. Pantalla principal (A), esquema de montaje (B) y esquema funcional (C).

3.5.5.2.2 Voltaje / Frecuencia

El segundo componente consistió en la lectura del voltaje de las películas piezoeléctricas desarrolladas y comerciales.

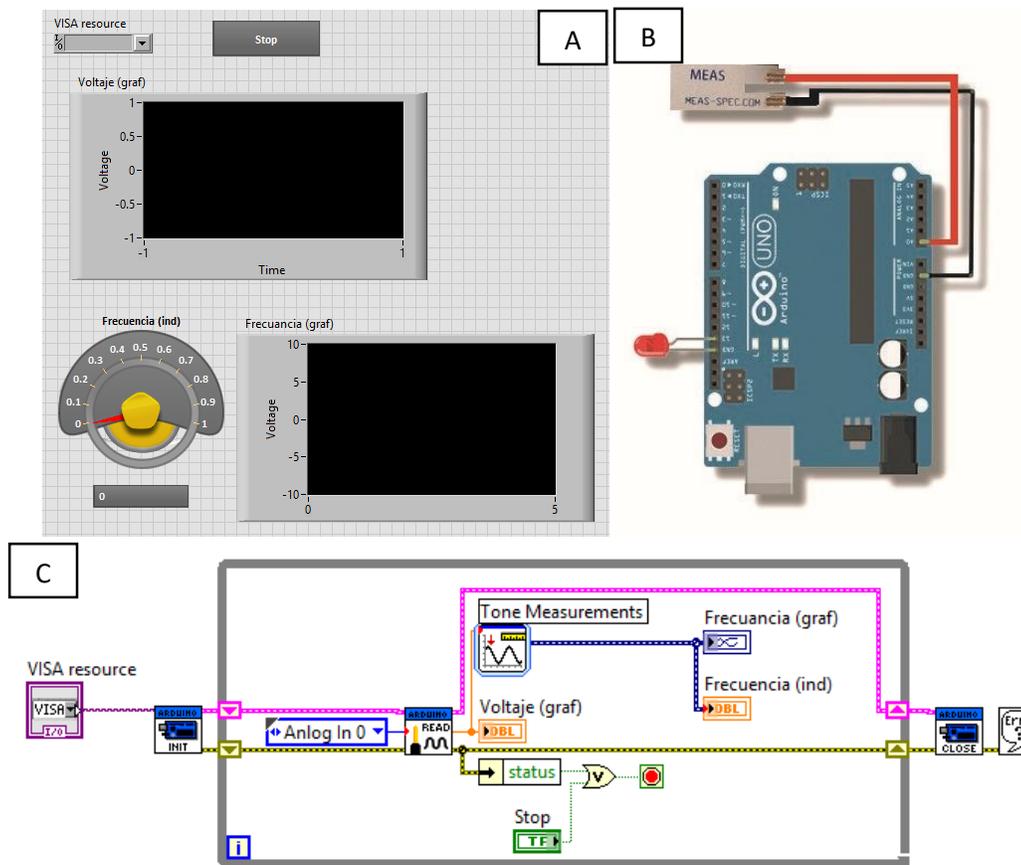


Figura 3-24 Lectura de voltaje/frecuencia. Pantalla principal (A), esquema de montaje (B) y esquema funcional (C).

3.5.5.2.3 Temperatura

El tercer componente consistió en captar la temperatura ambiente en determinado momento utilizando un sensor de temperatura AD8495.

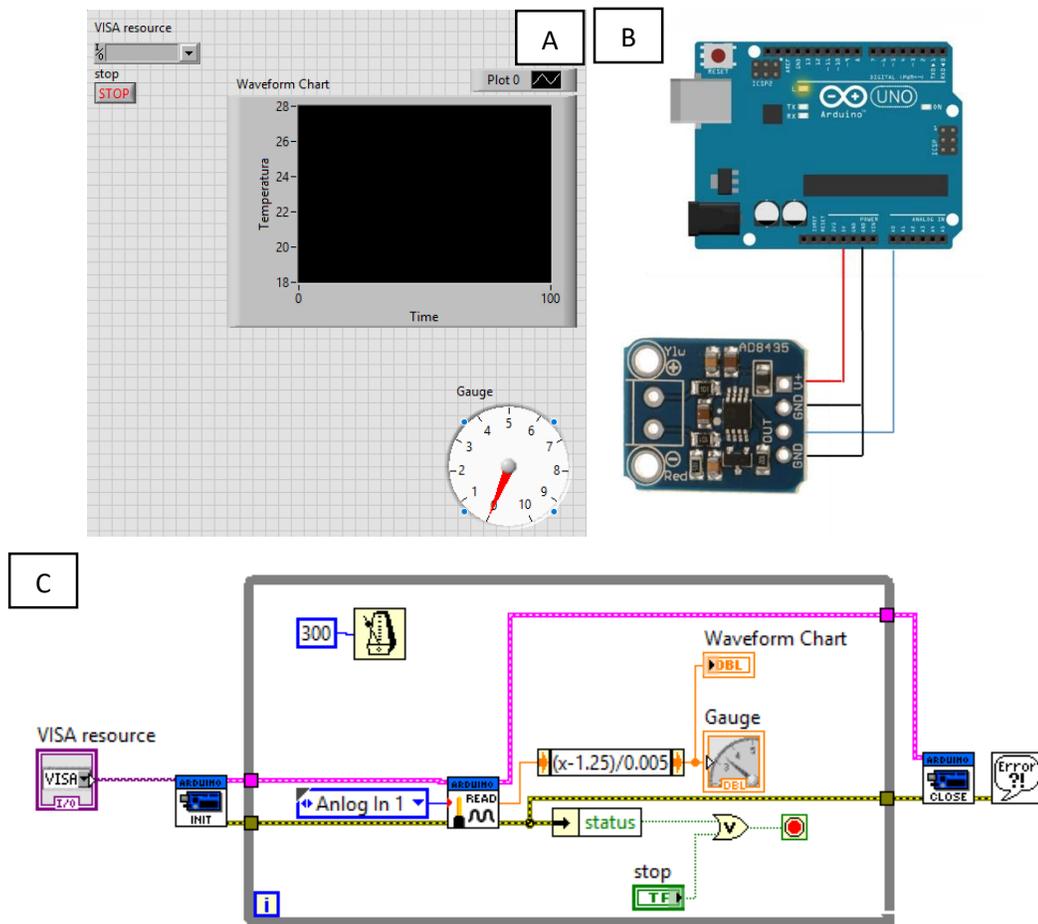


Figura 3-25 Lectura de temperatura. Pantalla principal (A), esquema de montaje (B) y esquema funcional (C).

3.5.5.2.4 Registro de datos

El cuarto y último componente consistió en hacer registro de todos los datos generados en un archivo y, a partir de los datos de entrada asignados, dar un nombre al archivo de salida.

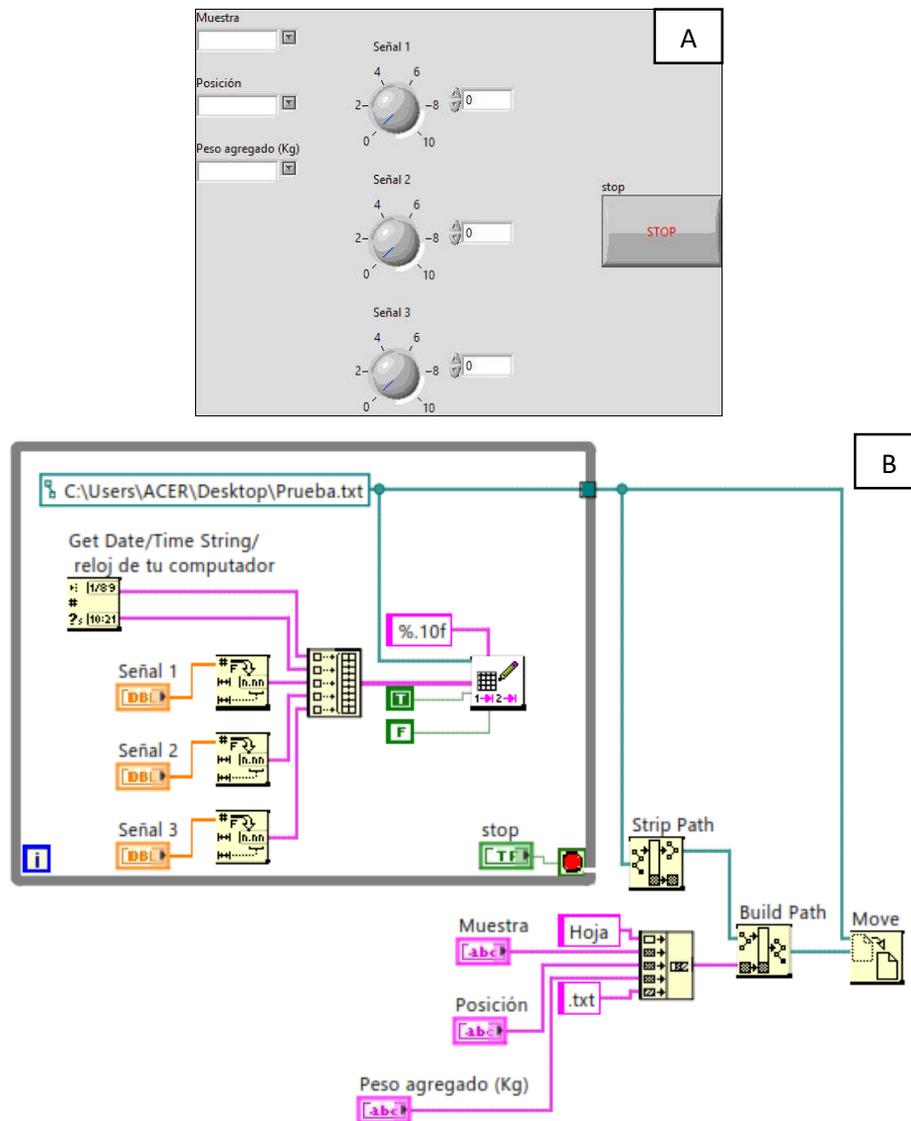


Figura 3-26 Registro de datos. Pantalla principal (A) y esquema funcional (B).

3.6 EQUIPO DE PRUEBAS DESARROLLADO

El equipo de pruebas desarrollado simula la deformación que sufriría la muestra en contacto con el interior de un neumático y tiene como objetivo identificar diferencias precisas entre los datos obtenidos con cada muestra de prueba cuando el material está sujeto a diferentes cargas, en Newtons. Las pruebas están planificadas para permitir una velocidad controlada que simule el movimiento del neumático y la consiguiente deformación que excita

el material piezoeléctrico. Por lo tanto, una presión o tensión unitaria se transmite a las muestras, variando la carga de 0 a 49 N, para cada ciclo de 60 cm de longitud. La operación de una placa electrónica Arduino UNO se controla a través de un diagrama de flujo de LabVIEW para permitir la adquisición de datos, como una interface para leer y analizar los datos en una computadora. El equipo se llama "ARDEP3" por sus siglas para *Adquisición y Registro de Datos en el Equipo de Prueba 3*.

En el [Apéndice A](#) se puede encontrar todo lo referente al diseño de las piezas, los dispositivos (sensores) utilizados y la documentación del *software*.

3.6.1 EP2

El EP2 (Equipo de Pruebas 2), descrito en el capítulo anterior, reproduce las condiciones de estimulación que los materiales de tipo piezoeléctrico reciben en las aplicaciones de carretera, lo que permite probar dónde la velocidad de las ruedas que excitan el material a medida que la presión o la tensión de la unidad que se transmite es ajustable. Como resultado arroja lecturas de voltaje y frecuencia.

En el artículo base, Leppe-Nerey y col. [58], se muestran los resultados obtenidos con este equipo utilizando las muestras del experimento base, E0, descrito más adelante ([Sección 3.7.2](#)).

3.6.2 EP3

EP3 (Equipo de Pruebas 3) es el resultado de los procesos mencionados anteriormente ([Sección 3.5](#)). El elevador se mueve en un eje, haciendo subir y bajar el riel. Bajo el riel se pega la tira de PVC espumado y la película se coloca entre la película y el rodamiento.

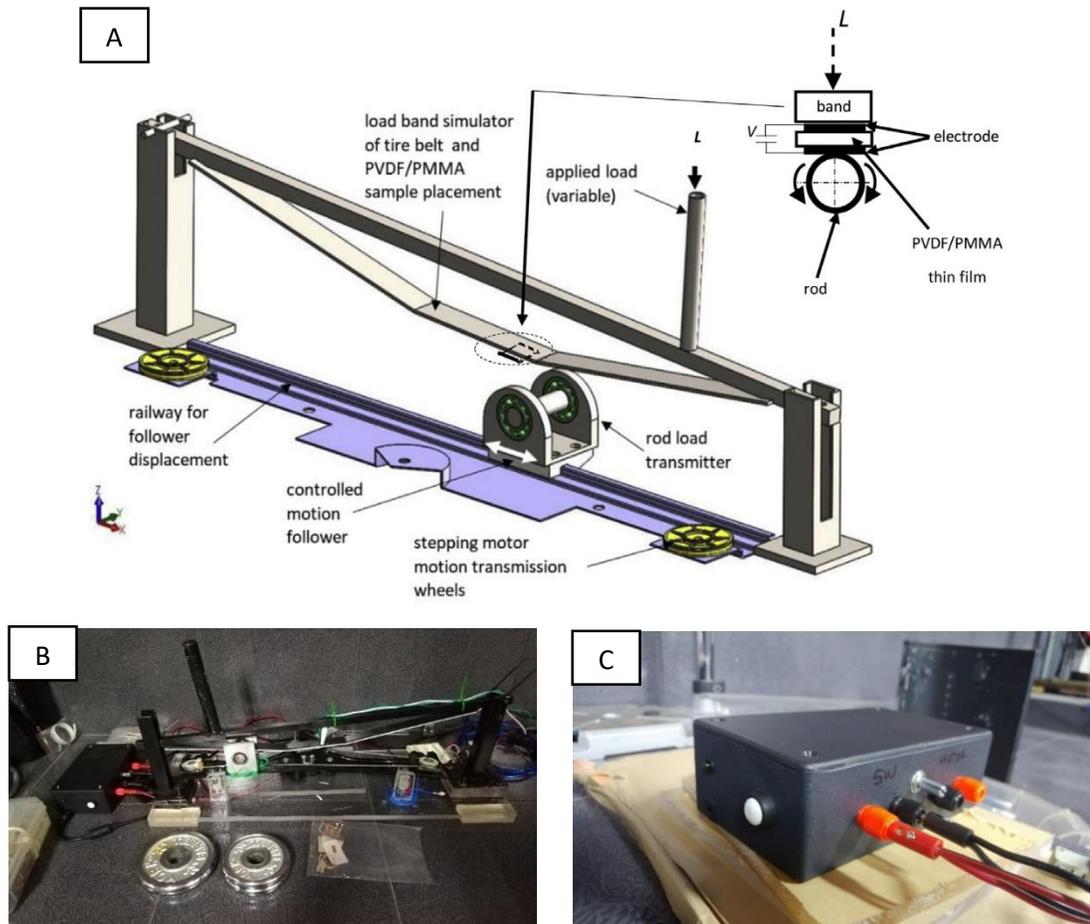


Figura 3-27 Componentes del EP3; A) Vista isométrica del aparato e indicación de partes principales [58]; B) brazo de carga con muestra de prueba; C) controlador del motor.

Arduino será el nexo entre software y hardware, así como entre el actuador y el sistema de control. Para ello se utilizará una placa Arduino UNO. Las conexiones entre la placa Arduino UNO y sus componentes se muestran en la Fig. 3-28.

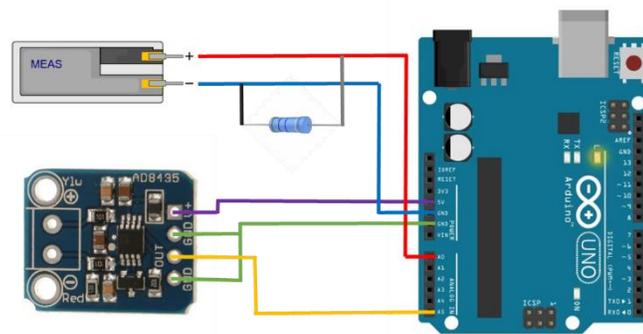


Figura 3-28 Conexiones de dispositivos (película piezoeléctrica y sensor de AD8495) con placa Arduino de EP3.

El voltaje resultante de la deformación de las películas piezoeléctricas dependerá de la resistencia utilizada. En la siguiente figura se muestra el circuito que existe entre éstos componentes.

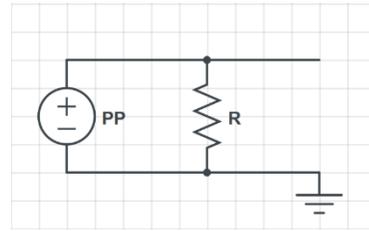


Figura 3-29 Circuito para piezoeléctrico de EP3.

En el Apéndice A-1 encontrará información de los componentes y ensamblaje de EP3.

3.6.3 ARDEP3

ARDEP3 (Adquisición y Registro de Datos del Equipo de Pruebas 3) es un programa elaborado en LabVIEW en el cual se asigna puerto para la tarjeta Arduino y se ponen los datos de entrada referentes a las muestras.

Se han realizado mejoras de forma continua para optimizar las lecturas y facilitar su utilización. Las últimas versiones son: v2.09A (corriente se calcula en μA) y v2.09B (corriente se obtiene en A).

Los datos de entrada que se solicitan para cada lectura son:

- Experimento: Poner el experimento al que pertenece a muestra (E0, E1, E2, E3, E4).
- Muestra: El nombre de la muestra (M70-0, M70-1, M70-2...).
- # de prueba: Número de lectura con esa misma muestra (1, 2, 3... 7)
- Posición: Posición que tienen la muestra en el EP3 (A, B, C o D),
- Resistencia: Definir la resistencia aplicada (10, 20 o 30 $\text{M}\Omega$)
- Fuerza: Mencionar la fuerza agregada (A: 0, B: 12.26, C: 24.52, D: 36.77 y E: 49 N).

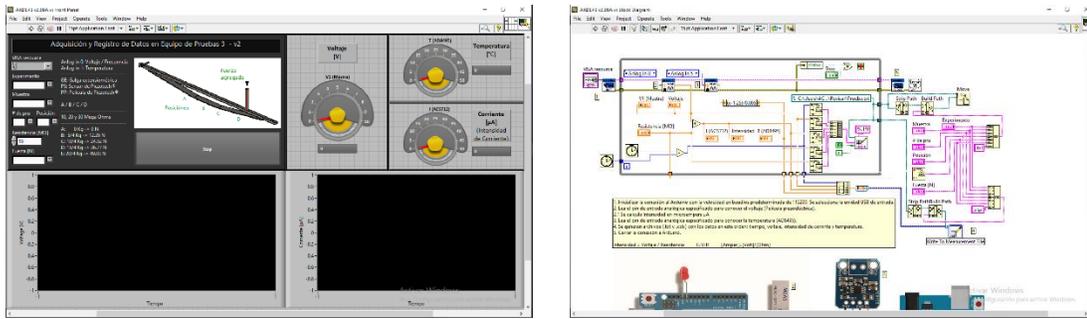


Figura 3-30 ARDEP3 v2.09A. Pantalla principal y diagrama de bloques.

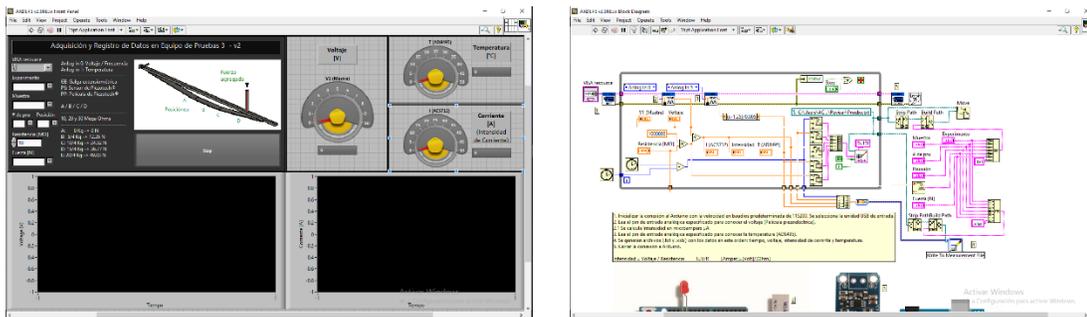


Figura 3-31 ARDEP3 v2.09B. Pantalla principal y diagrama de bloques.

Los datos de salida son voltaje, intensidad (ley de Ohm) y temperatura con respecto al tiempo (en milisegundos). En el [Apéndice A-2](#) podrá ver la documentación completa de ambas versiones del software.

3.6.4 PRUEBAS DE LABORATORIO

Lo siguiente, fue comprobar que los componentes funcionaran correctamente. Al iniciar las lecturas, el programa capta el voltaje y la temperatura ambiente de manera cíclica hasta que el usuario lo detenga. Una vez que se detiene, el programa genera dos archivos, uno txt y otro xlsx, a los cuales les asigna un nombre de acuerdo con los datos de la muestra proporcionados:

(Experimento)(Muestra) - (# de prueba)(Posición)(Resistencia)(Fuerza)

Ejemplo: E0M100-1D10A

Para cada muestra, debido a las variaciones existentes, se tiene un total de hasta 60 lecturas, es decir, 120 archivos.

Se jugó con los niveles de resistencia hasta que se obtuvo un voltaje que no variaba tanto al hacer la lectura. Esa resistencia varía entre los 20-30 MΩ. Eso quiere decir que la corriente que entrega el piezoeléctrico, al ser deformado, se acerca mucho a los valores que se van a calcular con esas resistencias. Es decir, que a partir de esos valores de resistencia tenemos una corriente aproximada a su corriente máxima. Resistencias más pequeñas nos darán corrientes que el piezoeléctrico no alcanza a dar.

3.6.5 ANÁLISIS DE INFORMACIÓN

Una vez completada la lectura de las muestras con sus diferentes variantes se inicia con el análisis e interpretación de cada resultado con el objetivo principal de obtener los siguientes puntos:

Tabla 3-20 Puntos importantes en la interpretación de resultados.

Voltaje	Promedio	Promedio sin lecturas en 0	Máximo (10 valores máximos)
Intensidad	Promedio	Promedio sin lecturas en 0	
Temperatura	Promedio	Promedio sin lecturas en 0	
Datos	Número de lecturas	Orden de datos	Medición de error

3.6.6 MEDICIÓN DE ERROR

En base al artículo [303] se hace la medición de error. Para muestras temporales del tamaño entre 1000 y 3000 datos, el error B es la diferencia entre el valor real V y el valor promedio \bar{V} de los datos experimentales sobre el valor real:

$$B = \frac{V - \bar{V}}{V} \quad (3-10)$$

Como no se conoce este valor, se estima el error asumiendo un límite de confianza, en este caso asumimos un valor alto, del 99%, para el cual se tiene la ecuación abajo mostrada, donde N es el número de lecturas.

$$B = \sqrt{\frac{Z_C^2 * \left(\frac{V_{rms}}{V_{prom}}\right)^2}{N}} \quad (3-11)$$

$$\bar{V}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (V_i - \bar{V})^2}{N} \quad (3-12)$$

$$V_{rms} = \sqrt{\bar{V}^2} \quad (3-13)$$

Donde Z_C toma el valor de 2.58 para muestras del tamaño que tenemos, por lo tanto, el error se calculó con la siguiente fórmula:

$$B = \sqrt{\frac{2.58^2 * \left(\frac{V_{rms}}{V_{prom}}\right)^2}{N}} \quad (3-14)$$

3.7 EXPERIMENTOS

Se hizo la investigación, análisis y elección de los 4 experimentos con variaciones en los procedimientos de elaboración y contenidos de MWCNT, así como otros detalles (solventes, concentración, métodos de preparación, etc.), resultantes de los experimentos base.

Los métodos se caracterizan por ser a base de solventes para preparar recubrimientos compuestos de polímeros rellenos de nanotubos de carbón con buena conductividad eléctrica.

Los experimentos seleccionados son listados a continuación:

- E0: Mezcla PVDF/PMMA con THF/NMP (solventes)
- E1: Mezcla PVDF/PMMA/MWCNT con DMF (Dimetilformida, solvente)
- E2: Mezcla PVDF/PMMA/MWCNT con DIM (Diyodometano, aditivo) y DMF (solvente)
- E3: Mezcla PVDF/MWCNT:PVP, funcionalizar MWCNT con PVP (Polivinilpirrolidona)
- E4: Mezcla PVDF/MWCNT:PMMA, funcionalizar MWCNT con PMMA

Los procedimientos antes mencionados, así como las películas obtenidas para los análisis, se describen a continuación.

3.7.1 EXPERIMENTOS BASE (EB)

En esta sección se describe a detalle los Experimentos base (EB) o pruebas iniciales y sus resultados, las cuales se realizaron con el objetivo de afinar detalles en los experimentos planeados (E0 a E4), así como tener puntos de comparación para los mismos.

Para poder llevar a cabo los experimentos se tuvieron que realizar algunas pruebas y diferentes lecturas iniciales con el objetivo de tener información base para elegir de mejor modo de las cantidades a tomar en cuenta, así como las proporciones de los componentes, lograr puntos de comparación, etc. A estos se les denominó EB.

Dentro de los experimentos base se hizo lo siguiente:

1. Solventes para polímeros
 - 1.1. PMMA-DMF: Se prueba el DMF como solvente para el PMMA en lugar de la Acetona.
 - 1.2. PVDF-DMSO: Se prueba disolver el PVDF con DMSO (Dimetilsulfóxido) en lugar de DMK o DMF.
 - 1.3. PVDF/PMMA-DMF: Se prueba disolver ambos polímeros juntos en el mismo solvente DMF para ver su comportamiento.
2. Solventes para dispersión de MWCNT
 - 2.1. Prueba de solventes con MWCNT, para lograr su dispersión.
3. Pruebas iniciales PVDF/PMMA/MWCNT
 - 3.1. Preparación inicial de muestras PVDF/PMMA/MWCNT.
4. Caracterización de materia prima
 - 4.1. Se hacen lecturas de los materiales de partida para tener puntos de comparación y hacer mejores interpretaciones.

3.7.2 E0: PVDF/PMMA-THF/NMP

El poli (fluoruro de vinilideno) (PVDF) tiene buenas propiedades en términos de estabilidad térmica, buena resistencia química, a la oxidación y a los rayos UV, así como

buenas propiedades mecánicas, ofreciendo también una apariencia brillante. Por otro lado, PVDF es uno de los pocos polímeros semicristalinos que tiene cinco fases cristalinas denominadas α , β , γ , δ y ϵ [65–70], siendo α y β los más frecuentemente observados [305]. Sin embargo, es muy costoso y a menudo se usa mezclado con otros materiales para hacer frente a esta desventaja [71–73]. Con el fin de reducir su costo, por un lado y/o mejorar sus propiedades de adhesión, por otro, a menudo se mezcla con polímero de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) [74–77]. Este último también tiene muchas ventajas, como sus buenas propiedades ópticas y aislantes, por ejemplo. Además, el PMMA es ampliamente utilizado en diversas aplicaciones industriales debido a su alta rigidez y transparencia, y puede distinguirse por su bajo peso molecular, alta transmitancia y buena resistencia química [314].[315]

En este experimento se estudia la preparación de muestras PVDF/PMMA, así como su análisis para elegir las cantidades apropiadas en películas. Las muestras son M100 (100/0), M85 (85/15), M70 (70/30), M50 (50/50) M30 (30/70), M15 (15/85) y M0 (0/100).

3.7.2.1 PROCEDIMIENTO

- 1) Preparar la mezcla de PVDF/PMMA disolviendo en THF/NMP 50/50.
- 2) Se ponen en baño ultrasónico por 60 min. Se ponen en agitación magnética 5 min.
- 3) Las películas se secan en horno al vacío (-50KPa, 53 °C).
- 4) Hacer caracterizaciones (UV-Vis, FTIR y Morfología, Rayos X).

3.7.2.2 ANÁLISIS

Con base en los resultados de MICA [34], [40] y más recientes [58] se eligieron *M50* (50/50) y *M70* (70/30) como muestras base a utilizar en los siguientes experimentos. Los resultados se muestran con detalle en la [Sección 4.3.1](#).

3.7.3 E1: PVDF/PMMA/MWCNT-DMF

Para éste experimento se toman en cuenta los resultados de *MICA* [40], los *EB*, el *E0* y, como base, el trabajo de Das y col. [316], que utiliza CNF de 100 nm y composites PVDF/PMMA de 60/40% en peso para obtener un rango de composición de peso: matriz polimérica/PTFE (politetrafluoroetileno)/CNF \rightarrow 1/5.76/0.068-1.1.

3.7.3.1 PROCEDIMIENTO

- 1) Preparar la mezcla de PVDF/PMMA, disolviéndolos en DMF a 125 mg/ml. Usar las composiciones que dieron mejores resultados en maestría (*M50:50/50* y *M70:70/30*). Preparar 100 mg de la mezcla.
- 2) Dispersar los nanotubos en DMF por ultrasonido y agregarlos a la mezcla anterior. La concentración de los MWCNT será de 1 y 2%.
- 3) También se tiene que preparar la mezcla sin nanotubos como referencia.
- 4) Las muestras PVDF, PMMA, PVDF-PMMA, PVDF-PMMA-CNT se caracterizaron por las técnicas UV-Vis, FTIR, Morfología y Rayos X.

3.7.3.2 ANÁLISIS

Una vez completada la elaboración de las muestras del E1, se obtuvieron las películas de las dos variaciones PVDF/PMMA (*M70: 70/30* y *M50: 50/50*) con 0, 1 y 2% de MWCNT. A continuación, se muestran las seis películas.

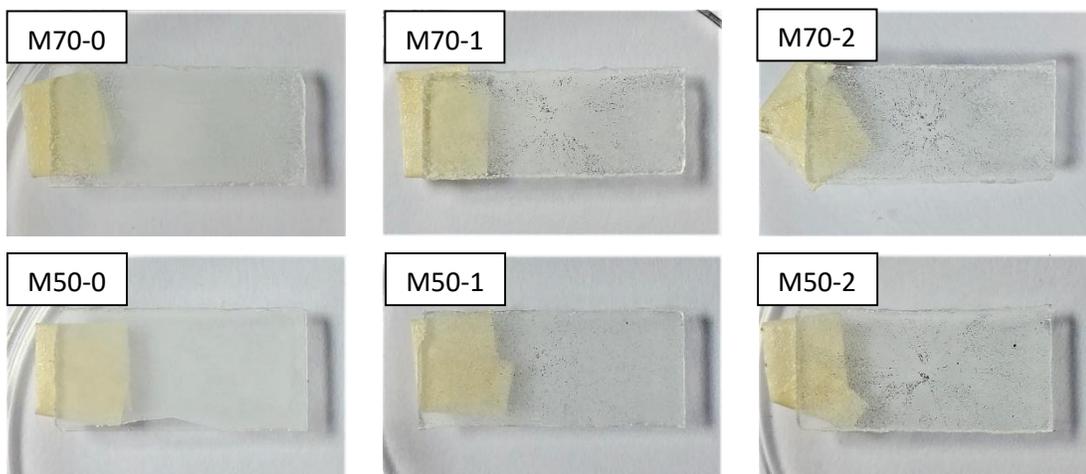


Figura 3-32 Películas de E1 con fondo claro.

Como se observa de la Fig. 3-32, la dispersión de los nanotubos en la película sólida no es homogénea. Los resultados de los diferentes estudios de estas muestras se muestran en la [Sección 4.3.2](#).

3.7.4 E2: PVDF/PMMA/MWCNT-DMF CON DIM

Tomando en cuenta el trabajo de Barreiro-Arguelles y col. [317] y los resultados de *EB* y *EO*, se repite *E1* pero se le agregará un aditivo (Diyodometano, DIM) para obtener mejor homogenización de los MWCNT.

3.7.4.1 PROCEDIMIENTO

- 1) Preparar la mezcla de PVDF/PMMA, disolviéndolos en DMF a 125 mg/ml. Usar las composiciones que dieron mejores resultados en maestría (*M50:50/50* y *M70:70/30*). Preparar 100 mg de la mezcla.
- 2) Agregar aditivo DIM al 3% con respecto a MWCNT y dispersarlo.
- 3) Dispersar los nanotubos en DMF por ultrasonido y agregarlos a la mezcla de polímeros anterior. La concentración de los MWNT será de 1 y 2%.
- 4) También se tiene que preparar la mezcla sin nanotubos como referencia.

- 5) Se caracterizaron por UV-Vis, FTIR, Morfología y Rayos X las muestras de PVDF, PMMA, PVDF-PMMA, y PVDF-PMMA-CNT.

3.7.4.2 ANÁLISIS

Al igual que en el E1, se elaboraron películas de las muestras seleccionadas PVDF/PMMA (M70: 70/30 y M50: 50/50) con 0, 1 y 2% de MWCNT. También se muestra una película elaborada con DMF (M0) que es utilizada como referencia.

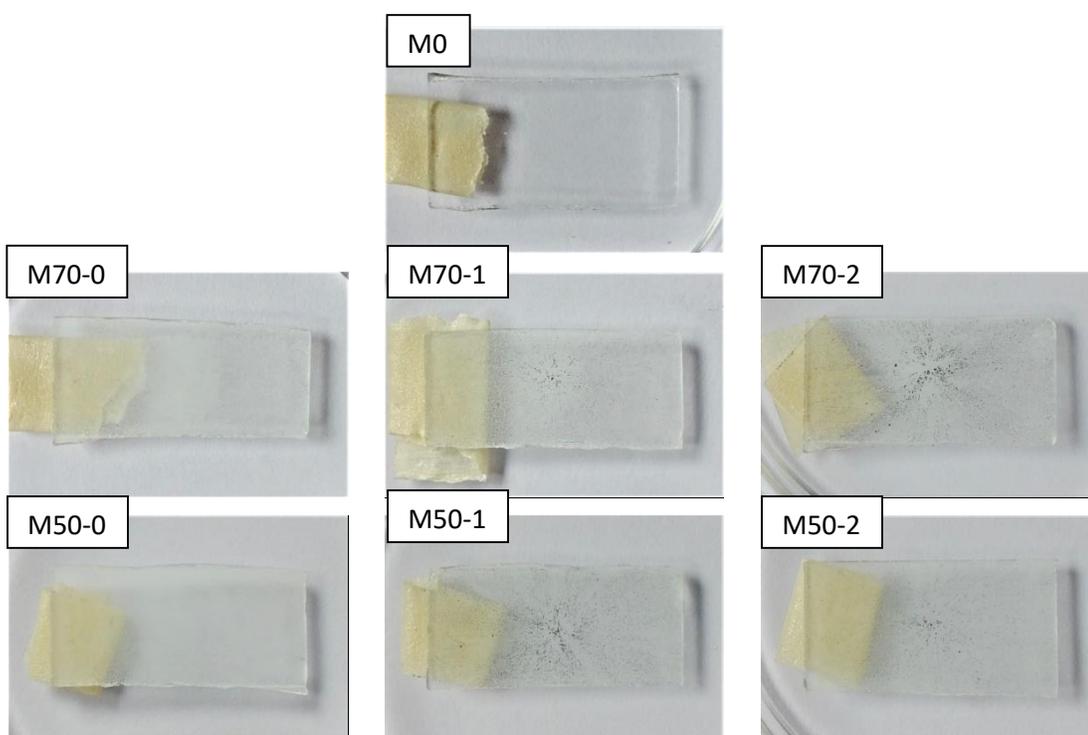


Figura 3-33 Películas de E2 con fondo claro.

Como se observa de la figura, la dispersión de los nanotubos en la película sólida no es homogénea. Los resultados de los diferentes estudios de estas muestras se muestran en la [Sección 4.3.3](#).

3.7.5 E3: MEZCLA PVDF/MWCNT:PVP, MWCNT FUNCIONALIZADOS CON PVP

El experimento se toma en base al elaborado por El Achaby y col. [182] con el objetivo de mejorar la intención no covalente entre el PVDF y los MWCNT y obtener MWCNT recubiertos con PVP/PVDF. Para ello, en este experimento se utiliza otra técnica, la cual se divide en 2 partes; cubrir los MWCNT de PVP para después mezclarlo con el polímero piezoeléctrico. Se toman en cuenta los resultados de *EB* y *EO*.

Se eligió un tensoactivo no iónico, como el PVP, debido a su no toxicidad y alta compatibilidad con PVDF. Además, la preparación de nanocompuestos se simplifica ya que tanto PVP como PVDF son solubles en agua desionizada (ADI). El Achaby y col [182] mencionan que la fuerte interacción dipolar entre el grupo carbonilo (C=O) de PVP y el grupo C=F₂ de PVDF [318]–[320] ayuda a lograr una dispersión homogénea de MWCNT en películas de nanocompuestos. Estas películas se caracterizaron por la formación de polimorfos β, así como por sus propiedades morfológicas, de tracción y térmicas.[182] También evaluaron el estado de dispersión de MWCNT dentro de la matriz PVDF. Tales películas flexibles de nanocompuestos podrían encontrar usos como materiales activos en el campo de las aplicaciones piezoeléctricas.[182] El Achaby y col. [182] observaron un aumento del 168% en el módulo de Young y un aumento del 120% en la resistencia a la tracción al agregar 2,0% en peso de MWCNT recubiertos con PVP.

3.7.5.1 PROCEDIMIENTO

3.7.5.1.1 MWCNT envueltos en PVP

- 1) Dispersar 150 mg de MWCNT en 200 ml de ADI y sonicar la mezcla durante 15 minutos.
- 2) Añadir 65 mg de PVP a la solución de MWCNT (relación en peso MWCNT:PVP de 70:30, considerando los MWCNT y el PVP se tiene una concentración de 1.075 mg/ml solvente), sonicar la mezcla de PVP/MWCNT/ADI durante 6 horas a temperatura ambiente.

- 3) Los MWCNT modificados se aíslan usando centrifugación a alta velocidad y luego se secan a 60 °C durante 24 horas. Los MWCNT no aislados serán conseguidos utilizando Rotovapor (75 mbar, 100°C).
- 4) Confirmar por TGA, FTIR y TEM el recubrimiento con PVP de MWCNT.

Los MWCNT se recubrieron con PVP (un tensioactivo polimérico anfílico) en solución acuosa (con ADI) usando asistencia ultrasónica. Los MWCNT envueltos en PVP (E3P1) se obtuvieron en una relación en peso de MWCNT/PVP de 70/30).

Teniendo los MWCNT modificados (E3P1) se observó una gran dispersión y éstos no se asentaban. Los resultados han demostrado que envolver la superficie de MWCNT con PVP bajo un tratamiento de sonicación mejoró significativamente la dispersión de MWCNT.



Figura 3-34 Preparación de E3P1.

Los MWCNT modificados se aislaron mediante centrifugación a alta velocidad y luego se secaron a 60 °C durante 24 h. Al aplicar la centrifugación a alta velocidad, gran parte de la muestra no se asentó a pesar de utilizar la mayor velocidad y se decidió probar con el equipo rota-vapor.

Después del sacado, se observó que la mayor parte de los MWCNT habían quedado pegados al tubo para centrifuga. Fue por lo que se utilizó el roto-vapor para recuperar el resto de los MWCNT modificados.

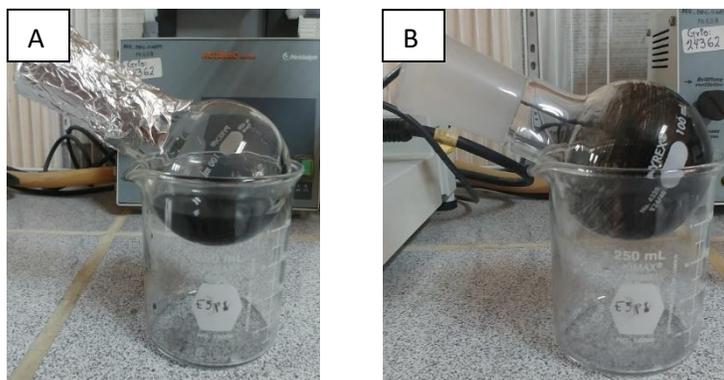


Figura 3-35 E3P1 antes (A) y después (B) de roto-vapor.

3.7.5.1.2 Mezclado con PVDF

- 5) Disolver PVDF en dimetilsulfóxido (DMSO) a 70°C (80 mg ml⁻¹) bajo agitación magnética durante 2 horas.
- 6) La cantidad deseada de MWCNT (1% y 2%) envueltos en PVP se redispersa en DMSO a 70°C bajo sonicación durante 1 hora para obtener una solución de 0.5 mg ml⁻¹.
- 7) La mezcla sonicada de MWCNT envueltos en PVP se añade luego a la solución de PVDF, después de lo cual la mezcla resultante de MWCNT-recubiertos con PVP/PVDF se agitó durante 30 min, se sonicó por 1 hora, y luego se agitó de nuevo 30 min a 70°C.
- 8) Preparar películas con la solución. También preparar películas de nanocompuestos de PVDF con MWCNT no modificados y películas de PVDF solo.

3.7.5.2 ANÁLISIS

Los MWCNT recubiertos con PVP se dispersaron mediante una mezcla de solución en una matriz de PVDF usando DMSO como disolvente. La MA (PVDF/MWCNT sin modificar) se estudió para comparar la formación de la fase β en nanocompuestos de PVDF y los resultados de los demás estudios.

Todo salió sin conflictos a la hora de realizar la mezcla de PVDF con MWCNT o MWCNT/PVP (E3P1) disueltos en DMSO, al terminar se inició con la preparación de películas. Una vez que se finalizó la dispersión de PVDF en MWCNT (MA) y MWCNT/PVP o E3P1 (MB) se observó un comportamiento diferente de éstas. Con los de la MA (PVDF/MWCNT) se observó un reagrupamiento de los MWCNT a los pocos minutos de detener el baño ultrasónico, mientras que en la muestra

MB (PVDF/PVP/MWCNT) los MWCNT modificados se mantuvieron dispersos. La siguiente figura muestra la estabilidad de la dispersión en DMSO antes mencionada.

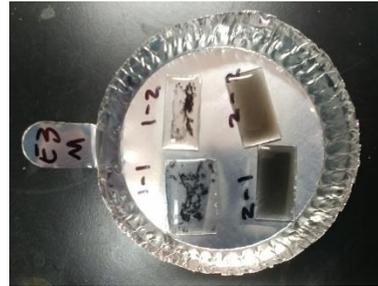


Figura 3-36 Películas de gota de E3. MA se aglomera y MB se mantiene dispersa.

Al aprovechar la estabilidad de la dispersión de PVP y su compatibilidad con PVDF, se puede obtener una solución homogénea de PVDF con MWCNT modificados con PVP en DMF. Al mezclar soluciones de MWCNT/PVP y PVDF se han producido películas flexibles de bajo espesor (Fig. 3-37 y 38). A continuación, se caracterizan las películas obtenidas.

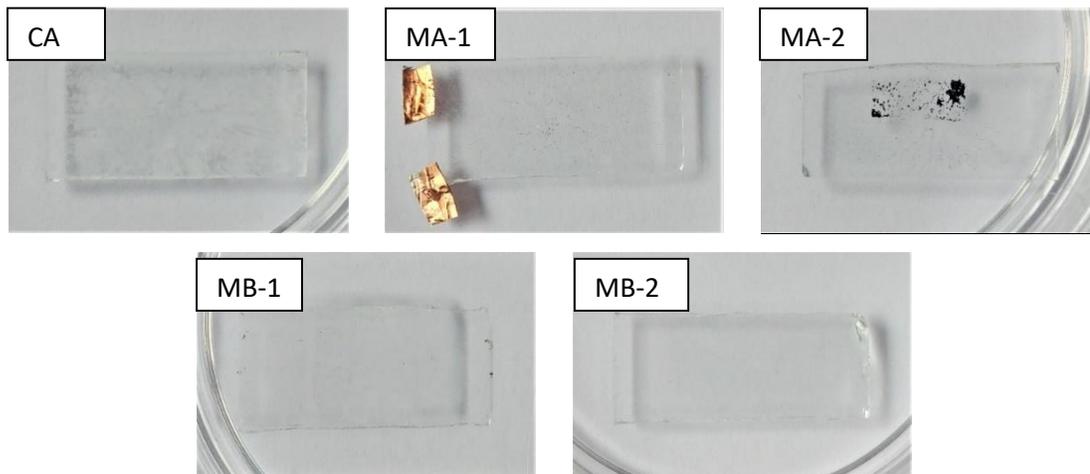


Figura 3-37 Películas de E3 con fondo claro.

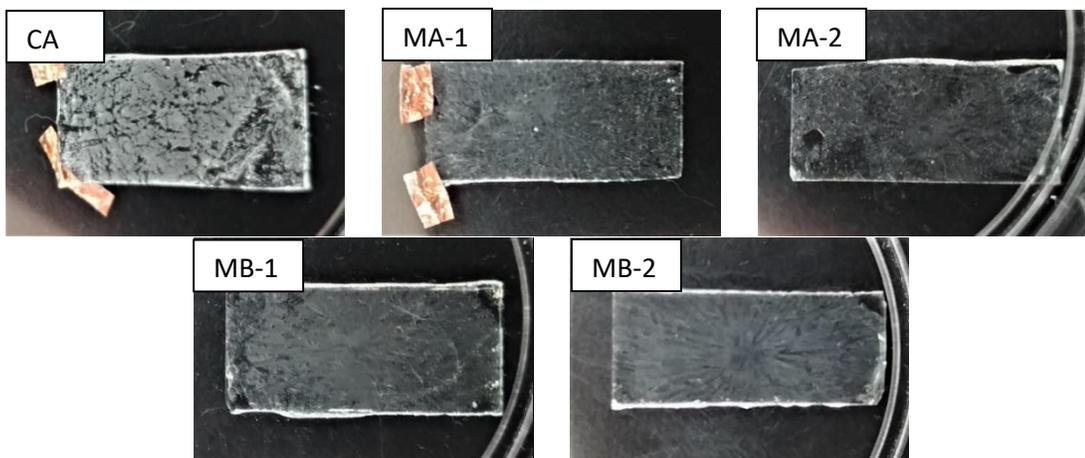


Figura 3-38 Películas de E3 con fondo oscuro.

3.7.6 E4: MEZCLA PVDF/MWCNT:PMMA, MWCNT FUNCIONALIZADOS CON PMMA

Se toman en cuenta los resultados de *EB* y *EO*. Se debe seguir el mismo procedimiento de *E3* pero usar PMMA en lugar de PVP.

3.7.6.1 PROCEDIMIENTO

3.7.6.1.1 MWCNT envueltos en PMMA

- 1) Dispersar 150 mg de MWCNT en 200 ml de DMK (acetona) y sonicar la mezcla durante 15 minutos.
- 2) Añadir 65 mg de PMMA a la solución de MWCNT (relación en peso MWCNT:PMMA de 70:30, 1.075 mg/ml), sonicar la mezcla de PMMA/MWCNT/DMK o DMF durante 6 horas a temperatura ambiente.
- 3) Los MWCNT modificados se aíslan usando centrifugación a alta velocidad y luego se secan a 60 °C durante 24 horas.
- 4) Confirmar por TGA, FTIR y TEM el recubrimiento con PMMA de MWCNT.

Teniendo los MWCNT se observó que se dispersaban y los MWCNT modificados se asentaron al poco tiempo. Los MWCNT modificados asentaron sin utilizar la centrifugación.



Figura 3-39 Preparación de E4P1.

En el secado se obtuvo suficiente cantidad ya que no se vieron desperdicios, además de que no se pegaban al tubo para centrifuga.

3.7.6.1.2 Mezclado con PVDF:

- 5) Disolver PVDF en disolvente N, N-dimetilformamida a 70°C (80 mg ml⁻¹) bajo agitación magnética durante 2 horas. Probar disolver con dimetilsulfóxido (DMSO).
- 6) La cantidad deseada de MWCNT (1% y 2%) envueltos en PMMA se redispersa en DMSO a 70°C bajo sonicación durante 1 hora para obtener una solución de 0.5 mg ml⁻¹.
- 7) La mezcla sonicada de MWCNT envueltos en PMMA se añade luego a la solución de PVDF, después de lo cual la mezcla resultante de MWCNT recubiertos con PMMA/PVDF se agitó durante 30 min, se sonicó por 1 hora, y luego se agitó de nuevo 30 min a 70°C.
- 8) Preparar películas con la solución. También preparar películas de nanocompuestos de PVDF con MWCNT no modificados y películas de PVDF solo.

3.7.6.2 ANÁLISIS

En la segunda parte (mezclado con PVDF), todo salió sin conflictos.

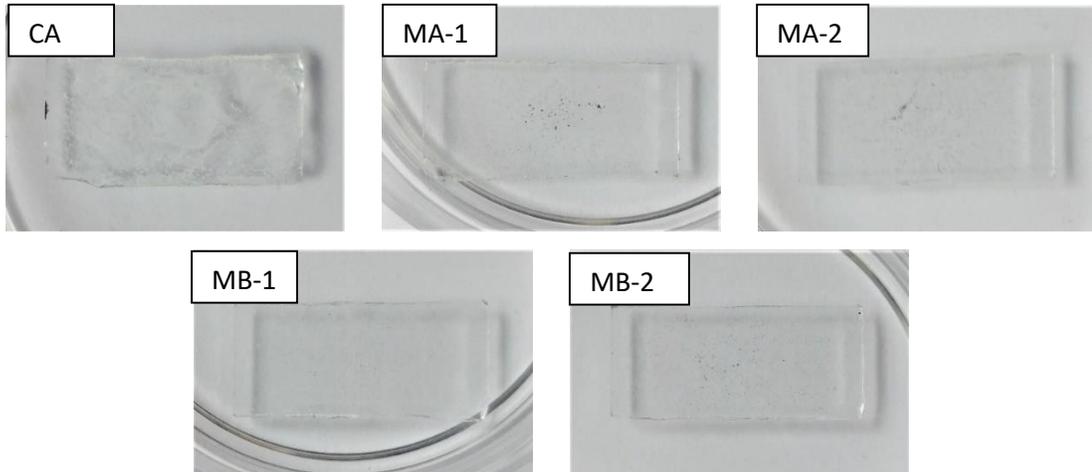


Figura 3-40 Películas de E4 con fondo claro.

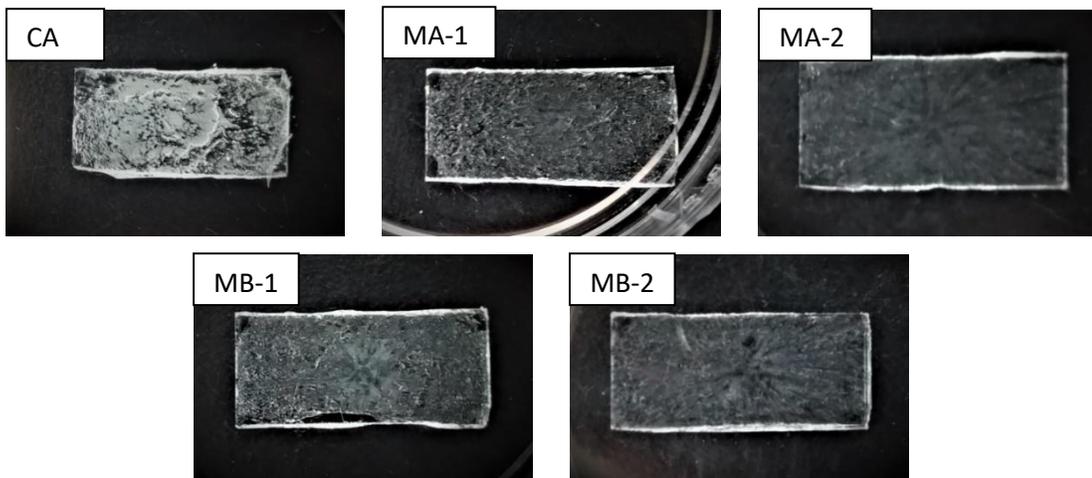


Figura 3-41 Películas de E4 con fondo oscuro.

CAPÍTULO 4 DESCRIPCIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 CONSIDERACIONES GENERALES

El presente capítulo se divide en dos secciones principales. En la primera, *Experimentos base* ([Sección 4.2](#)), se muestran los resultados de los experimentos iniciales, a partir de los cuales se afinaron puntos clave para poder llevar a cabo los experimentos que se tenían planeados. En la segunda parte ([Sección 4.3](#)), se muestran los resultados de los *Experimentos planeados*, E0 a E4.

4.2 EXPERIMENTOS BASE

En esta sección, se describen los resultados de los experimentos base (EB) o pruebas iniciales (descritas en la [Sección 3.7.1](#)), las cuales se realizaron con el objetivo de afinar detalles en los experimentos que se tenían planeados, así como tener puntos de comparación para los mismos.

4.2.1 SOLVENTES PARA POLÍMEROS

En la literatura se ha explorado una variedad de técnicas experimentales con condiciones especializadas para obtener la fase β en el PVDF. Sin embargo, solo se pueden preparar películas de varios μm de grosor bien ordenadas, y las películas independientes con un grosor de nanoescala son muy difíciles de fabricar.[78] Se ha informado que las películas de PVDF obtenidas con solvente en dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAC) y DMSO provocan la formación de PVDF en fase β [65], [78], [321].

Debido a la utilidad que se dará a las películas, no se requieren películas a nanoescala, por el contrario, se requiere una película relativamente gruesa, en micrómetros. El grosor de la película comercial utilizada como referencia es de 205 μm (*Tabla 3-9*). El estudio de la

literatura reveló que una película piezoeléctrica de PVDF [103] se encuentra dentro del rango apropiado de espesor para su aplicación junto con el cinturón del neumático. Varela y Sierra [38] proponen películas de PVDF 500 μm de espesor.

En el presente proyecto, una vez colectada información, se llevaron a cabo algunas pruebas para el uso de solventes no considerados en nuestra versión inicial del proyecto de maestría, donde se consideraron los solventes THF/NMP [34], [40], [58], y así poder comparar los resultados.

4.2.1.1 PMMA-DMF

El primer experimento en el laboratorio *Síntesis de Polímeros* consistió en probar disolver PMMA con DMF (Dimetilformamida) en lugar de acetona, ya que ese solvente sería el utilizado para la solución del PVDF en los E1 y E2 ([Sección 4.3.2](#) y [4.3.3](#)), y así, se utilizaría un solo solvente, además de tener mejor interacción entre polímeros y disolventes y favorecer la formación de la fase cristalina β de PVDF [104].

Después de hacer la prueba P2 ([Sección 4.2.3.2](#)) para dispersar los MWCNT con DMF, se llevaron a cabo pruebas y se logró disolver el PMMA a una concentración de 125 mg/ml usando el agitador. Sin embargo, para tener una solución más homogénea, se decidió dejar 70-90 minutos en baño ultrasónico. Esto resulta útil para los Experimentos 1 y 2 (E1 y E2, [Sección 4.3.2](#) y [4.3.3](#)).

4.2.1.2 PVDF/PMMA-DMF

Según Ameduri [104], el comportamiento de cristalización y morfología de películas PVDF/PMMA con THF/DMF como solventes revela una enorme dependencia del contenido de DMF, a mayor contenido de DMF en el disolvente mixto mejora las interacciones entre polímeros y disolventes, y favorece la formación de la fase cristalina β de PVDF, pero dificultó la formación de la fase α de PVDF. Ma y col. [322] observaron que a medida que el contenido de DMF aumentó en el disolvente mixto, la fase α disminuyó mientras que la fase β todavía

se prefirió en las películas, lo que resultó en una disminución de la cristalinidad del PVDF. Además, a medida que aumenta el contenido de DMF, el polímero se solventa de manera más efectiva, hay menos sitios de nucleación y las cadenas de polímero suficientemente expandidas (que poseen la alta movilidad) podrían convertirse en cristales más grandes. Cui y col. [323] observaron el hecho de que el PMMA favorece al PVDF en la fase β cuando se cristaliza a partir de DMF.

Con base en lo anterior, se probó disolver ambos polímeros juntos en el solvente DMF. Así mismo, se probó si fuera necesario utilizar el ultrasonido o temperatura menor a la de ebullición. Se notó que no costaba trabajo disolver los polímeros y bastaba con dejarlos en agitación. Sin embargo, para lograr una solución homogénea, se decidió ponerlos en baño ultrasónico para, además de disolverlo, lograr una solución homogénea.

4.2.1.3 PVDF-DMSO

Para los experimentos E3 y E4 ([Sección 4.3.4](#) y [4.3.5](#)) se probó disolver el PVDF con DMSO (Dimetilsulfóxido) en lugar del DMF (N, N-dimetilformamida) con la finalidad de utilizar el mismo solvente que se utiliza con los MWCNT funcionalizados. Se realizaron varias pruebas con diferentes concentraciones (*Fig. 4-1*) y métodos de agitación (*Figs. 4-1,2*).

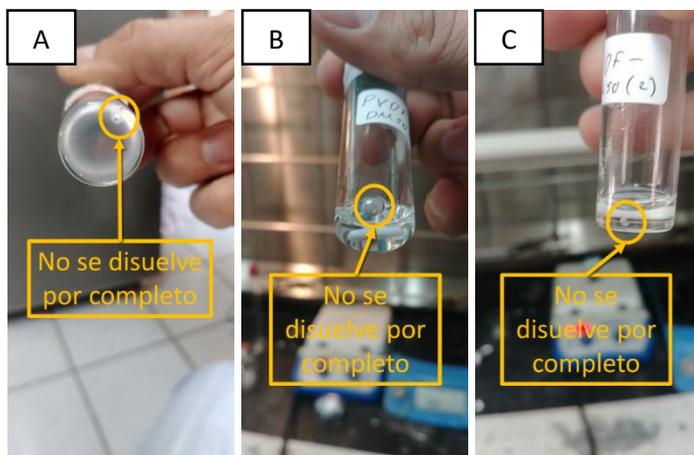


Figura 4-1 PVDF con DMSO: 125 (A), 100 (B) y 90 mg/ml (C).



Figura 4-2 PVDF con DMSO a 80 mg/ml (B).

A continuación, se muestra una tabla con las especificaciones y resultados de las pruebas realizadas.

Tabla 4-1 Pruebas para disolver PVDF en DMSO.

P	Conc.	Descripción	Resultados
1	125 mg/ml	No se disuelve después de 1 h de agitación. 69 °C es la temperatura máxima del baño ultrasónico. No se disuelve por completo a 69 °C (temp. Máx. De baño ultrasónico) por 4.5 h. Se solidificó en el vial.	No apropiados. Se reducirá concentración.
2	100 mg/ml	Se repiten condiciones anteriores. No se disolvió después de 24 h de agitación. Se pone a la secadora (15 seg) y al Vortex (30seg) varias ocasiones y no se disuelve por completo 3 días después.	No apropiados. Se reducirá concentración.
3	90 mg/ml	Se repiten condiciones anteriores. No se disuelve por completo después de 4 días.	No apropiados. Se reducirá concentración.
4	80 mg/ml	Se prepara mezcla y se pone en agitador con 100 rpm y 60 °C se disuelve el PVDF en 100 minutos.	Apropiados. Se disuelve a esa concentración.

Como conclusión se tiene que el DMSO funciona como solvente para el PVDF en la concentración de 80 mg/ml al estar en agitación a una temperatura de 60 °C por un aproximado de 100 minutos.

4.2.2 SOLVENTES PARA DISPERSIÓN DE MWCNT (CARACTERIZACIÓN UV-VIS)

Solo los CNT individuales están activos en la región UV-Vis. Por lo tanto, la dispersión de MWNT se puede caracterizar mediante espectroscopía de absorción UV-Vis [324]. Se ha sugerido que es posible establecer una relación entre las cantidades de MWNT dispersadas individualmente en suspensión y la intensidad del espectro de absorción correspondiente [325], [326]. Para caracterizar la concentración de MWNT en suspensión electroforética, se utilizan espectroscopía UV-Vis y valores de absorbancia.

Se hizo lectura UV-Vis de los MWCNT para tener una referencia. Sin embargo, se tuvieron que probar diferentes solventes para obtener lecturas de UV-Vis apropiadas. Se toma en cuenta que según Grady [327] algunos de los solventes que dispersaron bien los SWCNT incluyen NMP y DMF.

Para obtener las lecturas de los MWCNT, debido a su diferencia de propiedades en comparación con los polímeros y no tener referencias anteriores, se llevaron a cabo varias pruebas con diferentes técnicas de preparación de muestras, solventes y concentraciones.

Se realizaron pruebas de dispersión de los MWCNT depositados sobre vidrios Corning y cristal de cuarzo usando las técnicas de *Drop Casting* (DC) y *Spin Coating* (SC) con solvente DMF, se varió concentración de solución, sin embargo, no se logró obtener la absorción característica de los MWCNT. Se procedió a realizar pruebas en una celda de cuarzo, a continuación, se detallan.

4.2.2.1 PRUEBA 1: ETANOL

Se realizaron lecturas UV-Vis con celda de cuarzo de MWCNT dispersados en etanol con 5 min en baño ultrasónico. La celda de cuarzo se llenó con solvente (3 ml) para obtener la línea base y después con muestra. Bahr y col. [169] lograron una solubilidad de SWMCNT en etanol < 1 mg/ml.

Los experimentos que se realizaron se especifican a continuación:

- MWCNT-EtOH 1 (0.4 mg/ml) → sin resultados
- MWCNT- EtOH 2 (0.067 mg/ml) → sin resultados
- MWCNT- EtOH 3 (0.011 mg/ml) → hay resultados
- MWCNT- EtOH 4 (0.0446 mg/ml) → hay resultados

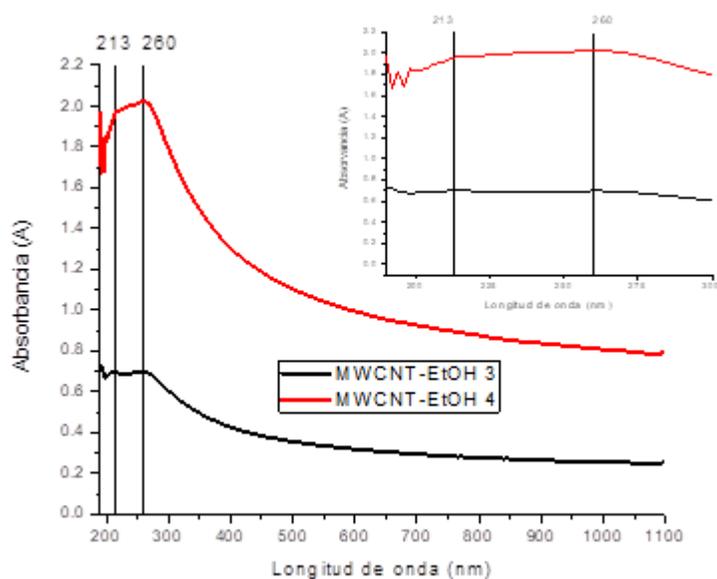


Figura 4-3 UV-Vis de MWCNT con Etanol como solvente.

La Fig. 4-3 muestra el espectro UV-Vis para MWCNT con un intenso pico de absorción a 260 nm (4.77 eV) y a 213 nm (5.82 eV) [142]. En general, esta banda de absorción se debe a transiciones entre picos en las densidades de estados en la estructura electrónica de los tubos de carbono [142]. Se cree que es resultado de la absorbancia de plasmón π en la transición de electrones de π - π^* de MWCNT, ya que su energía de absorción es consistente con los informes anteriores [142], [328], [329]. En otras palabras, este pico de absorción se debe a resonancias de plasmones en la nube de electrones libres de los electrones π de nanotubos.[142] La absorbancia de plasmó π se asocia con excitaciones colectivas de electrones π que ocurrieron a alrededor de 310-155 nm (4.0-8.0 eV) [142], [328], [330], [331].

Considerando el etanol como solvente en diferentes concentraciones (EtOH 1: 0.4, EtOH 2: 0.067, EtOH 3: 0.011 y EtOH 4:0.0446 mg/ml) se lograron mejores resultados. No hubo resultados con las de concentración más alta. Los datos muestran que el valor de absorbancia de cada muestra aumenta linealmente con la concentración de MWCNT. También debe tenerse en cuenta que la concentración de MWCNT tiene un límite superior de 0.0446 mg/ml, que está limitado por la transmitancia UV y los tipos de MWCNT.

4.2.2.2 PRUEBA 2: DMF

En la prueba se hicieron lecturas con diferentes concentraciones (0.06, 0.04, 0.02, 0.01 y 0.005 mg/ml) con DMF para comparar lo obtenido con etanol. Se pusieron 5 min en baño ultrasónico.

- MWCNT-DMF 1: (0.06 mg/ml) → s/resultados
- MWCNT-DMF 2 (0.04 mg/ml) → s/resultados
- MWCNT-DMF 3 (0.02 mg/ml) → s/resultados
- MWCNT-DMF 4 (0.01 mg/ml) → c/resultados
- MWCNT-DMF 5 (0.005 mg/ml) → c/resultados

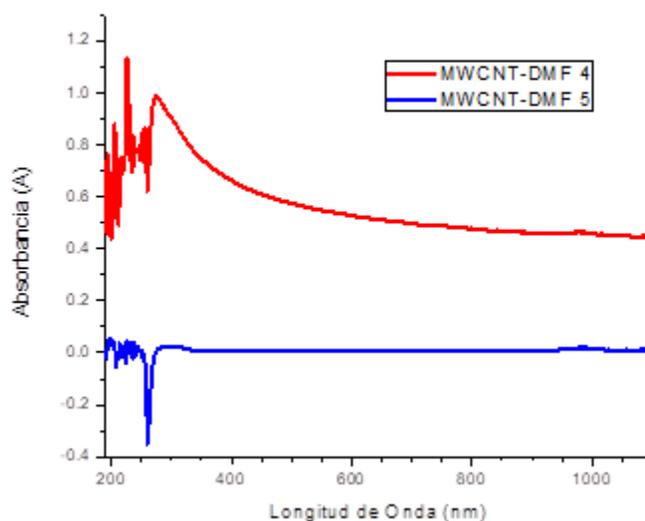


Figura 4-4 UV-Vis de MWCNT con DMF como solvente.

La absorbancia máxima de UV-Vis de MWCNT en suspensión aparece a 260 nm en este trabajo, lo que puede atribuirse a la transición $\pi\text{-}\pi^*$ de los anillos de benceno. Se ha informado que la absorbancia UV-Vis a 260 o 390 nm podría verse afectada por los tipos de solventes y MWCNT [332], [333].

Es notable que, en las gráficas obtenidas, los picos de absorbancia están entre 200 y 300 nm. Estos resultados están de acuerdo con los hallazgos de la literatura que indican que las

CNT de paredes múltiples individuales exhiben su pico característico alrededor de 260 nm [334]. Las concentraciones bajas requieren al menos 90 minutos de sonicación para lograr la homogeneidad de las suspensiones, mientras que se pueden obtener resultados aceptables incluso después de solo 30 minutos de sonicación, siempre que la concentración sea lo suficientemente alta [334].

En una caracterización espectroscópica extensa de las dispersiones, Bahr y col. [169] concluyeron que los solventes más polares, como la DMF, la NMP y la hexametilforforamida fueron los solventes más atractivos para CNT. En base a lo anterior, el DMF es el solvente que se utilizará para los experimentos 1 y 2 (E1 y E2).

4.2.3 PRUEBAS INICIALES PVDF/PMMA/MWCNT

Para poder hacer las muestras y realizar los estudios se llevaron a cabo pruebas que permitieron definir puntos importantes para elaborar las películas necesarias. Esas pruebas se describen a continuación.

4.2.3.1 PRUEBA 3: FRECUENCIA DE REVOLUCIÓN PARA PELÍCULAS

Se inició con las pruebas de ajuste para el *Spin Coater* (volumen, tiempo, rpm), sacando el UV-Vis. Se hicieron películas con las muestras E1M70-1, E1M70-2 y E1M50-0 ([Sección 3.7.3.2](#)) utilizando las siguientes especificaciones: 5000 rpm, 2 min, 1 ciclo, aceleración: 60. Basándonos en los resultados de las pruebas anteriores, se utilizó el DMF como solvente.



Figura 4-5 Primeras películas de la Prueba 3.

Al ver que los resultados fueron los deseados, se procedió con la preparación de las muestras restantes: E1M50-1 y E1M50-2 ([Sección 3.7.3.2](#)).

Para tener las especificaciones de RPM apropiadas para películas se hicieron 5 pruebas con la última película elaborada:

Tabla 4-2 Diferentes RPM para E1M50-2 P3.

Película	RPM	Pzas
E1M50-2 P3-1	1000	1
E1M50-2 P3-2	2000	1
E1M50-2 P3-3	3000	1
E1M50-2 P3-4	4000	1
E1M50-2 P3-5	5000	1

Al hacer el Spin Coating (*Fig. 4-6*), se notó lo siguiente:

- la cantidad de MWCNT visibles es parecida en todas las películas, pero en la 5 se ven mejor dispersos.
- Los grosores de las películas van en decremento, la 5 < 1. Las películas 3, 4 y 5 están bien repartidas.
- La película 5 se ve uniforme y el resto se va deformando conforme se reducen las rpm.

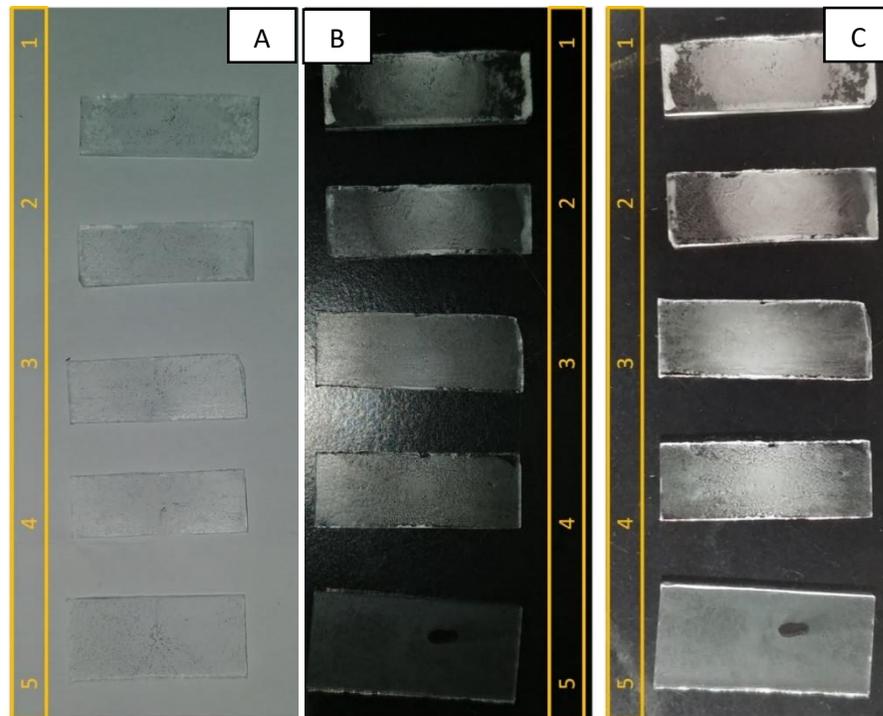


Figura 4-6 E1M50-2 P3-# con diferentes bases.

Después de obtener el espectro UV-Vis de éstas muestras y tener la absorbancia, son comparadas con las de MICA [34], [40] y es posible notar su parecido.

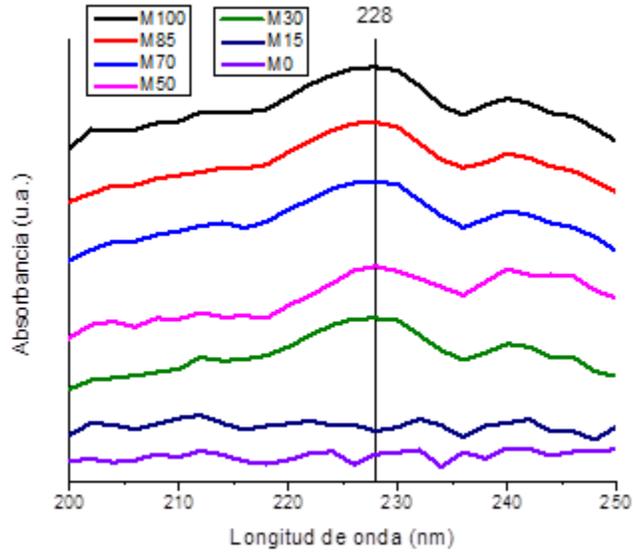


Figura 4-7 Absorbancia de muestras EO (PVDF/PMMA).

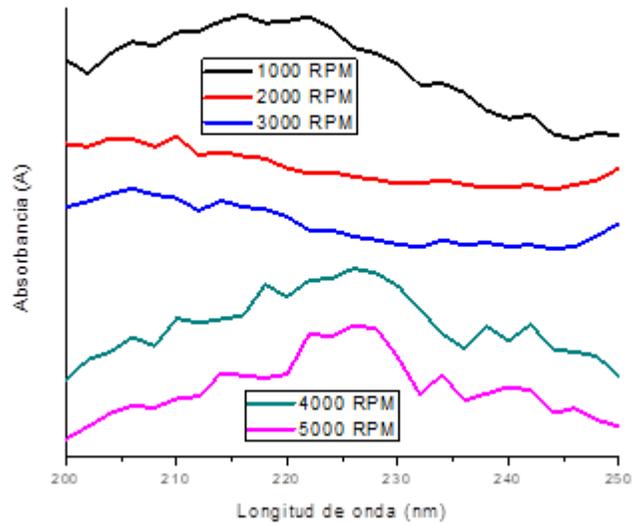


Figura 4-8 Absorbancia de E1M50-2 (PVDF/PMMA/MWCNT: 50/50/2).

Tomando en cuenta las gráficas TAUC, se observa que la película a 1000 RPM presenta la banda de absorción con mayor intensidad, por lo que parece ser la más apropiada.

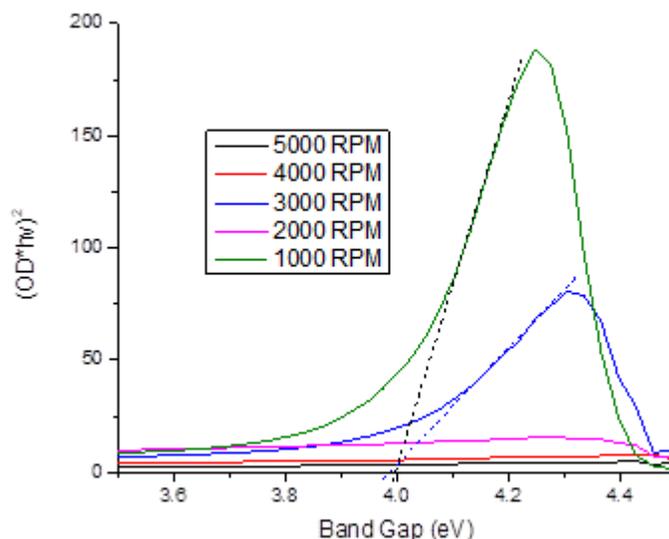


Figura 4-9 TAUC de E1M50-2 P3-1 y 3.

Conociendo los detalles anteriormente mostrados se analizó la información y se decidió preparar las muestras una vez más, utilizando el DMF como solvente único y el baño ultrasónico como medio de disolución. Se prepararon de dos formas:

- P4: Disolviendo todo junto (PVDF/PMMA/MWCNT)
- P5: Disolviendo los polímeros y después agregar los CNT (PVDF/PMMA y MWCNT por separado).

4.2.3.2 PRUEBAS 4 Y 5: DISOLVER COMPONENTES JUNTOS O SEPARADOS

Se prepararon ambas muestras (E1M50-2 P4 y E1M50-2 P5) con las mismas concentraciones en peso PVDF/PMMA/CNT (49/49/2) y condiciones, excepto que para P5, una vez disuelto el PVDF/PMMA se vació en CNT para evitar pérdida de éstos en vial. Se

procedió con la preparación de películas y la obtención de UV-Vis, para después graficar y analizar los datos obtenidos.

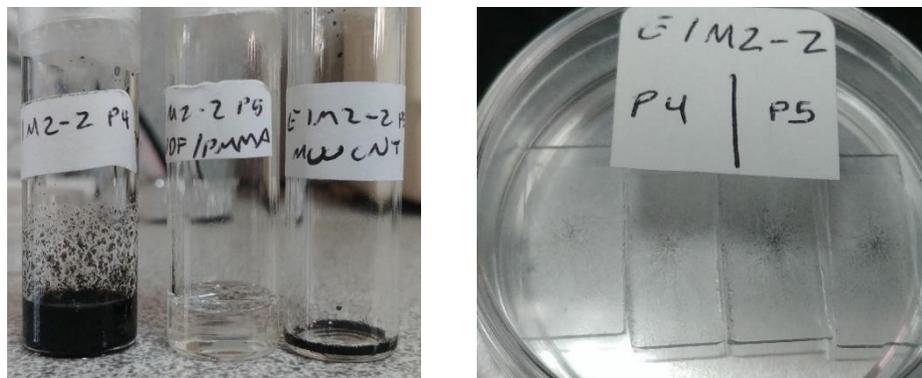


Figura 4-10 Preparación de soluciones y películas para P4 y P5.

Con las películas elaboradas, se procedió con la obtención de su UV-Vis, para después graficar y analizar los resultados obtenidos.

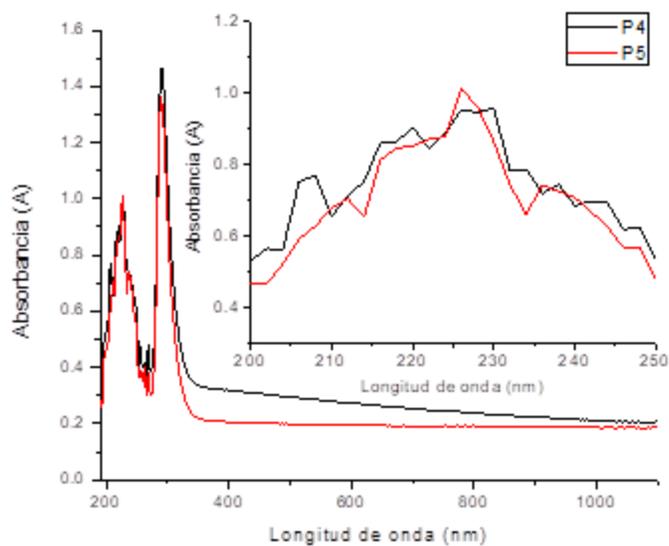


Figura 4-11 Absorbancia de P4 y P5.

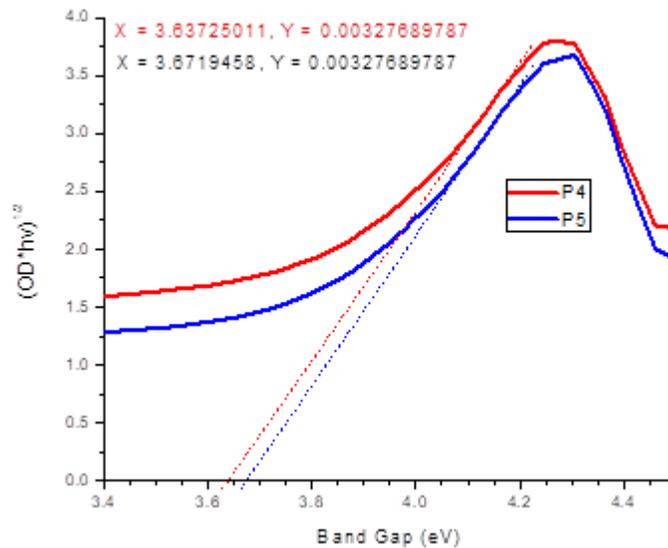


Figura 4-12 TAUC de P4 y P5.

En la Fig. 4.12 se observa que P5 tiene un Band Gap poco mayor (aprox. 0.03 eV), probablemente por la mejor incorporación de los nanotubos, por lo que disolver los polímeros y los CNT por separados parece la mejor opción. En Band Gap obtenido en estas lecturas (3.64 eV para P4 y 3.67 eV para P5) es muy parecido al reportado en la literatura para los MWCNT, de 3.72 eV [335].

Una vez que se conocieron todos los resultados antes mencionados, se afinaron los detalles necesarios para iniciar con los 5 experimentos que se tenían planeados. Esos experimentos se describen a continuación.

4.2.4 CARACTERIZACIÓN DE MATERIA PRIMA

A continuación, se muestran los resultados de la caracterización de los materiales iniciales que son utilizados en los cinco experimentos (E0 a E4).

4.2.4.1 UV-VIS

Para la interpretación de las espectroscopías UV-vis que se llevaron a cabo, con una longitud de onda λ entre 190 y 1100 nm (cada 2 nm), se obtuvo la absorbancia A o radiación absorbida por las moléculas.

La función de transmitancia T usa funciones de multiplicación exponencial, recíproca y escalar para transformar los espectros de absorbancia en espectros de transmitancia usando la Ec. 4-1 [336], [337] mostrada a continuación:

$$T = \frac{I}{I_0}; T [\%] = \frac{I}{I_0} 100 = 100 \cdot 10^{-A} = \frac{100}{10^A} \quad (4-15)$$

La radiación interactúa con la materia a través de fotones cuya energía está relacionada con la longitud de la onda correspondiente (λ), de acuerdo con: [338]k

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda}; hc = 1240 \text{ eV}/\lambda \quad (4-16)$$

Dado que las longitudes de onda se expresan en nanómetros (nm), es útil saber que $hc = 1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}$. E es la energía del fotón (en electrón Voltios, eV), h es la llamada constante de Planck, c es la constante de la velocidad de la luz en el vacío, λ es la longitud de onda en nanómetros (nm) y ν es la frecuencia de la onda correspondiente que proviene del sol, o de alguna otra fuente radiante.

Para las mediciones de absorbancia, la densidad óptica (OD) es una medición logarítmica del porcentaje de transmisión (T) y se puede representar mediante la siguiente ecuación [336], [337]:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \log_{10} \frac{100}{T [\%]} \quad (4-17)$$

El gráfico de $(OD * hv)^{1/2}$ contra la energía del fotón hv a temperatura ambiente muestra un comportamiento lineal. Cada porción lineal indica un Band Gap óptico E_g que puede ser considerada como una evidencia para la transición indirecta permitida.

Las lecturas de la materia prima o los cuatro componentes base (PVDF, PMMA, PVP, MWCNT) se muestran a continuación:

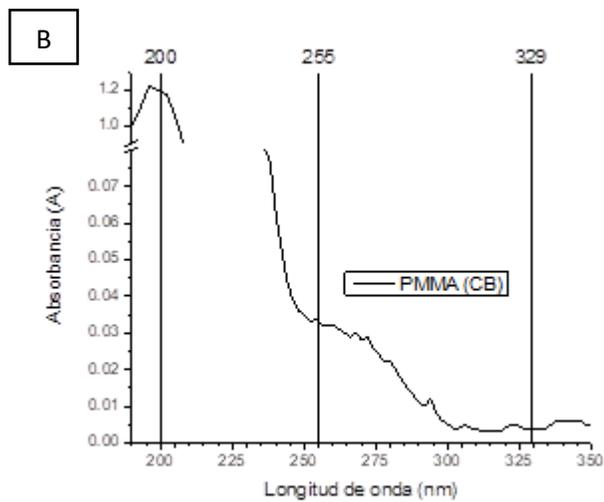
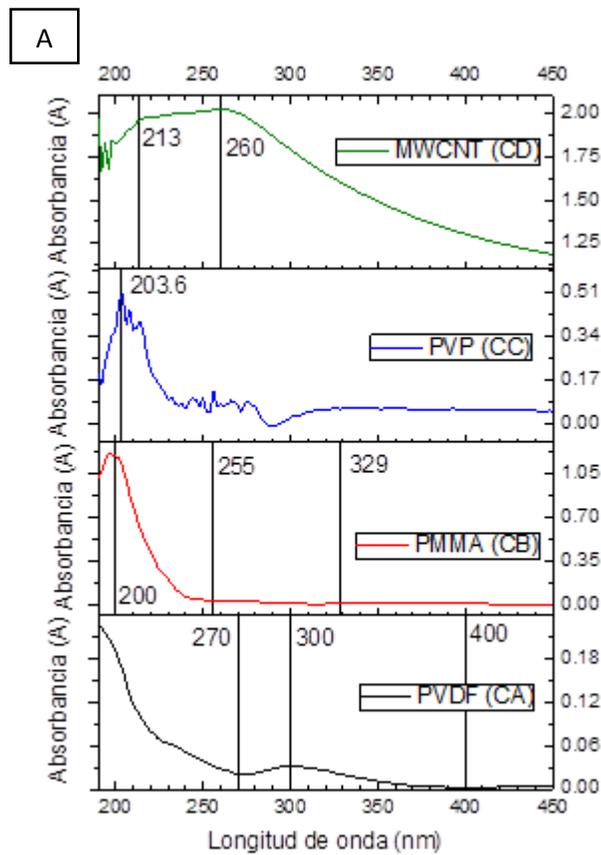


Figura 4-13 UV-Vis de componentes base: PVDF (CA), PMMA (CB) y PVP (CC) y MWCNT (CD).

Los espectros de absorción de los componentes son claros. El CA (PVDF) tiene dos absorciones, de menos de 190 a 270 nm con absorción máxima en aproximadamente 190 nm

y la segunda de 280 a 380 nm con una absorción máxima a 300 nm. El CB (PMMA) tiene una absorción intensa de menos de 190 a 255 nm con punto máximo a 200 nm y una pequeña banda en el rango de 255 a 329 nm (*Fig. 4-13B*). El componente CD (PVP) cuenta con una absorción máxima a los 203.6 nm. El componente CC (MWCNT) tiene una absorción amplia que se extiende hasta los 450 nm, muestra un par de picos de absorbancia: 213 y 260 nm.

Los Band Gap calculados de estos materiales son: PVDF: 5.12 eV (varía entre 4.9 y 5.86 eV en fuentes [34], [39], [40], [285], [339]), PMMA: 4.9 eV (varía entre 3.75 y 4.3 eV en fuentes [34], [39], [40], [83], [340]) y PVP: 4.77 eV (varía entre 3.67 y 4.9 eV en fuentes [341]–[344]).

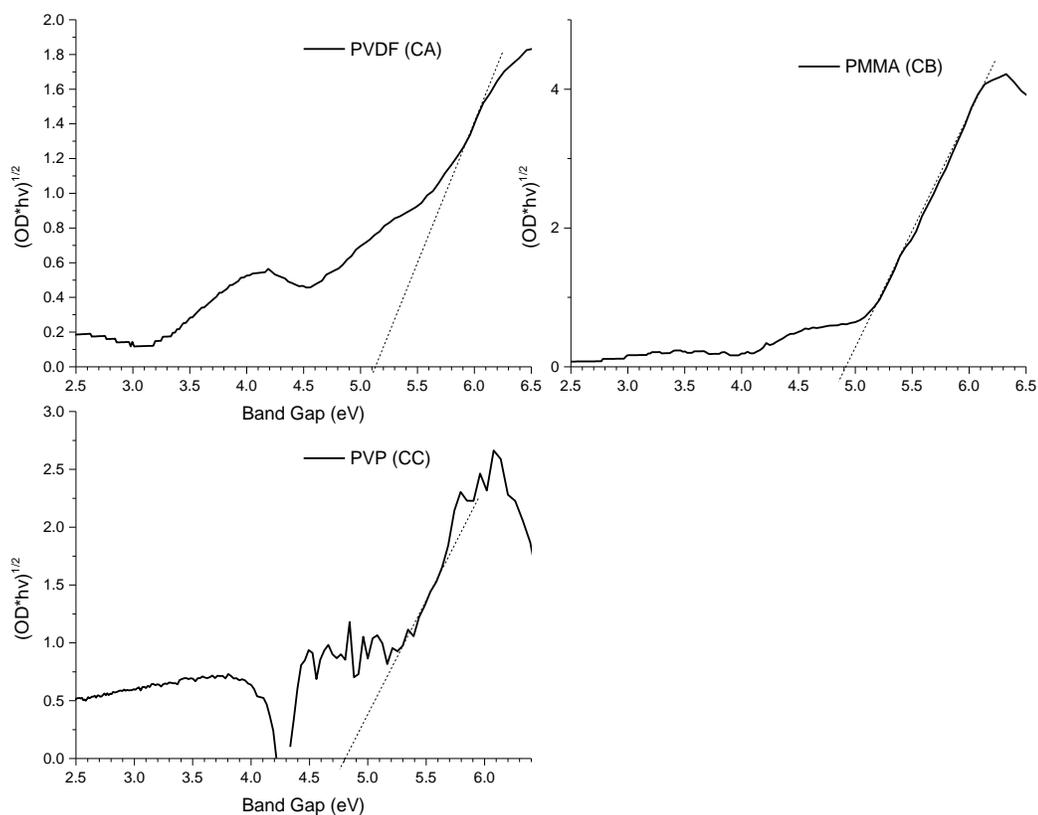


Figura 4-14 Band Gap de componentes. CA (PVDF), CB (PMMA), CC (PVP) y CD (MWCNT).

4.2.4.2 FTIR

Para poder interpretar los gráficos FTIR obtenidos en los experimentos explicados en el capítulo anterior (E0 a E4), se mostrarán las lecturas de cada uno de los componentes base. A continuación, se describen las lecturas para los polímeros: el PVDF, PMMA y PVP.

En el PVDF los picos característicos de la fase α que fueron hallados son: 766 y 1401 cm^{-1} . [39], [345], [346] La aparición de la fase cristalina β se demostró a través de la presencia de picos de absorción en 875, 1071, 1182 cm^{-1} , lo que está de acuerdo con la literatura [39], [345], [346]. Esto confirma la coexistencia de las fases α y β en el PVDF puro. La señal a 833 cm^{-1} se relacionó con la fase γ [374].

Los picos de absorbancia característicos principales del PMMA están entre 3000-2900 cm^{-1} relacionados con la deformación axial de CH_2 y CH_3 y 1723 cm^{-1} relacionados con el enlace C=O presente en la deformación éster [345].

Para el PVP, el pico a 3455 cm^{-1} se asigna al estiramiento (OH), los picos a 1439 cm^{-1} y 846 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tijera de CH_2 y flexión de CH_2 respectivamente [347]. Los picos a 1660 cm^{-1} y 1291 cm^{-1} se distribuyen entre el estiramiento C=O y el estiramiento C-N [347], [348].

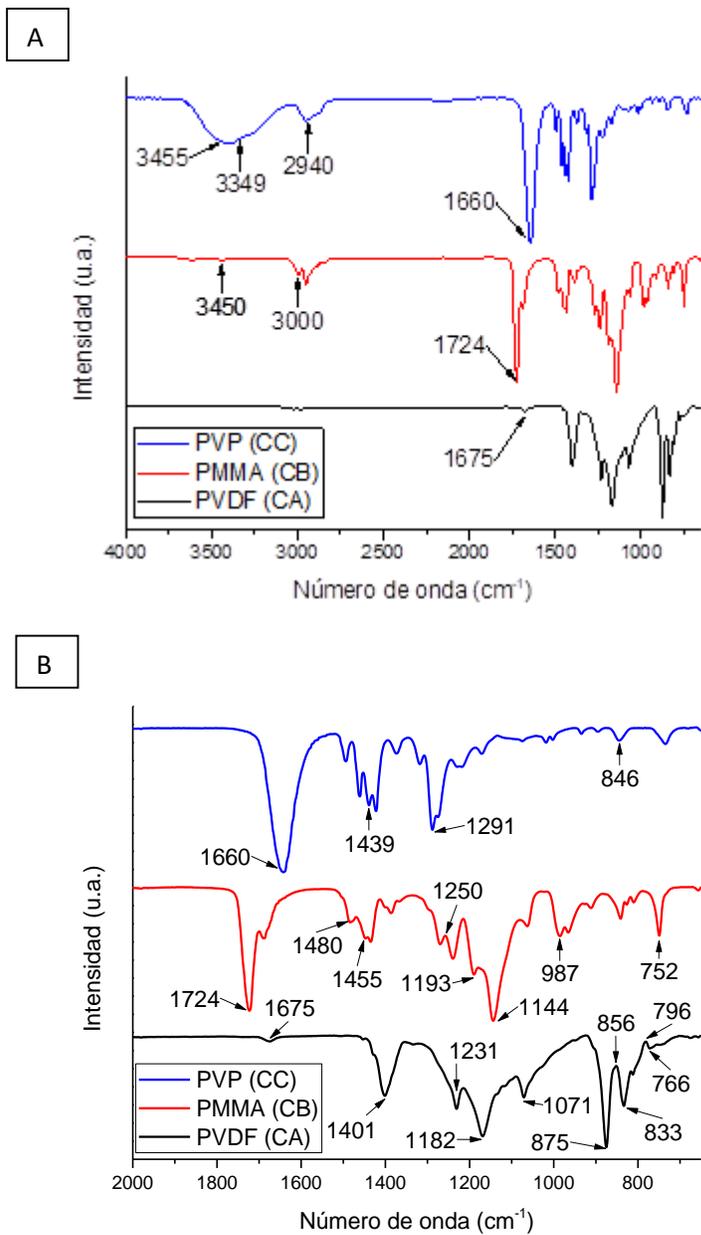


Figura 4-15 FTIR de CA (PVDF), CB (PMMA) y CC (PVP). Rangos 650 a 4000 cm^{-1} (A) y 650 a 2000 cm^{-1} (B).

En las *tablas mostradas a continuación* se presenta un resumen de las asignaciones de las bandas FTIR para el PVDF (*Tabla 4-3*), PMMA (*Tabla 4-4*) y PVP (*Tabla 4-5*).

Tabla 4-3 Frecuencias de absorción características para PVDF observados en FTIR.

Picos [cm ⁻¹]	Fase	Asignación de banda
766	α	[345], [346]
833	γ	Balanceo de CH ₂ y estiramiento asimétricos de CF ₂ [39], [349]
875	β	Balanceo de CH ₂ y estiramiento asimétricos de CF ₂ [39], [345], [346]
1071	β	Deformación por meneo de CH ₂ [39], [345], [346]
1182	β	[345], [346]
1231	α	Estiramiento simétrico de CF ₂ [39]
1401	α	Deformación por meneo de CH ₂ [39], [345]

Tabla 4-4 Frecuencias de absorción características para PMMA observados en FTIR.

Picos [cm ⁻¹]	Asignación de banda
752	Deformación meneo (-CH ₃) [39]
966	Balanceo de C - CH ₃ [350]
987	Doble (CH ₃ -O) [39]
1144	Estiramiento simétrico C-O-C (C-O) [350]
1193	Cadena delgada [39]
1200	Banda D [351]
1250	Deformación por estiramiento (C=O) [39]

1449	Asociado con O-H [352]
1455	Estiramiento (CH ₂) [39] Estiramiento asimétrico (O-CH ₃) [39]
1480	Flexión asimétrica (CH ₂) [39]
1724	Estiramiento (C=O) [345]
1725	Grupos COOH [351]
3450	Asociado con O-H [352]

Tabla 4-5 Frecuencias de absorción características para PVP observados en FTIR.

Picos [cm ⁻¹]	Asignación de banda
733	Balanceo de CH ₂ [348]
845	Oscilación de C-H [348]
913	Doblado de anillos de C-H fuera del plano [348]
1094	Estiramiento de C-O [348]
1224	Estiramiento de C-C y/o deformación de CH ₂ [348]
1291	Meneo de C-H y/o estiramiento de C-N [348]
1374	Doblado de CH ₂ [348]
1427	Vibración de flexión C-H del grupo metileno [182]
1439	Tijereteo de CH ₂ [348]
1539	C = N (anillo de piridina) [348]
1657	Estiramiento de C=O [348]
2940	Estiramiento asimétrico de CH ₂ [348]
2962	Vibraciones de estiramiento C-H [182]
3349	Estiramiento de OH [348]

En la siguiente figura se muestran las lecturas FTIR obtenidas en laboratorio para los MWCNT.

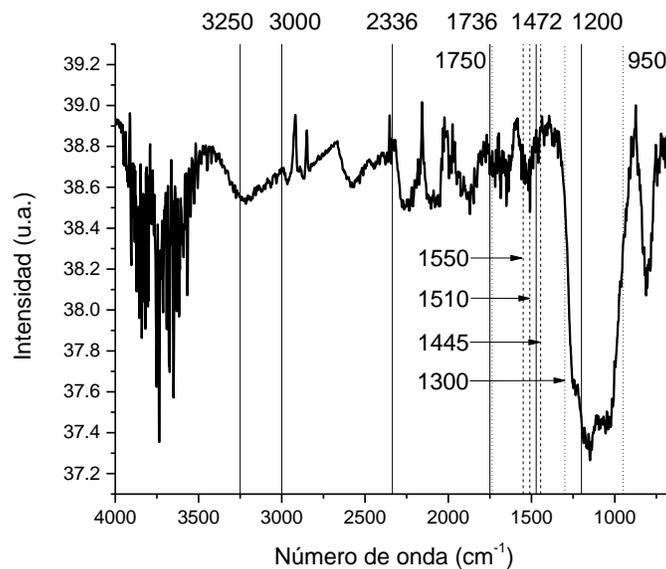


Figura 4-16 Espectros FTIR de CD (MWCNT).

Los picos a 1472, 1510 y 1736 cm^{-1} pueden atribuirse a modos vibracionales de los MWCNT que también son evidentes en la literatura.[352], [353] Osswald y col. presentaron para los nanotubos de carbón un pico a 1445 cm^{-1} [354]. Misra y col. identificó este pico a 1445 cm^{-1} como exclusivo de los MWCNT [352]. La banda a 3250 cm^{-1} se atribuye a grupos OH sobre la superficie de los nanotubos, las bandas en el rango de 1750-1550 cm^{-1} se asignan a grupos C=O que probablemente venga del solvente utilizado DMF y también se debe a C=C en anillos aromáticos, mientras que las bandas en el rango de 1300-950 cm^{-1} demuestran la presencia de enlaces C – O, la banda a 1550 cm^{-1} probablemente se debe a la estructura aromática e insaturada de los enlaces C – C [352].

En la *tabla mostrada a continuación* se presenta un resumen de las asignaciones de las bandas FTIR para los MWCNT.

Tabla 4-6 Frecuencias de absorción características de MWCNT observados en FTIR.

Picos [cm^{-1}]	Asignación
950 - 1300	Enlace C – O
1200	Banda D [351]
1445	Pico MWCNT [352]–[354]
1472	Modos vibracionales de MWCNT [352]–[354]
1550	Estructura de enlaces C – C [352]

1550 – 1750	Grupos C=O y C=C
1736	Modos vibracionales de MWCNT [353]

2336	Estiramiento de la columna vertebral de CNT [355]
~3000	Grupos CH _x [351]
3250	Grupo OH [356]

4.2.4.3 SEM

En la Fig. 4-17 se muestra la morfología de los componentes principales: PVDF, PMMA, PVP y MWCNT.

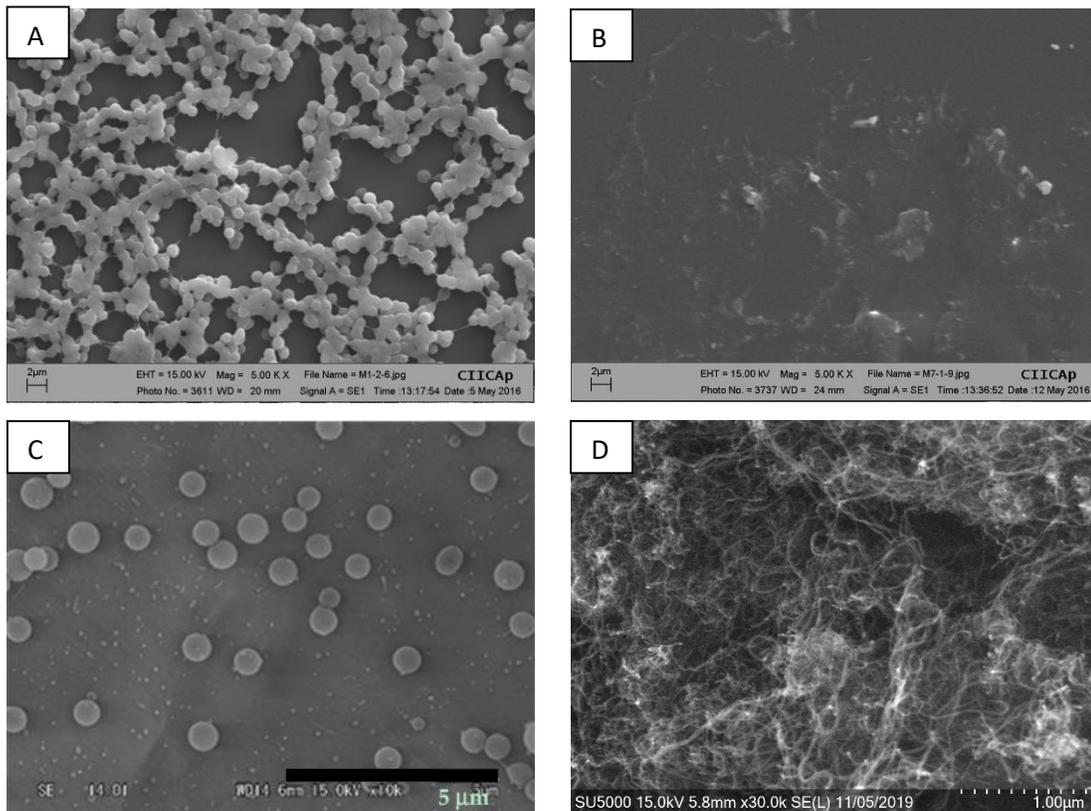


Figura 4-17 Morfología de PVDF (A), PMMA (B), PVP (C) [357] y MWCNT (D).

El PVDF mostró una morfología granular con aproximadamente 1 μm de diámetro, el PMMA mostró una morfología no homogénea con precipitados sobre la superficie, el PVP muestra unas partículas cuasiesféricas de entre 0.35 y 0.75 μm de diámetro [357] y, los

MWCNT muestran una morfología tubular de un diámetro aproximado de 6-13 nm y longitudes de 2.5 a 20 μm , similares a las comerciales [176].

4.2.4.4 TGA

Se estudió el comportamiento de pérdida de peso de los 4 componentes base de los diferentes experimentos por análisis TGA, de 30 a los 900°C. En la siguiente figura se muestran los cambios de porcentaje de peso de los componentes base con respecto al aumento de temperatura.

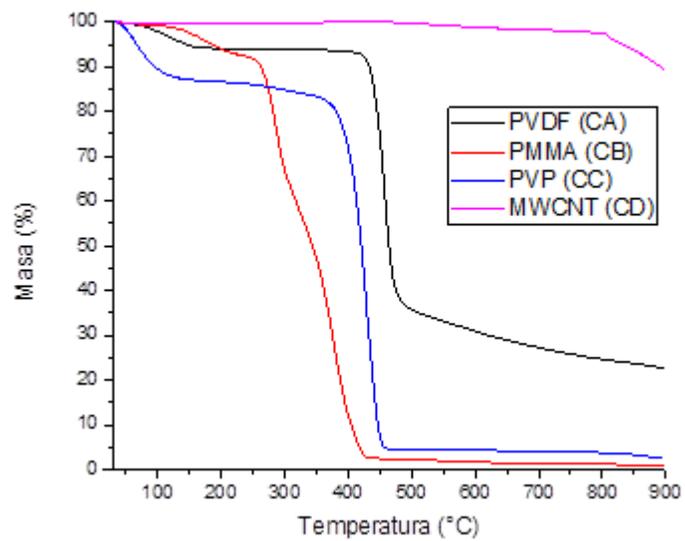


Figura 4-18 TGA de componentes base.

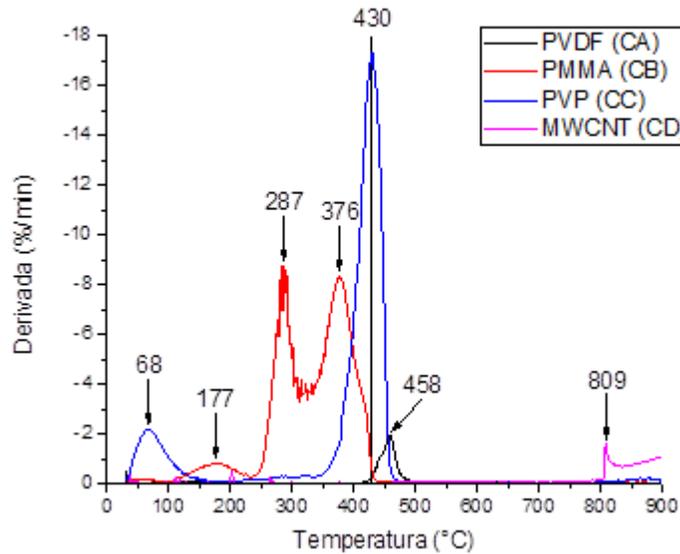


Figura 4-19 Derivada de componentes.

Las curvas del termograma (Fig. 4-18) y sus derivadas (Fig. 4-19) muestran que los MWCNT son muy estables con la temperatura, se mantienen casi lineales y comienzan a perder peso hasta los 809°C a través de un proceso de combustión de un solo paso, llegando a los 900°C con una pérdida del 10% de su masa original. En el caso de PVP, la descomposición térmica ocurre a través de un proceso de múltiples pasos que comienza casi al inicio, a aproximadamente 45°C con pico máximo a los 68°C, lo cual probablemente se debe a la pérdida de humedad o de solvente. A esto le sigue un pequeño segundo paso de descomposición que comienza a ~270°C y finalmente un tercer paso de descomposición que va de los ~365°C a los 460°C, con pico máximo a los 430°C, lo cual corresponde a la descomposición de PVP, dejando un 4.35% de peso, la cual decrece lentamente dejando un 2.2% al llegar a los 900°C.

El PMMA muestra varias etapas de pérdida de peso: una de los ~100°C a ~235°C con pico máximo a los 277°C, debida a la pérdida de humedad y solventes; posteriormente muestra dos etapas de la descomposición del PMMA: la primera de los ~245 a ~320°C con pico máximo a los 287°C y la segunda, de los ~320°C a ~440°C, con pico máximo a los 376°C. La primera etapa de descomposición se debe a la evolución del monómero iniciada en los dobles enlaces terminales inestables presentes en algunas de las macromoléculas como resultado de las

reacciones terminales por desproporción, mientras que la segunda sigue la ruptura de enlaces aleatorios de las cadenas poliméricas [176]. El PVDF muestra dos etapas de pérdida de peso: la primera desde el inicio a los $\sim 160^{\circ}\text{C}$, debida a la pérdida de humedad o solventes; la segunda correspondiente a la descomposición del PVDF a los $\sim 405^{\circ}\text{C}$ inicia con una caída con pico máximo a los 458°C , la cual concluye a los $\sim 500^{\circ}\text{C}$.

4.2.4.5 XRD

El análisis XRD es un método poderoso para demostrar la estructura cristalina de PVDF en muestras.[63] Para PMMA, se observan tres picos amplios, en los rangos 2θ de 10° a 23.8° , de 25° a 38° , y de 38° a 50° , lo que indica que el PMMA tiene una estructura amorfa. PVDF mostró, además de un pico de difracción amplio débil a $2\theta=40^{\circ}$, correspondiente a las difracciones combinadas en los planos (201) y (111) de la fase β de PVDF [358]. Así mismo, muestra un pico de difracción fuerte a $2\theta=20.5^{\circ}$, correspondiente a la suma de difracciones en los planos (110) y (200) de la fase β de PVDF [63], [359]–[362]. El PVP muestra picos de difracción muy amplios con máximos alrededor de $2\theta = 22$ y 11° que confirman la naturaleza amorfa de la película de este polímero.[347] El patrón de difracción de rayos X de los MWCNT muestra un pico intenso en $2\theta = 25.9^{\circ}$ que coincide con la reflexión (002) y pequeños picos de difracción en los ángulos $2\theta = 42^{\circ}$ y 53° que se indexan a las reflexiones (100) y (004) [363].

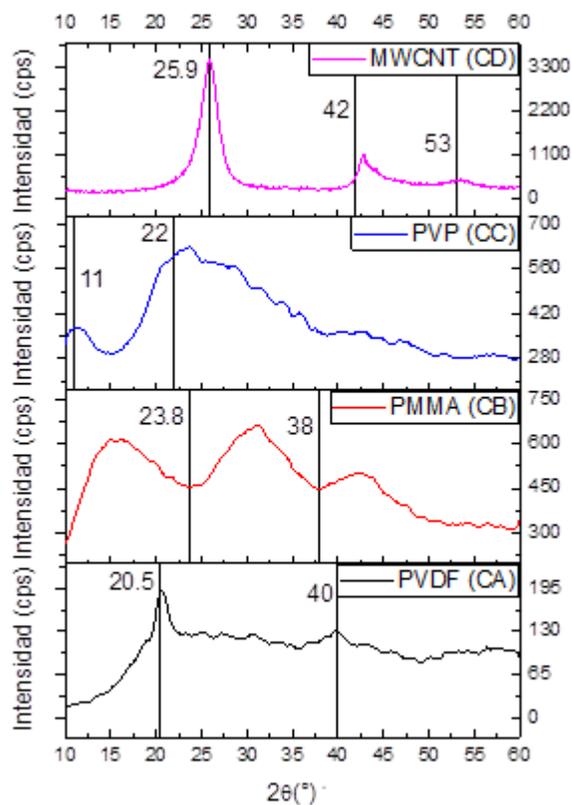


Figura 4-20 XRD de componentes principales: CA (PVDF), CB (PMMA), CC (PVP) y CD (MWCNT).

4.3 EXPERIMENTOS PLANEADOS

En esta sección se describe a detalle la elaboración de los experimentos, así como las variaciones y ajustes aplicados con el fin de cumplir los objetivos del proyecto.

4.3.1 E0: PVDF/PMMA-THF/NMP Y DMF

La miscibilidad de PVDF con poli(metacrilato de metilo) (PMMA) ha sido ampliamente investigada.[34], [40], [63] Para complementar los resultados obtenidos en la maestría, que servirán de referencia para los experimentos planeados, se elaboraron muestras PVDF/PMMA y se hicieron los estudios mostrados a continuación.

4.3.1.1 UV-VIS

Con las muestras PVDF/PMMA se hizo la lectura del espectro de absorción UV-Vis mostrado en la siguiente gráfica. El PVDF mostró dos absorciones, la más intensa a una longitud de onda de menos de 270 nm y la menos intensa a una longitud de onda máxima de 300 nm. De acuerdo con Elashmawi y col. [39], la primera banda afilada indica la naturaleza semicristalina del PVDF [364]. Por otro lado, el PMMA muestra una absorción muy intensa con una absorción máxima a 200 nm, y además una pequeña banda en el rango de 255-329 nm. Ambas absorciones se producen debido a la excitación electrónica dentro de los cromóforos de carbonilo (C=O) presentes en el PMMA [349]. La banda de absorción más intensa se debe a la transición $\pi-\pi^*$ en el sistema C=O [349], y la banda pequeña se atribuye a la transición $n-\pi^*$ del grupo carbonilo [83]. Al agregar PMMA a PVDF, la absorción máxima se desplazó a una longitud de onda más alta, lo que indica la interacción entre PMMA y PVDF y la variación en la brecha de banda de energía óptica, (E_g), [39]. Además, la intensidad de dicha absorción disminuyó con la concentración de PVDF como se esperaba, con un 85% en peso de PVDF la absorción es similar a la de PVDF.

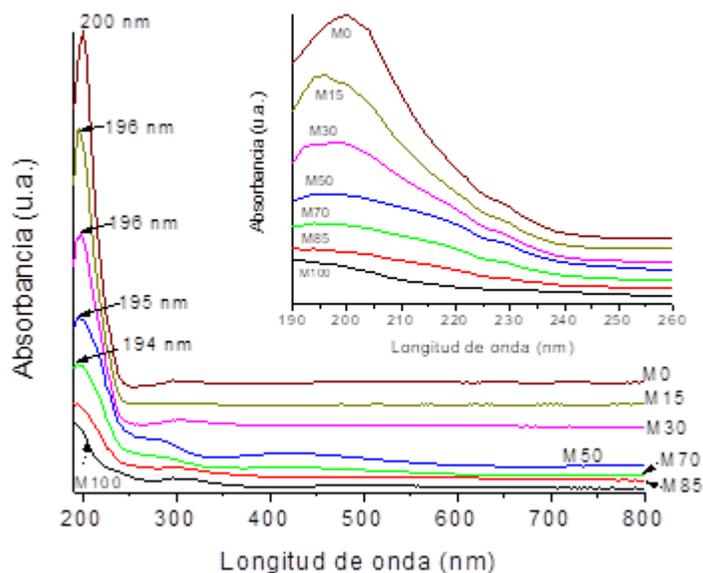


Figura 4-21 UV-Vis E0. [34]

Además, el cambio en el borde de absorción en las películas refleja la variación de la banda de energía óptica Band Gap, E_g .

En la figura mostrada a continuación, cada porción lineal indica un Band Gap óptico, E_g , que puede ser considerada como una evidencia para la transición indirecta permitida.

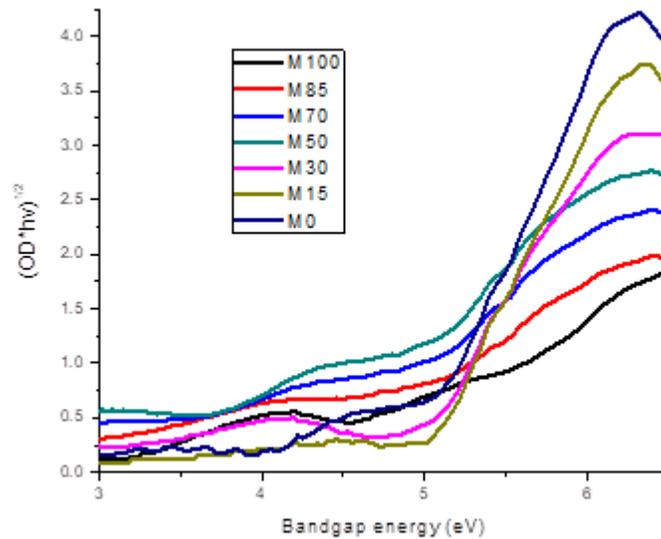


Figura 4-22 Band Gap de E0.

Los Gaps de energía resultantes se muestran a continuación:

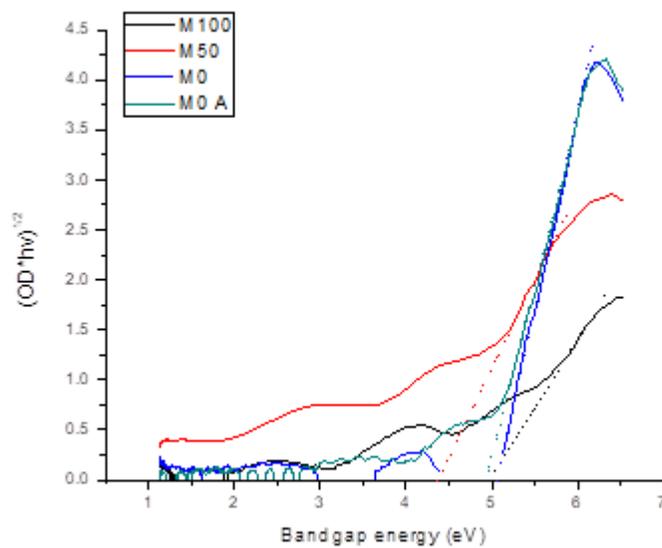
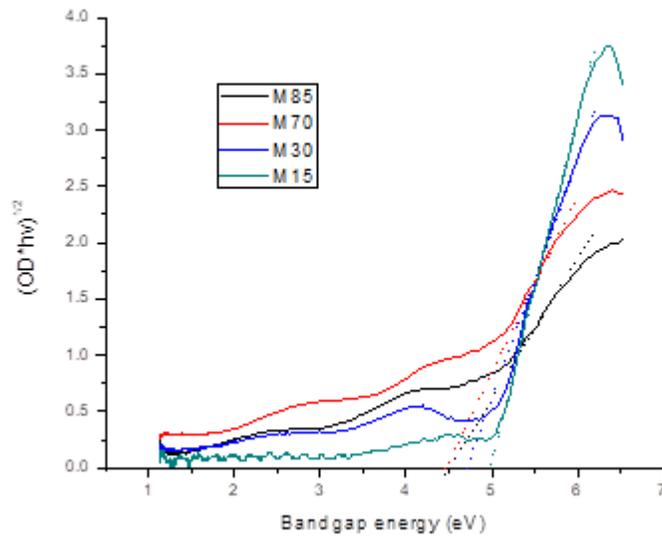


Figura 4-23 Eg vs %PMMA.

Graficando los E_g vs el porcentaje de PMMA contenido en las muestras bajo análisis se obtiene la Fig. 4-24. Como puede observarse, la dependencia de E_g es función del contenido de PMMA, donde E_g disminuye con la incorporación de PMMA en PVDF, llegando a un mínimo con la incorporación del 50% de PMMA, a concentración mayor de PMMA el gap de energía se incrementa. Esto está de acuerdo con la literatura [39]. A una mayor concentración de

PMMA (80%), E_g alcanza un valor similar al del PMMA. La disminución de la brecha de energía óptica se debe probablemente a la reticulación de las cadenas de PMMA y PVDF dada por su interacción [39], [340].

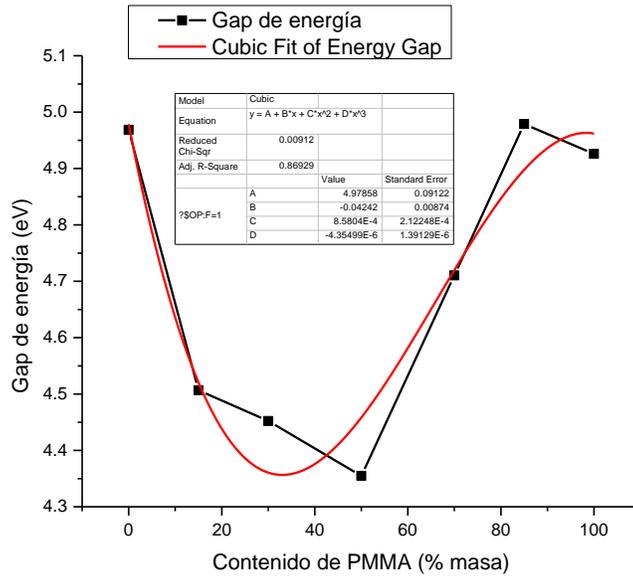


Figura 4-24 %PMMA vs Gap de energía (E_g). [34]

En la Fig. 4-21 del E0 se puede notar que al agregar PMMA (M0) al PVDF (M100) el valor del punto de absorbancia máxima aumenta, de 190 a 200 nm (M100: 190, M85: 192, M70: 194, M50: 195, M30: 196, M15: 196 y M0: 200 nm), al igual que su absorbancia. Al comparar el E_g de las muestras con respecto al porcentaje de contenido de las muestras, M70 y M50 resultan las elegidas para E1 y E2.

4.3.1.2 FTIR

Los espectros de FTIR son ampliamente utilizados y han demostrado ser un método preciso para detectar variaciones de PVDF de fase β en membranas.[78] Por lo tanto, se emplearon para identificar la evolución de la estructura cristalina de las membranas PVDF/PMMA.[63] El FTIR fue utilizado para investigar el efecto del contenido de PMMA en PVDF. La siguiente figura (Fig. 4.25) muestra los espectros FTIR de ambos polímeros y sus

combinaciones en diferentes concentraciones, en un rango de 2000-650 cm^{-1} . Las bandas de absorción características de PMMA y PVDF se identificaron en los espectros de acuerdo con la literatura [39], [345], [346], [365], [366]. Los espectros FTIR de las mezclas PVDF/PMMA fueron el resultado de la superposición de los espectros de los polímeros puros, es decir, no mostraron generación de nuevas bandas. El pico de absorción a 1723 cm^{-1} corresponde al enlace C=O presentado en la deformación del éster de PMMA [345]. Esta banda se cambió a un número de onda más alto con la adición de 30% y más de PVDF, del mismo modo, se amplió gradualmente hacia un número de onda más grande con la adición de PVDF. Eso refleja la mayor interacción entre el grupo carbonilo de PMMA y el grupo metileno de PVDF. El desplazamiento de la banda C=O a un mayor número de ondas en la mezcla binaria PVDF/PMMA también fue notada por Elashmawi y col [39].

Los picos característicos de las diferentes fases de PVDF se observan en: 766, 1231 y 1401 cm^{-1} para la fase α ; 875, 1071 y 1182 cm^{-1} para la fase β [39], [345], [346], [350]. Los resultados confirmaron la coexistencia de las fases α y β en el PVDF puro y en las mezclas PVDF/PMMA. En general, la presencia de PMMA en PVDF disminuyó la intensidad de los picos de transición característicos de la fase β , sin embargo, las muestras con 15% y 30% de contenido de PMMA en la mezcla PVDF/PMMA mostró picos más intensos para la fase β en comparación con el PVDF puro. Este hecho respalda la idea de que PMMA puede conducir a la formación de más cristales de fase β en la mezcla PVDF/PMMA con un contenido de PMMA de 15% y 30% en peso ($I_{1182}/I_{1401}=0.910, 1.06$ y 0.981 para 100, 85 y 70% de PVDF, respectivamente; $I_{875}/I_{1401}=1.56, 1.73$ y 0.98 para las muestras con los porcentajes antes mencionados). Como se observa si consideramos el pico de 1182 cm^{-1} la intensidad de la fase β se incrementa hasta un 30% de PMMA, sin embargo, si consideramos el pico de 875 cm^{-1} la intensidad de la fase β se incrementa hasta un 15% de PMMA. Esto está de acuerdo con los resultados reportados por Gregorio Jr. y col. [365], ellos informaron que pequeñas concentraciones de PMMA (10 y 15% en peso) favorecieron la cristalización en fase β en mezclas de PVDF/PMMA obtenidas de la solución. Por otro lado, Kim y col. [367] informan que el porcentaje de PMMA que proporciona el contenido máximo de la fase β fue de alrededor del 15-20% en peso. Finalmente, la señal de 833 cm^{-1} se relacionó con la fase γ [366].

Por otro lado, al aumentar el contenido de PMMA, la intensidad relativa de los picos de absorción de la fase α también se redujo, a excepción del compuesto con 15% de PMMA que mostró la misma intensidad.

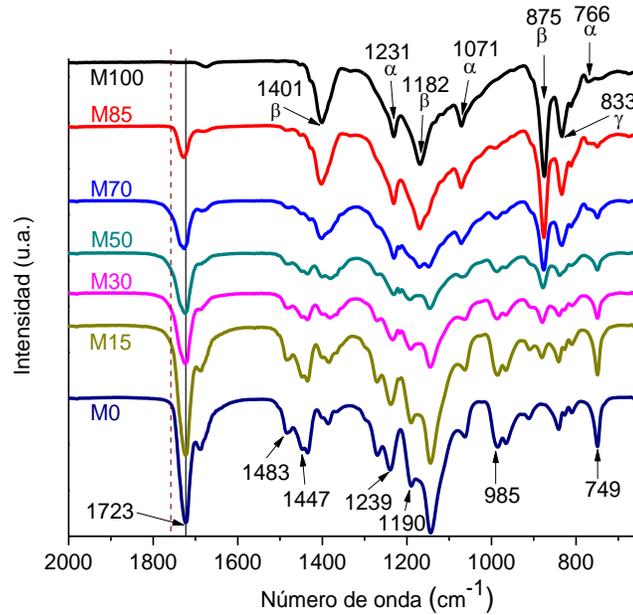


Figura 4-25 FTIR de E0.

En la *Tabla 4-7* y *Tabla 4-8* se muestran las asignaciones de las bandas FTIR para el PVDF y PMMA, respectivamente. [39]

Tabla 4-7 Frecuencias de absorción características para PVDF observados en FTIR.

Picos [cm ⁻¹]	Fase	Asignación
766	α	Pico característico [39], [350]
833	β	Balaceo de CH ₂ y estiramiento asimétricos de CF ₂ [39], [285], [346]
875	β	Estiramiento simétrico de CF ₂ [39], [345], [350]
1071	β	Deformación por meneo de CH ₂ [39], [345], [346], [350]
1170	β	Pico característico [39], [345], [346], [350]
1231	α	Estiramiento simétrico de CF ₂ [39], [346]
1401	α	Deformación por meneo de CH ₂ [39], [345], [350], [368]

Tabla 4-8 Frecuencias de absorción características para PMMA observados en FTIR.

Picos [cm ⁻¹]	Asignación
749	Deformación meneo (-CH ₃) [39]
985	Doblez (CH ₃ -O) [39]
1190	Cadena del esqueleto [39]
1239	Deformación por estiramiento (C=O) [39]
1447	Estiramiento (CH ₂) y estiramiento asimétrico (O-CH ₃) [39], [345]
1483	Flexión asimétrica (CH ₂) [39]
1723	Estiramiento (C=O) [39], [313], [368], [369]

Siguiendo el ejemplo de Elashmawi y Hakeem [39], para investigar la influencia de las cadenas del PMMA sobre la formación de la fase β cristalina ferroeléctrica de PVDF, se graficó la correspondiente intensidad de banda en 875 cm⁻¹ como una función del contenido de PMMA (Fig. 4.26). La intensidad de dicha banda se mantiene hasta la concentración de 15 % de PMMA, lo que indica que el PMMA no afectó la formación de la fase β de PVDF. Sin embargo, a mayores concentraciones, la intensidad se reduce, indicando que la presencia de PMMA a dichas concentraciones decrece la formación de la fase β en PVDF.

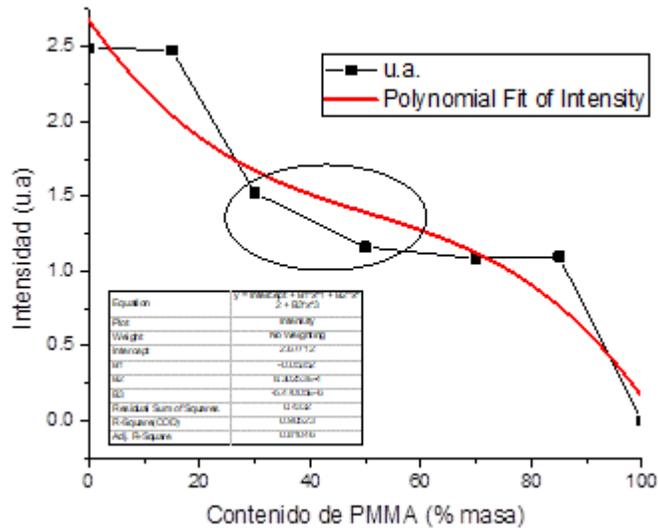


Figura 4-26 % PMMA vs intensidad correspondiente al FTIR a 875 cm⁻¹. [34], [40]

El PVDF es un polímero semi-cristalino que tiene al menos tres conformaciones regulares, las fases α , β y γ . [370] Entre estos polimorfos, la fase β tiene la polarización más grande por unidad de celda y presenta las más altas propiedades electroactivas, mientras que la fase α tiene cero polarizaciones espontáneas por unidad de celda y no es piezoeléctrico. [105], [361], [371] Por lo tanto, diferentes conformaciones de PVDF pueden evocar variados comportamientos celulares. La comparación de las respuestas celulares evocadas por el PVDF en fase α , que tiene un momento dipolar neto de cero, y el PVDF en la fase β , que tiene un momento dipolar de 2.1D normal a las cadenas [372], es útil para mejorar la comprensión de cómo las células interactúan con estos materiales. [373]

Los resultados obtenidos están de acuerdo con la literatura, donde se ha determinado que la interacción específica entre PVDF y PMMA favorece la transformación del PVDF [367]. Kim y sus colaboradores [367] reportaron que la fase β aumenta por la adición del PMMA en el PVDF. Ellos encontraron que el porcentaje de PMMA que da el contenido máximo de la fase β es de alrededor del 20% en peso.

4.3.1.3 FESEM

Considerando que las lecturas SEM-EDS fueron realizadas y analizadas con anterioridad [34], [40], en esta sección se muestran los espesores observados con FESEM y el análisis del contenido elemental de las lecturas antes mencionadas.

4.3.1.3.1 Espesores de película de muestras

En la siguiente figura es posible observar las medidas por FESEM de los espesores de las películas utilizados (usados para calcular el Band Gap), así como la estructura, de las diferentes muestras elaboradas.

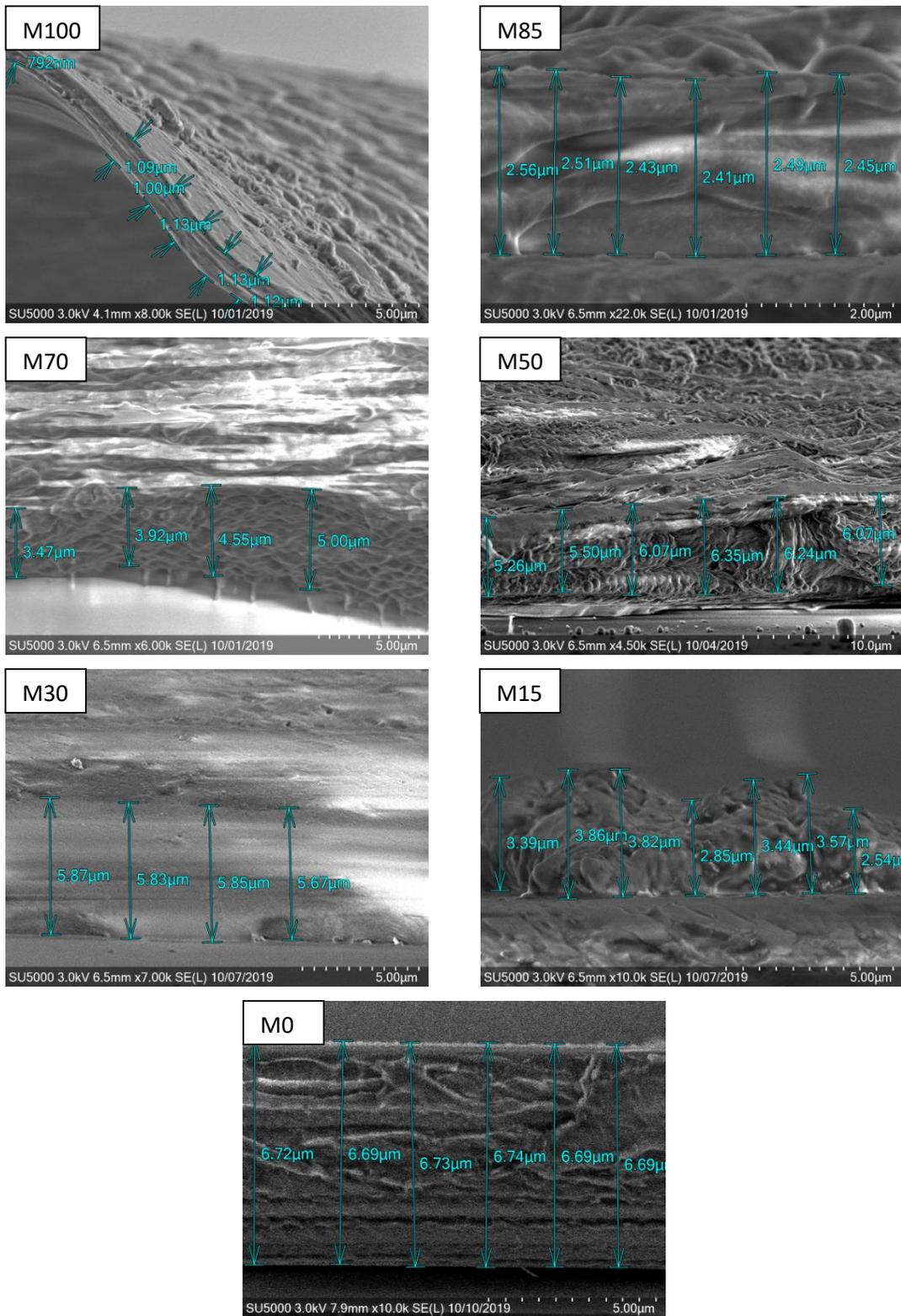


Figura 4-27 Grosos de películas EOM#.

En la *Tabla 4-9*, se muestran los espesores promedio para cada una de las muestras. Cabe aclarar que en algunos casos se obtuvo más de una imagen SEM para la determinación del espesor, las cuales no se incluyeron en la *Figura 4-27*.

Tabla 4-9 Espesores promedio de cada muestra.

Muestras	Promedio individual	Promedio juntas					
M100	1.043	1.043	M50	5.915	5.915	M0 A	6.921
M85 A	5.115	2.883	M30 A	3.877	5.872	M0 B	6.71
M85 B	1.06		M30 B	5.805		M0 C	0.104
M85 C	2.475		M30 C	7.934		M0 D	0.297
M70	4.235	4.235	M15 A	3.965	3.174	M0 E	8.36
			M15 B	2.204			
			M15 C	3.352			

Por otro lado, al igual que en la superficie [40, Ch. 4], la sección transversal de cada membrana muestra una morfología diferente para cada muestra. La influencia del PMMA en la formación de la película es evidente ya que aumenta el espesor final con la incorporación de PMMA.

4.3.1.3.2 EDS: Contenido elemental

El PVDF contiene los elementos químicos: flúor (F), carbono (C) e hidrógeno (H) y el PMMA los elementos químicos: C, oxígeno (O) e H. Los elementos químicos Na, Mg, Si, Ca, Sn y Au probablemente son del sustrato donde se depositó la película y del depósito que se lleva a cabo sobre las muestras para poderse observar en el microscopio. Como era de esperarse, se observó en las imágenes SEM que a mayor concentración del PVDF mayor contenido de F.

Los resultados de los análisis elementales se tomaron del trabajo anterior [40]. Al analizar los resultados se considera la obtención de la razón atómica de los principales componentes de los polímeros. Los resultados se muestran a continuación.

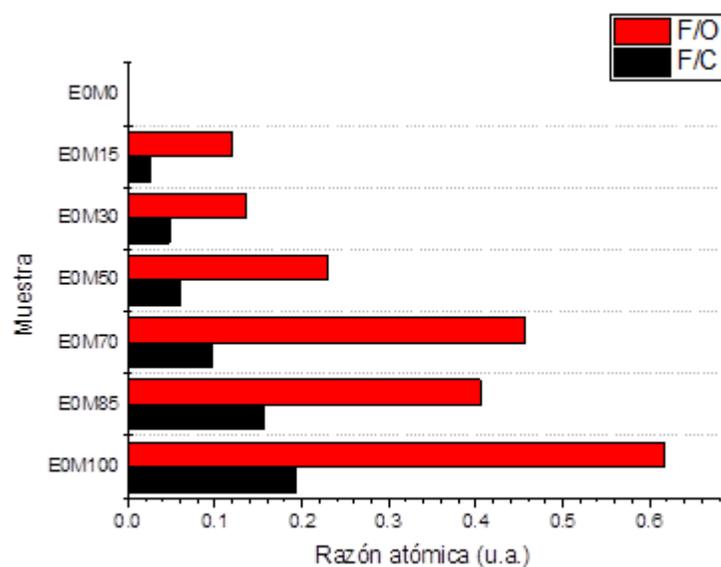


Figura 4-28 Razón atómica F/O Y F/C.

En la gráfica se puede notar como la razón atómica F/O y F/C, o el porcentaje de F con respecto al de O y C, decrece conforme el porcentaje de PMMA [fórmula: $(C_5O_2H_8)_n$] aumenta y el de PVDF [fórmula: $-(C_2H_2F_2)_n^-$] disminuye, hasta llegar a 0 pues el PMMA no contiene F ($0/X = 0$). A continuación, se muestra la tabla con los valores.

Tabla 4-10 EDS de E0. % atómico y razón atómica.

Muestra	Porcentaje atómico [40]							Razón Atómica	
	C	O	F	Na	Mg	Si	Ca	F/C	F/O
E0M100	60.09	18.77	11.6	1.51	0.43	6.83	0.77	0.19	0.61
E0M85	59.4	23.04	9.34	1.55	0.44	5.66	0.56	0.15	0.40
E0M70	72	15.13	6.91	0.97	0.29	4.22	0.47	0.09	0.45
E0M50	64.46	16.78	3.84	1.81	0.61	11.19	1.31	0.05	0.22
E0M30	60.79	21.22	2.9	1.89	0.71	11.03	1.25	0.04	0.13
E0M15	69.98	15.24	1.82	1.71	0.6	9.72	0.93	0.02	0.11
E0M0	72.5	20.88		1.07		5.11	0.44	0	0

4.3.1.4 TGA

El comportamiento de pérdida de peso de las mezclas en el análisis de TGA fue estudiado desde la temperatura ambiente, aproximadamente de 26°C a los 890°C en una atmósfera de nitrógeno (Fig. 4-29). El PVDF mostró una mayor estabilidad térmica y temperatura de descomposición que el PMMA. En relación con la degradación de los polímeros, el PMMA muestra degradación en dos etapas (a 280 y 375°C) y el PVDF muestra degradación en una etapa (459°C). Las mezclas muestran una degradación de tres etapas, las primeras 2 pérdidas de peso corresponden a PMMA y la última a PVDF. Con respecto a la temperatura de descomposición del PVDF dentro de los compuestos, se observó que a concentraciones de 85 y 70% de PVDF la temperatura de descomposición del PVDF disminuye aproximadamente 10°C (Fig. 4-30). Sin embargo, a una concentración menor de PVDF (50, 30 y 15%) la temperatura de descomposición del PVDF aumentó a una temperatura similar a la del PVDF puro. Probablemente, la disminución de la temperatura de descomposición del PVDF en las mezclas se debe al aumento de la fase β en PVDF. Por otro lado, las temperaturas de descomposición correspondientes a PMMA en los compuestos tienden a aumentar en todos los casos.

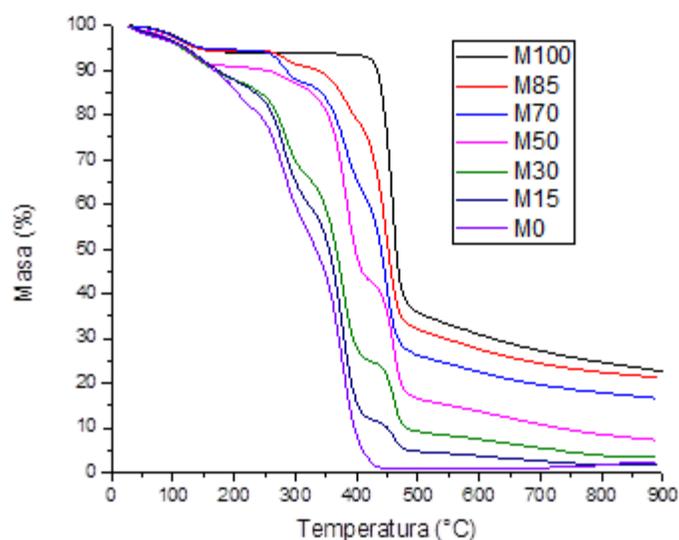


Figura 4-29 TGA de EOM#.

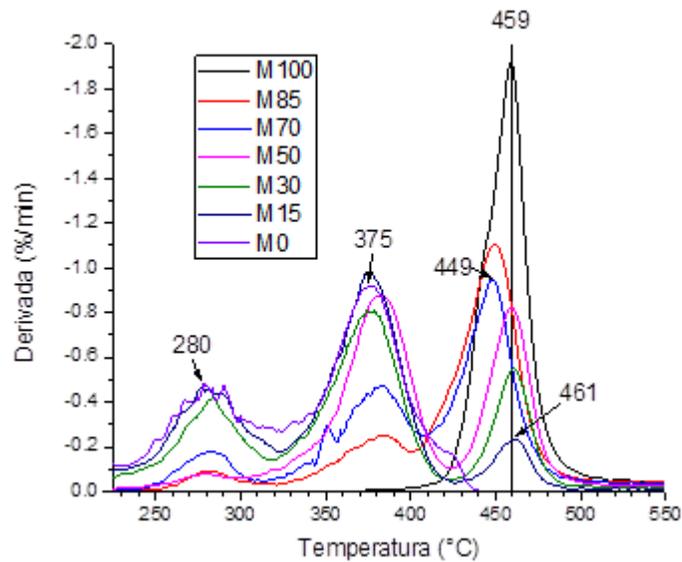


Figura 4-30 Derivada de EOM#.

4.3.1.5 XRD

Para obtener la fase cristalina de PVDF en las mezclas, se realizaron análisis XRD en polvos poliméricos (Fig. 4-31). La incorporación de PMMA mostró un efecto sobre la estructura cristalina de PVDF. Para PMMA, no se puede observar un pico de difracción obvio, solo se observan dos picos amorfos en los rangos a 2θ de 10° a 23.8° y de 23.8° a 39° , lo que indica que el PMMA tiene una estructura amorfa. El PVDF mostró un pico de difracción fuerte a $2\theta=20.5^\circ$, correspondiente a la suma de difracciones en los planos (110) y (200) de la fase β de PVDF [63], [359]–[362]. Sin embargo, es difícil reconocer la fase β de la fase α , porque ambos tienen un pico común alrededor de 20° [362], en el caso de la fase α , dicho pico corresponde a (110) reflexión, [359], [361], [362]. Además, el PVDF mostró un pico amplio de difracción débil centrado en $2\theta=40^\circ$, correspondiente a los reflejos combinados (201) y (111) de la fase β [285], [366].

Cuando se añadió 15% de PMMA a PVDF (M85), la curva XRD mostró que el pico de difracción a $2\theta=20.5^\circ$ era más agudo, lo que probablemente indica el aumento en la fase β , lo

que está de acuerdo con los resultados de FTIR. Además, el pico amplio a $2\theta=40^\circ$ decreció. El compuesto M70 (30% de PMMA) mostró una mayor intensidad de los picos a $2\theta=20.5^\circ$, y $2\theta=39.7^\circ$, lo que indica un incremento en la fase β . Además mostró picos débiles de difracción a $2\theta=18.5^\circ$, correspondiente al plano cristalino (020) de la fase α [359], [360], [362]. Lo anterior implica la coexistencia de fases α y β en la muestra M70. En M50 (50% de PMMA) el pico se mostró a los 18.5° y 38.87° correspondiente a (002) de la fase α [285], [374]. Con una mayor adición de PMMA en PVDF, las intensidades de estos picos de difracción disminuyen progresivamente, y el halo amorfo se vuelve más y más obvio. Con una concentración de PMMA del 85% (M15), los picos de difracción desaparecieron y el espectro fue similar al de PMMA. Por lo tanto, las concentraciones de 50% y más de PMMA en PVDF tienen un efecto negativo en la cristalización de PVDF. Los resultados obtenidos por los estudios XRD están de acuerdo con el análisis FTIR anterior.

A continuación, se muestra la gráfica del estudio XRD correspondiente a todas las muestras:

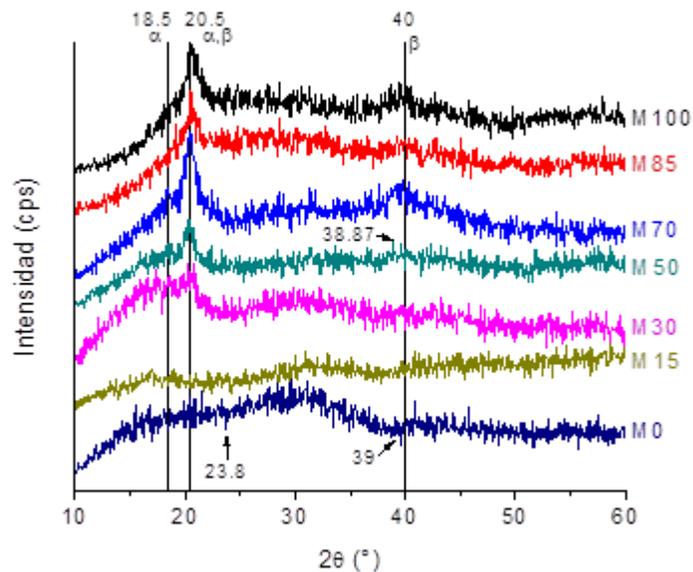


Figura 4-31 XRD EOM#.

En la *Tabla 4-11* se listan todos los picos de PVDF y PMMA observados en la literatura y sus asignaciones en las muestras, a pesar de no ser tan notorios.

Tabla 4-11 Análisis XRD de PVDF y PMMA.

2 theta	d	I	Fase	(hkl)
18.5	4.81	64	α	(0,2,0) [359] (002) [359], [360], [362]
19.94	4.45	100		(1,1,0) [359]
20.5			α β	(1,1,0) [359] (2,0,0) [63], [359]–[362]
21.29	4.17	17		(0,1,1) [359]
26.75	3.33	70		(0,2,1) [359]
32.05	2.79	41		(1,2,1) [359]
33.15	2.7	48		(1,3,0) [359]
35.74	2.51	54		(2,0,0) [359]
38.61	2.33	52		(1,3,1) [359]
38.87			α	(002) [285], [374]
40			β	(2,0,1) [359] (1,1,1) [285], [366]
41.99	2.15	51		(2,1,1) [359]
45.79	1.98	19		(2,3,0) [359]

4.3.1.6 CORRIENTE ELÉCTRICA

Las pruebas de medición de corriente eléctrica se llevaron a cabo a 5 y 10 voltios a lo largo del tiempo. El gráfico obtenido a 5 V se muestra en la Fig. 4-32, el comportamiento para la prueba a 10 V fue similar (Fig. 4-33). Los polímeros puros mostraron una corriente eléctrica del orden de 10^{-12} (corriente inicial de 7×10^{-12} para PVDF y 5.6×10^{-12} para PMMA). Al incorporar PMMA en PVDF en concentraciones de hasta el 30% en peso, la corriente eléctrica aumenta hasta el orden de 1×10^{-10} . Sin embargo, a medida que la concentración de PMMA en PVDF continúa aumentando, la corriente eléctrica disminuye hasta que, a una concentración del 85% en peso, la corriente eléctrica es de 5.4^{-12} , un poco menor a la de PMMA.

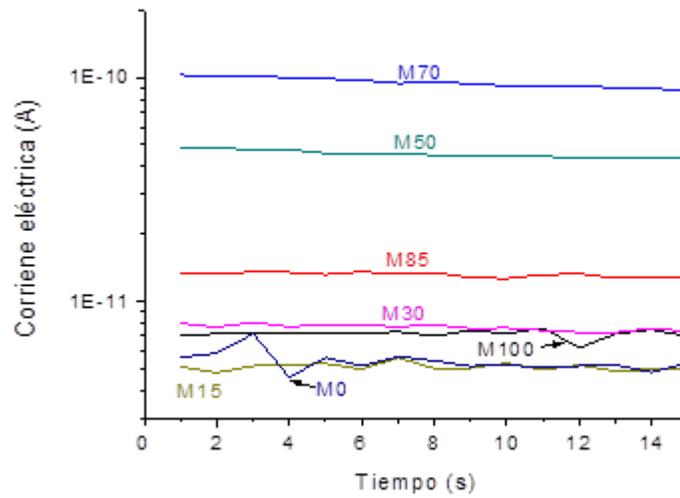


Figura 4-32 Respuesta eléctrica DE EOM# a 5V.

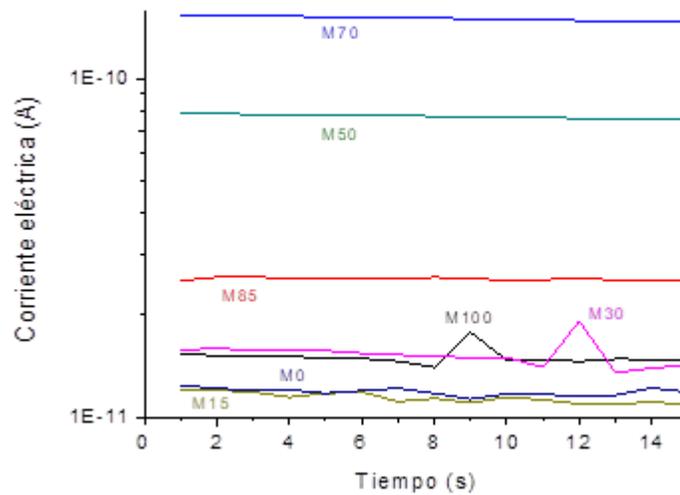


Figura 4-33 Respuesta eléctrica de EOM# a 10V.

A continuación, se muestra una tabla de la corriente obtenida de las muestras a los 8 segundos.

Tabla 4-12 Respuesta eléctrica a los 8 segundos de muestras PVDF/PMMA a 5 y 10 V.

Volts	M100	M85	M70	M50	M30	M15	M0
5	6.98E-12	1.35E-11	9.55E-11	4.51E-11	7.83E-12	5.40E-12	4.99E-12

10	1.40E-11	2.59E-11	1.51E-10	7.73E-11	1.52E-11	1.18E-11	1.14E-11
----	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Para conocer la conductividad de las muestras es necesario hacer la medición de los grosores de película a través de análisis de imagen.

4.3.1.7 ARDEP3

En esta sección fueron analizados los resultados obtenidos cuando las muestras M100 a M0 se excitaron aplicando diferentes cargas con el nuevo aparato de prueba ARDEP3. De acuerdo con la isométrica de ARDEP3 (*Fig. 3-27A, B*) cada material de muestra se fijó en la banda y se conectó a la placa mediante el cableado de los polos \pm usando una capa de pintura plateada en ambos lados. Por lo tanto, positivo y tierra se conectaron a la placa ARDUINO (*Fig. 3-17*), para finalmente conducir la señal a la computadora para su almacenamiento y análisis. Una vez que se encendió el motor, un cable de acero impulsó un juego de ruedas, para activar el seguidor desde el reposo para moverse con velocidad constante, permitiendo que la barra toque la muestra para transmitir la carga. La longitud total de la banda de carga de 60 cm (*Fig. 3-27A*) se redujo drásticamente para reducir el tiempo que se tarda entre el registro de datos. Los datos se registraron a una tasa de 40 Hz y se repitieron diez veces en cinco ciclos completos.

Tabla 4-13 Condiciones experimentales.

Carga L [N]	Área de muestra A [m ²]	Esfuerzo Σ [MPa]	β_v al 99% [303] [%]
0	2×10^{-4}	0.02	8.5
12.25	2×10^{-4}	0.06	8.9
24.5	2×10^{-4}	0.12	8.4
36.75	2×10^{-4}	0.18	8.2
49	2×10^{-4}	0.24	11

En la *Tabla 4-13* se presentan las condiciones para los experimentos. Las cargas aplicadas L simulan una carga en la correa del neumático para producir marcha/deformación σ en materiales piezoeléctricos en un rango de 0.02 a 0.24 MPa como consecuencia. Todas las muestras tienen la misma superficie de 0.02×0.01 m². Al calcular la magnitud de la

deformación informada en la columna tres de la *Tabla 4-13*, se considera toda la superficie de la muestra. Como resultado de excitar la superficie de muestra de PVDF/PMMA disueltas con DMF, se produce una señal de voltaje, en función del tiempo. Por lo tanto, se obtiene una serie temporal para cada muestra para cada carga, como la señal de voltaje que se muestra en la *Fig. 4-34*, para la muestra M70 bajo una carga de 36.75 N. El primer valor de la columna tres de la *Tabla 4-13* se debe al peso de la banda del aparato.

Liu y col. 2010 [250] reportaron mediciones de 0.1 hasta 0.54 MPa en el cinturón de un neumático sometido a una carga típica de automóvil. El esfuerzo se reduce a 0.42 MPa por dejar de tener contacto con la carga [250]. Por lo tanto, se considera que el rango de tensión obtenido en este trabajo para excitar el piezoeléctrico está dentro de las condiciones de la carretera. Una frecuencia de 40 Hz permitió registrar al menos 1500 datos con cada valor de carga reportado en la *Tabla 4-13*, para cada muestra. La precisión de los resultados experimentales actuales se calculó estadísticamente siguiendo un método desarrollado por Yanta y Smith [303]. Basado en una confianza del 99%, una diferencia entre el voltaje medio experimental y el verdadero se define como el error, β_v , que se incluye en la columna cuatro de la *Tabla 4-13* y se considera aceptable.

La *Fig. 4-34* presenta los resultados del voltaje en función del tiempo. Se observa que el voltaje es uniforme durante el tiempo que se excitó la muestra. Como se observa en esta figura, la magnitud de la señal es constante durante el tiempo transcurrido que la barra está en contacto con la muestra. Los datos de voltaje máximo y voltaje promedio se calcularon para su posterior análisis. Los resultados se muestran en la *Fig. 4-35* y *Fig. 4-36*. El material comercial se incluyó en la prueba para comparación.

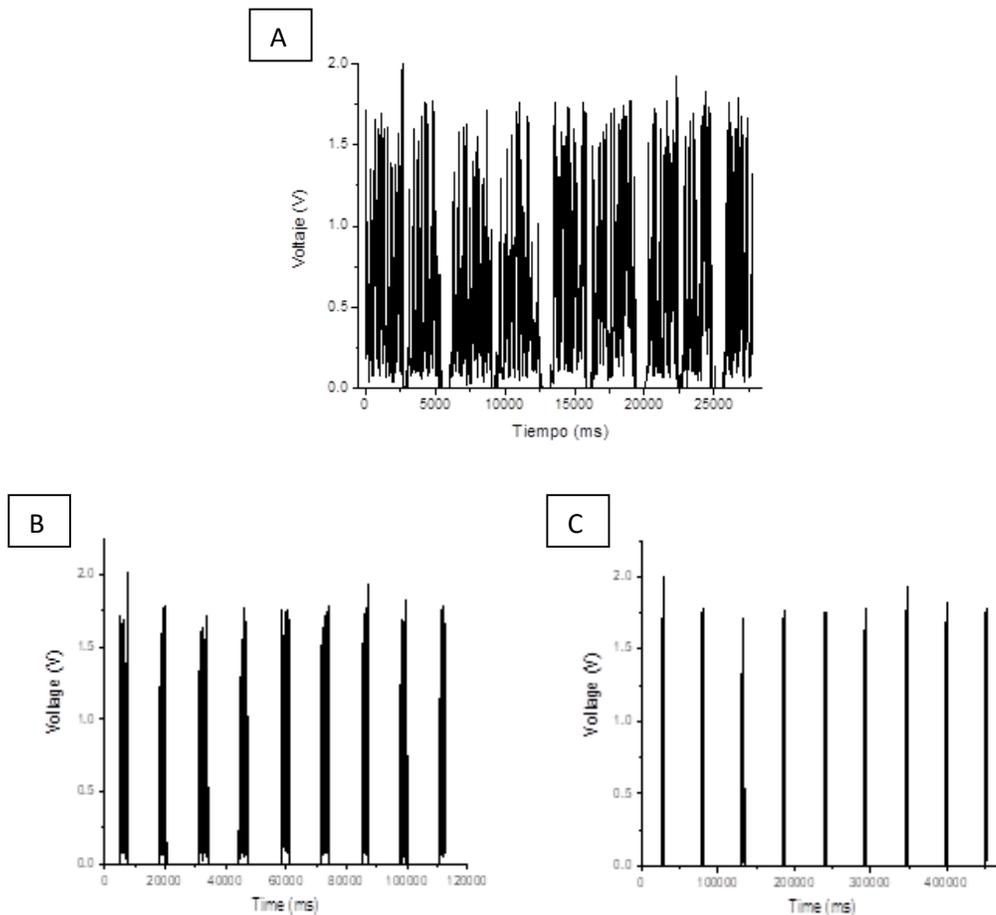


Figura 4-34 Señal de voltaje registrada durante una prueba con E0M70 en AREP3. Constante (A), sección de riel (B) y riel completo (C).

Una gráfica del voltaje máximo contra la carga de excitación que se muestra en la Fig. 4-35 revela que la muestra M100 (100% PVDF) presenta el voltaje más alto. Sin embargo, las muestras M85, M70, M50 y M30 también generan niveles considerables de voltaje; de M100 a M50 las lecturas están entre 1.5 y 2 voltios y M30 tiene sus lecturas entre 1 y 1.3 voltios. La muestra M15 con contenidos mínimos de PVDF genera un voltaje mínimo. En comparación con los resultados experimentales obtenidos con el ARDEP3 de la Fig. 4-36, observamos que el nivel de voltaje de la Fig. 4-35 es un orden más alto.

En general, las pruebas realizadas con ARDEP3 se consideran consistentes porque la excitación de las muestras es más uniforme al reproducir la condición dinámica que tiene lugar en el cinturón de un neumático. La Fig. 4-35 muestra que el rendimiento del material

PS está de acuerdo con *M100*, que es PVDF puro, excepto cuando la carga aplicada es baja. La *Fig. 4-36* muestra los resultados de los voltajes promedio. Está claro que mayores contenidos de PVDF conducen a voltajes más altos. En esta figura, la diferencia entre *PS* y *M100-M85* es más notable, ya que es menor el voltaje de la muestra comercial. La generación de voltaje registrada con las muestras *M100* y *M85* es mayor en comparación con la generación de material *PS*, que se atribuye a una diferencia en la tasa de deformación-elasticidad como una propiedad característica de cada material. Sin embargo, la elasticidad de los materiales no se ha medido porque estaba fuera del alcance de este trabajo.

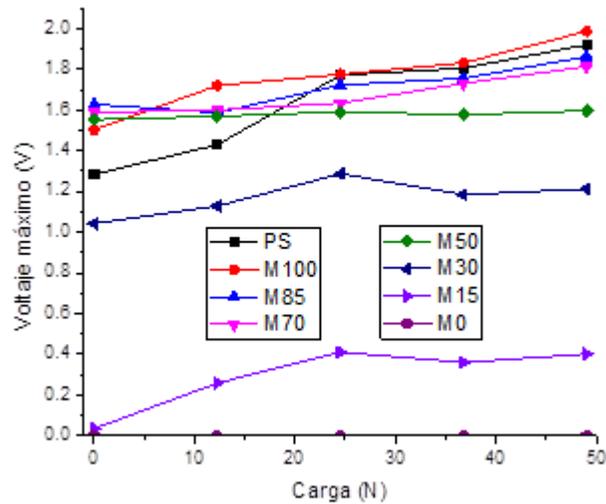


Figura 4-35 Voltajes máximos de muestras en ARDEP3.

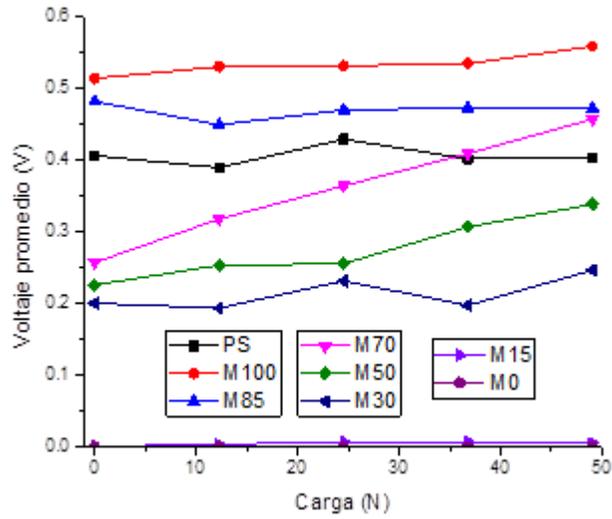


Figura 4-36 Voltajes promedios de muestras en ARDEP3.

Los datos de voltaje máximo de salida para la película M70 (70PVDF) mostrada en la Fig. 4-35 se ajustó mediante regresión lineal. Los resultados son una relación lineal con la carga L , como se muestra en la Fig. 4-37.

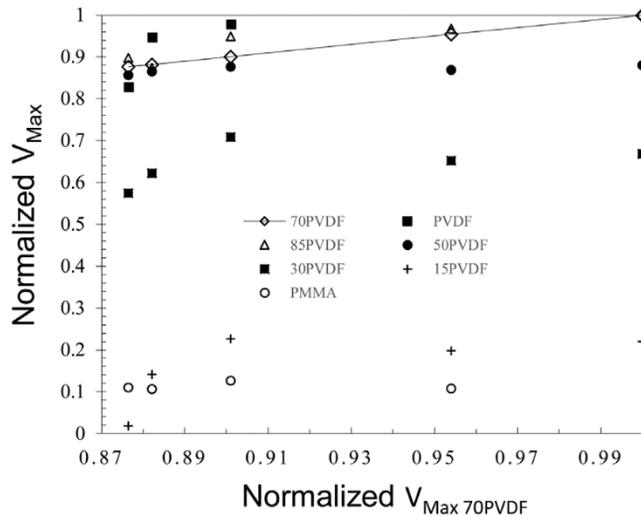


Figura 4-37 Voltaje máximo normalizado de muestras en ARDEP3. [58]

Esta figura indica que el voltaje de salida experimental para los datos de muestra M70 se puede expresar mediante una correlación predictiva del voltaje V y la carga L en N como:

$$V = 0.004L + 0.262 \quad (4-18)$$

Esta ecuación predice el efecto piezoeléctrico en un rango de baja velocidad con una carga normal L , para una película de características en el rango de M70, que se resumen a continuación. El coeficiente de determinación correspondiente es $R^2 = 0.9972$ [58].

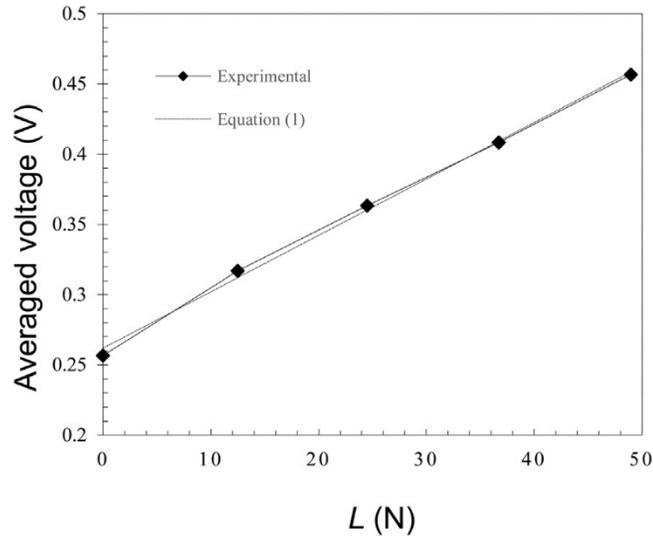


Figura 4-38 Ajuste teórico a partir de resultados experimentales para la muestra M70. [58]

En base a estos resultados, se realizó un cálculo de la densidad de carga superficial C_σ utilizando la siguiente ecuación:

$$C_\sigma = C/A \quad (4-19)$$

Donde C es la carga eléctrica inducida por el efecto piezoeléctrico sobre la superficie de área A del material, que se calcula con la siguiente ecuación [271]:

$$C = d_{31}\sigma A \quad (4-20)$$

Donde un coeficiente piezoeléctrico d_{31} establece la proporcionalidad entre el campo eléctrico y el esfuerzo normal σ aplicado a la muestra. La Eq. 4-5 se puede convertir en

términos de parámetros medidos para obtener una expresión para la densidad superficial de carga C_σ como:

$$C_\sigma = \frac{V}{R * fr_V A} \quad (4-21)$$

Donde V es el voltaje entre los polos \pm una vez que el circuito es cerrado con la resistencia R , de $30 \text{ M}\Omega$, y fr_V representa la frecuencia de medición para el conjunto de datos de voltaje en s^{-1} , definido por el tiempo total de medición. Varela y Sierra [38] reportaron predicciones numéricas encontrando también una dependencia lineal del efecto piezoeléctrico, calculado en carga eléctrica en función del peso en un neumático de automóvil. Sus resultados se compararon con el promedio de datos medidos para la muestra M70 normalizada utilizando el valor máximo. La Fig. 4-39 muestra que el rango de datos experimentales es más pequeño que las predicciones numéricas para las cargas aplicadas para analizar la muestra M70.

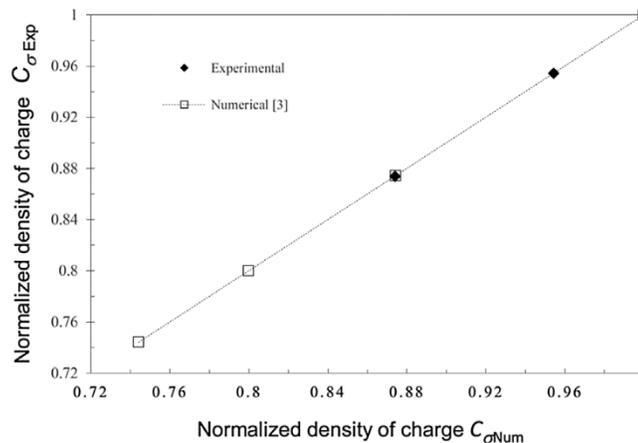


Figura 4-39 Densidad de carga superficial; Comparación de predicciones numéricas de Varela y Sierra [38] para resultados experimentales de la muestra M70. [58]

Como puede notarse, los datos experimentales son más pequeños y en rango con las predicciones numéricas. Estos pueden explicarse porque la velocidad del vehículo utilizado por Varela y Sierra [38] en el cálculo numérico fue en el rango normal de tráfico. En contraste, ARDEP3 permitió un movimiento a menor velocidad. Los resultados de la densidad de carga superficial C_σ indican una dependencia lineal de la energía de entrada, E_I expresada en J , que

se utiliza para calcular el coeficiente de acoplamiento electromecánico KT , mediante la expresión:

$$KT = \sqrt{\frac{\text{Energía convertida}}{E_I}} \quad (4-22)$$

Donde la *Energía convertida* se calcula utilizando el conjunto de datos durante el tiempo de medición t :

$$\text{Energía convertida} = \frac{\sum_{i=1}^N V_i(t)}{Rf r_V} \quad (4-23)$$

Las características piezoeléctricas de la muestra desarrollada M70 se calcularon utilizando las Ec. 4-4 a 4-9, por lo que se comparó con el cálculo teórico (CT) [38], y dos reales, la comercial (PS) [271] y la desarrollada. Los resultados se muestran en la *Tabla 4-14*.

Tabla 4-14 Propiedades calculadas de M70 comparada con otras películas. [58]

Muestras	PVDF % masa	C_σ C m ⁻² (x10 ⁻³)	d_{31} pC N ⁻¹	KT %	Espesor μm	Potencia (Máx.) mW m ⁻²
CT	100	9.4 [38]	23 [375] 6	10	40	2.5 [38]
PS	100	6.1	5.1 6 [271]	8.8 12 [271]	40	2.3 1.5-2.5 [56]
M100	100	4.9	6.3	8.1	1.0	2.6
M70	70	3.9	3.3	5.4	4.2	2.3

4.3.2 E1: PVDF/PMMA/MWCNT-DMF

Con base en los resultados anteriores [34], [40], [58] y considerando el trabajo de Das y col. [316] se agregan los MWCNT y se consideró otra forma de preparación de muestras. Se prevé que por debajo del 50% en peso de PVDF las mezclas sean miscibles [209]. A continuación, se muestran los resultados.

4.3.2.1 UV-Vis

Con las películas elaboradas, se llevó a cabo la lectura y análisis de la absorbancia de las muestras (Fig. 4-40). Los espesores se obtuvieron de la [Sección 4.3.2.3.2](#).

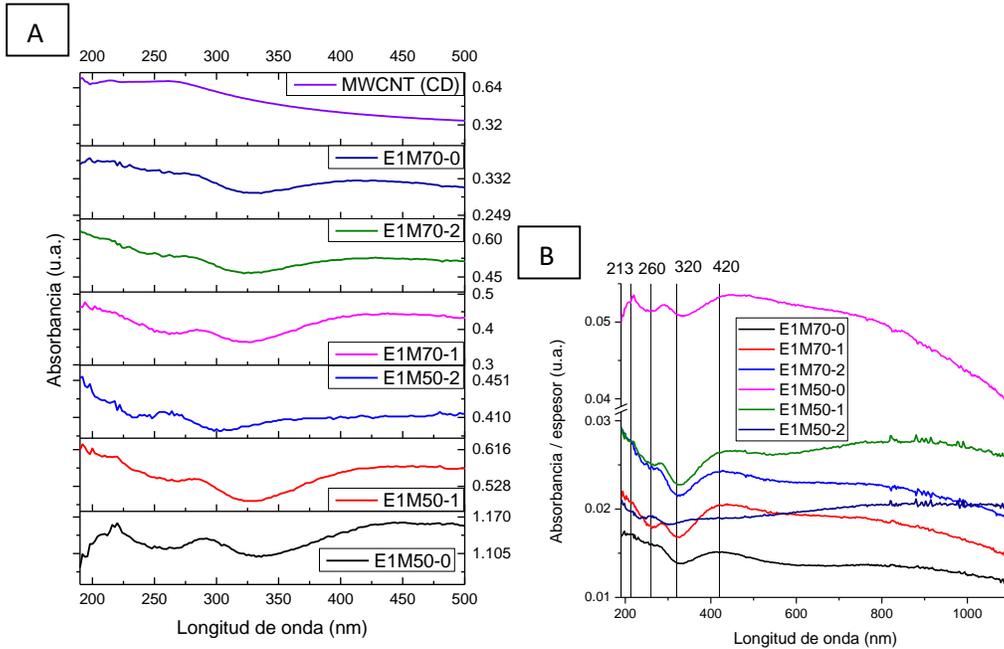


Figura 4-40 Espectros de absorción (A) y absorbancia/espesor (B) de E1M#.

Las lecturas, muestran los picos de los MWCNT (Fig. 4-13), 213 y 260 nm, principalmente a la mayor concentración de los nanotubos. Para las muestras E1M50-0 y E1M70-0 a aproximadamente 195 y 290 nm se observan los máximos de los picos correspondientes a las muestras del E0 (Fig. 4-21), E0M50 y E0M70. Para la muestra E1M50-0 se nota la curva de 255 a 329 nm identificada en la misma muestra del E0, E0M50.

Se observan tres picos en las mezclas PVDF/PMMA sin MWCNT (M70-0 y M50-0) a 221, 285 y 438 nm. Para el caso de las muestras M50-0 y M70-0, al incorporar los nanotubos al 1%, los dos primeros picos se fusionan con la absorción de los nanotubos de carbono, ya que ellos absorben a longitudes de onda menores a los 400 nm, razón por la cual la absorción de los compositos toma una forma ascendente a longitudes de onda menores a los 260 nm. De la misma manera los compositos con 2% de MWCNT, muestran la absorción ascendente a longitudes de onda menores a los 260 nm. Para el caso del composito E1M50-2 la intensidad

del pico en 438 nm decrece drásticamente, y los máximos de los picos se desplazan a menor longitud de onda, probablemente se debe a la mayor interacción de los nanotubos con los polímeros.

La *Fig. 4-40B* muestra los espectros de absorbanza/espesor, en el caso del composito M50, la absorbanza disminuyó con la incorporación de los MWCNT, a mayor concentración menor absorbanza. Para el composito M70, el comportamiento fue el opuesto, pareciera que la absorbanza aumentó con la incorporación de los MWCNT. Por lo anterior, las muestras sin nanotubos se encuentran en los extremos inferior y superior, respectivamente.

4.3.2.2 FTIR

Las lecturas FTIR de las muestras de los compositos para este experimento muestran los picos característicos de sus componentes, los ya observados en la *Fig. 4-15*: el PVDF (1675, 1401, 1182, 1064, 877, 833 y 766 cm^{-1} [39], [277], [346], [376], [377]), el PMMA (1724, 1480, 1455, 1455, 1250, 1193, 1193, 1144, 987 y 752 cm^{-1} [278]) y los MWCNT (1445 cm^{-1} [352]–[354]).

En la *Fig. 4-41* es posible notar que las lecturas de las muestras sin MWCNT, M50-0 y M70-0, tienen una lectura casi idéntica a la observada en sus equivalentes en el E1, E0M50 y E0M70, respectivamente. Los espectros FTIR de las mezclas PVDF/PMMA/MWCNT fueron el resultado de la superposición de los espectros de sus componentes, es decir, no mostraron generación de nuevas bandas. Los picos y asignaciones de los polímeros son descritos en las *Tablas 4-3,4 y 5*, y de los MWCNT en la *Tabla 4-6*. En el caso de las muestras con MWCNT (M#-1 y M#-2) no fue posible apreciar las bandas de los nanotubos, solo se hizo evidente una de ellas a los 950 nm, la cual fue evidenciada en los compositos como una panza, especialmente en la muestra E1M70. Probablemente se requiera de una mayor concentración de nanotubos de carbono para que puedan ser apreciadas las bandas características de los nanotubos. Sin embargo, la interacción de los MWCNT con los polímeros se puede evidenciar por el ligero desplazamiento de las bandas a 833, 1144, 1240, 1404 cm^{-1} .

Para ver si hubo incremento o decremento de fase β con la incorporación de NTC, se determina la razón de intensidad de banda 876/1401:

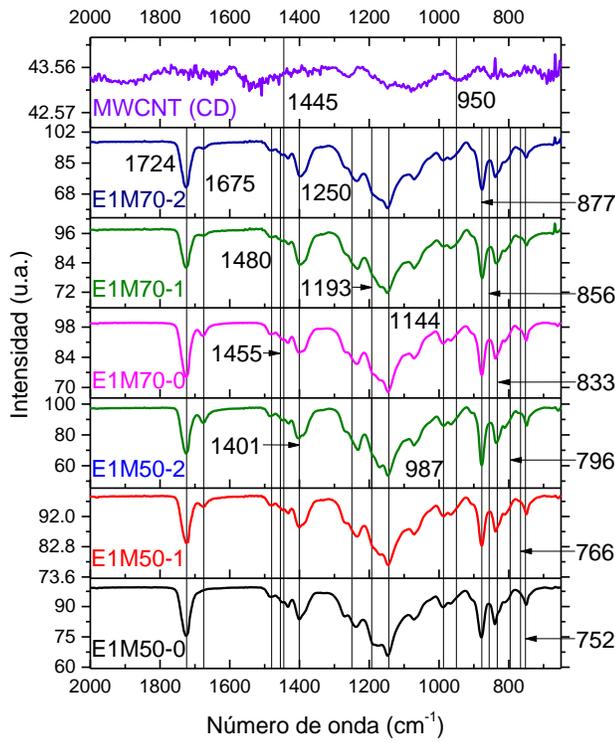


Figura 4-41 Espectro FTIR de E1.

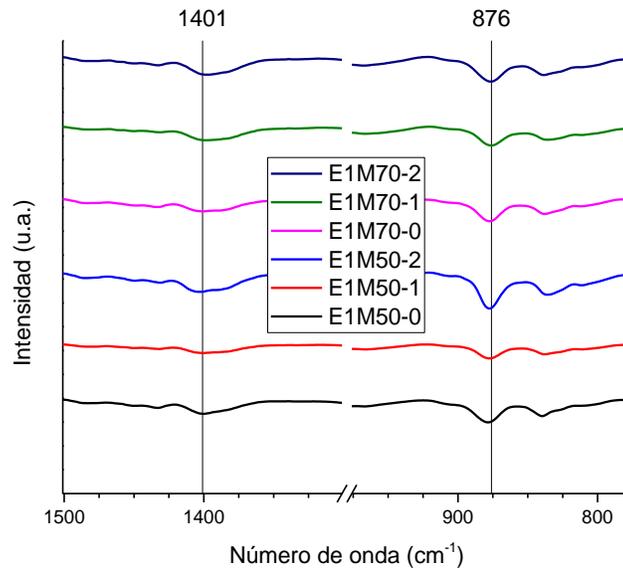


Figura 4-42 Bandas I_{1401} e I_{876} de muestras E1.

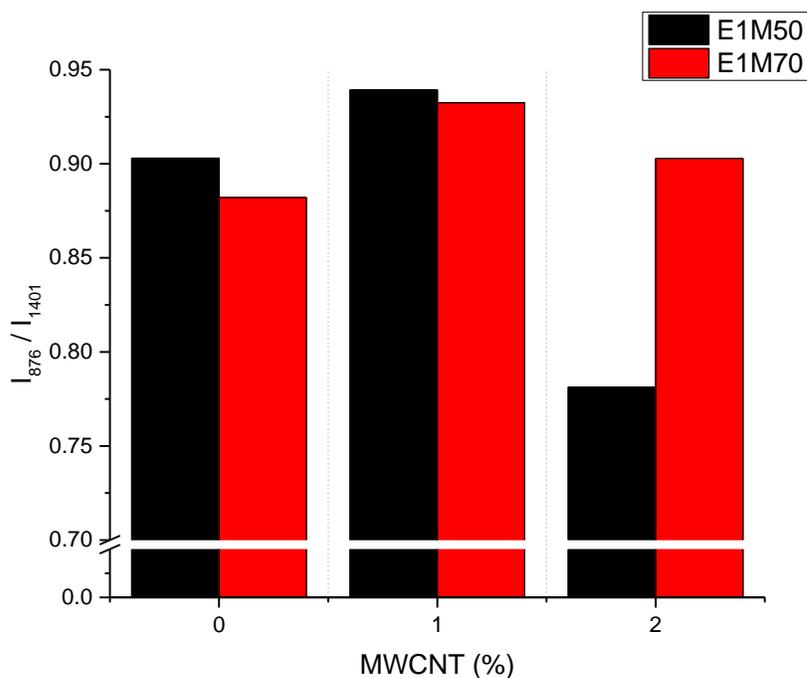


Figura 4-43 I_{876}/I_{1401} de muestras E2.

Se observa un incremento de la fase β en ambas muestras con 1% de MWCNT, pero con el 2%, para la muestra M50 la razón de intensidad es más baja que la original y, para la muestra M70, la razón de intensidad se incrementa, pero en una proporción menor a la muestra que contiene 1% de NTC. Dicho valor de la razón se coloca entre los valores de 0 y 1% (M70-0 y M70-1).

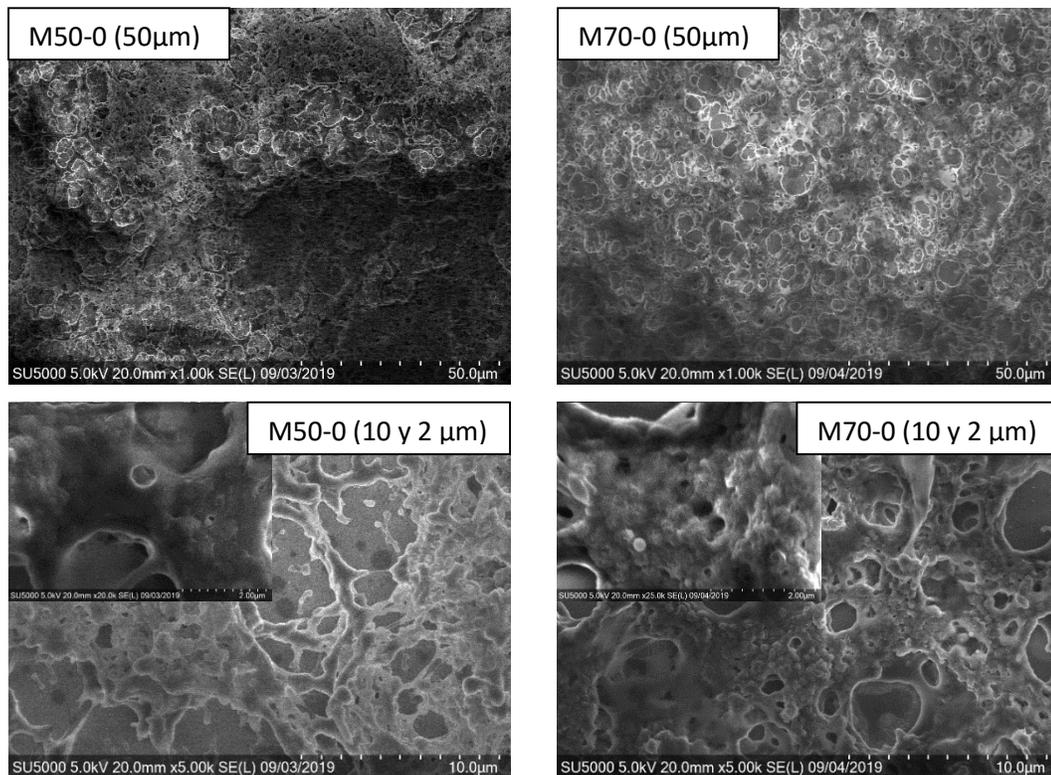
4.3.2.3 SEM

4.3.2.3.1 FESEM

Las imágenes muestran que la morfología de los composites PVDF/PMMA (M50 y M70) cambia con la incorporación de nanotubos de carbono, a la mayor concentración de los CNT la morfología se vuelve porosa. Al igual que las Nanofibras de Carbono (CNF) en el trabajo de Das y col. [316], en este experimento se tuvo una buena dispersión de los CNT dentro de la mezcla de polímeros (Fig. 4-44, imágenes de 50 μm). La morfología superficial varía como se

esperaba debido a la variación de PVDF/PMMA. Las esferulitas de PVDF son más notables en la M70 debido a su mayor concentración, en la M50 se percibe mejor su cobertura con PMMA. El principal factor responsable de la buena dispersión de CNT, así como la preservación de las características de la superficie rugosa es la existencia de la matriz de mezcla de polímeros PVDF/PMMA. Individualmente, PVDF es un polímero inerte de baja energía interfacial, por lo tanto, la dispersión de partículas dentro de PVDF es bastante desafiante. El PMMA es compatible con las partículas de relleno debido a su alta energía interfacial. [316]

Con las imágenes del FESEM del composito M50 (50/50) es posible notar como los gránulos (esferulitas) de PVDF se dispersan de forma irregular sobre toda la superficie. La fusión de las partículas es notoria. En la M70 (70/30) se nota con claridad una mayor dispersión de las partículas, con puntos de unión notoriamente entre las esferulitas. La forma cuasi-esférica de las partículas de PVDF es menos notoria en la M50.



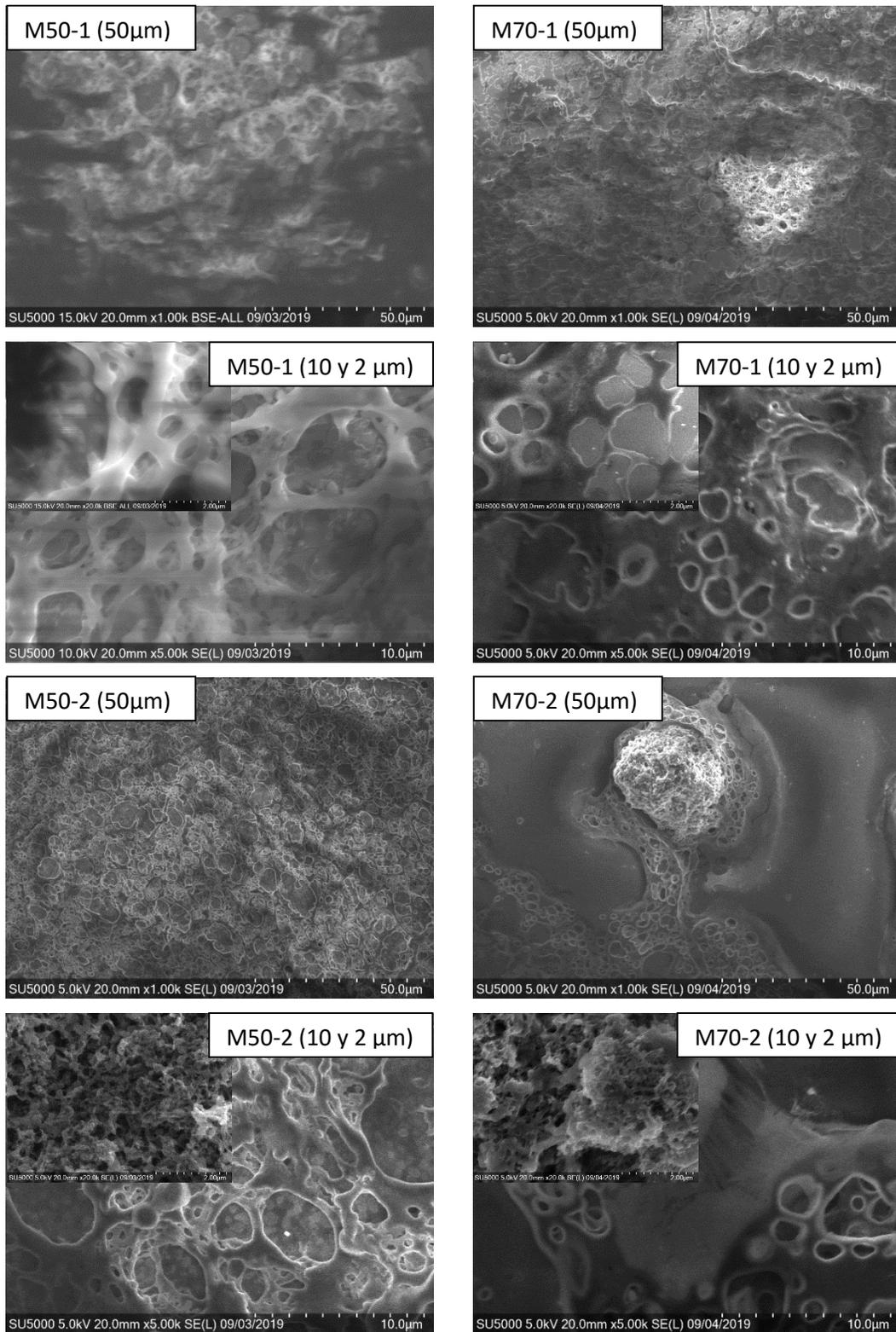
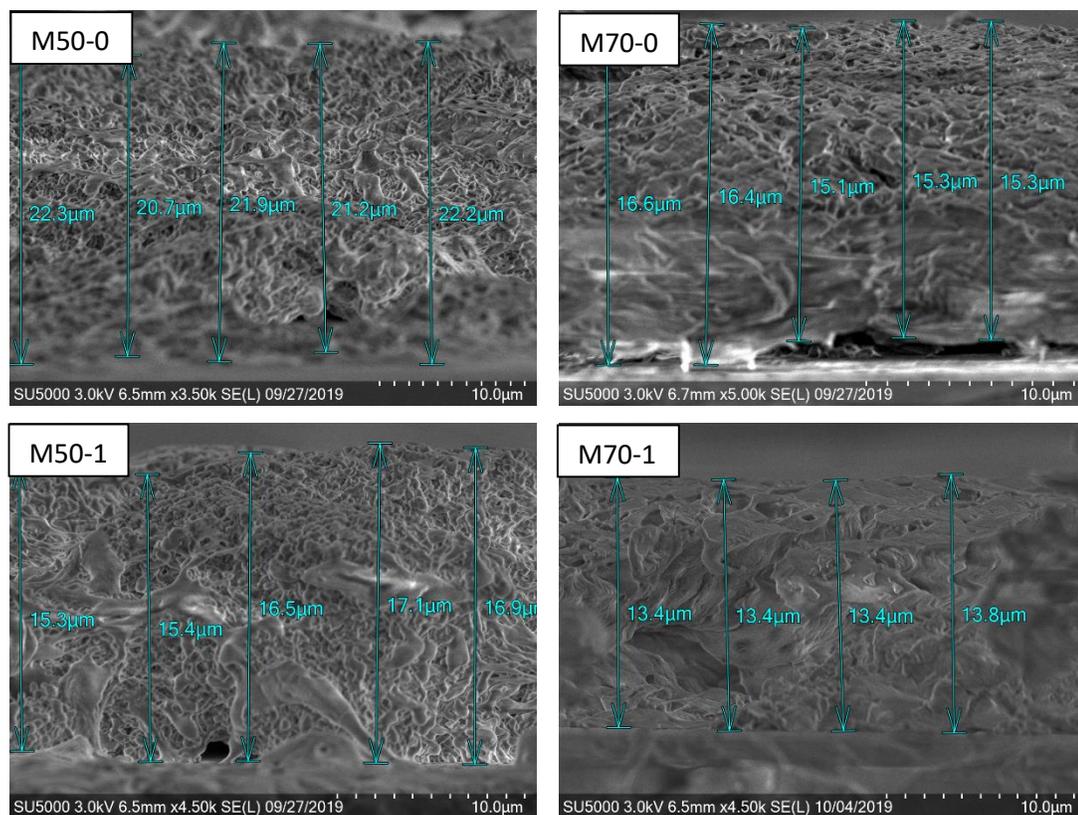


Figura 4-44 FESEM de E1.

En el FESEM, en las inserciones de M70-2 y M50-2 se pueden notar los MWCNT incorporados en los polímeros. Así mismo, se observa en la imagen M70-2 de 50 μm que los CNT se juntaron para formar aglomerados compactos con un tamaño de decenas de micras que no se pudieron dispersar con el tratamiento ultrasónico. A éstos aglomerados se les suele denominar aglomerados duros [378].

4.3.2.3.2 Espesores de película de muestras

Otro detalle importante que se realizó con este equipo fue al medir el grosor de las muestras. El grosor disminuía al aumentar la cantidad de PVDF y de CNT. La muestra con mayor grosor fue E1M50-0 y la más delgada fue E1M70-2. A continuación se muestra:



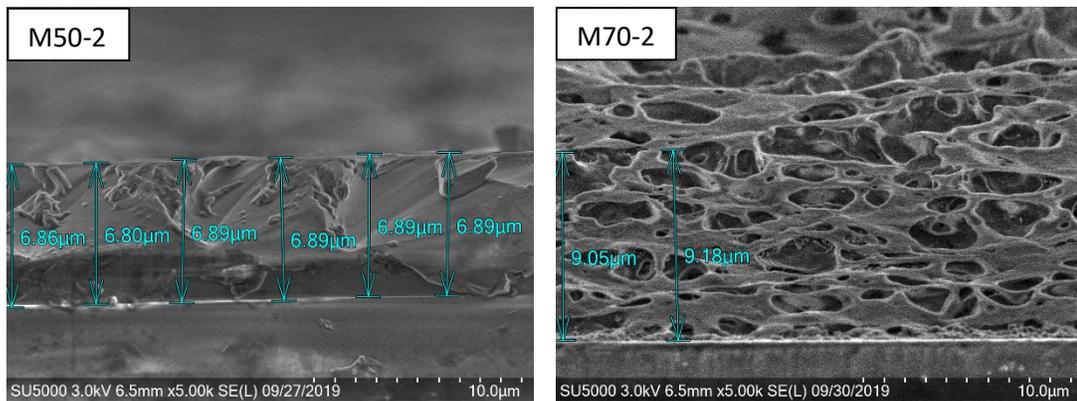


Figura 4-45 Espesor de muestras de E1.

También se midió el diámetro de las partículas cuasi-esféricas de PVDF que se encontraban sobre la superficie en la M70-0. El diámetro de las esferas es de 100-200 nm.

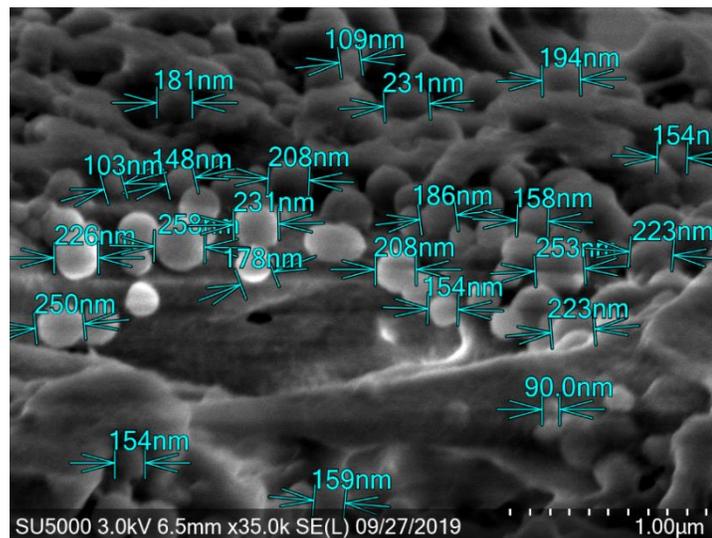


Figura 4-46 Partículas cuasi-esféricas de E1M70-0.

4.3.2.3.3 EDS

El PVDF contiene los elementos químicos: flúor (F), carbono (C) e hidrógeno (H), el PMMA contiene C, oxígeno (O) e H, y los MWCNT, solo contienen C. Los elementos químicos Na, Mg, Si y Ca probablemente son del sustrato donde se depositó la película y del depósito que se lleva a cabo sobre las muestras para poderse observar en el microscopio. Los resultados de los análisis elementales de cada muestra se encuentran en el *Apéndice B-1*.

Como era de esperarse, en el análisis se observó que a mayor concentración del PVDF mayor contenido de F.

La Fig. 4-47 muestra las razones atómicas F/O y F/C. La variación de los valores de razón atómica entre M50 y M70 es debido a que la cantidad de PVDF varía en un 20%.

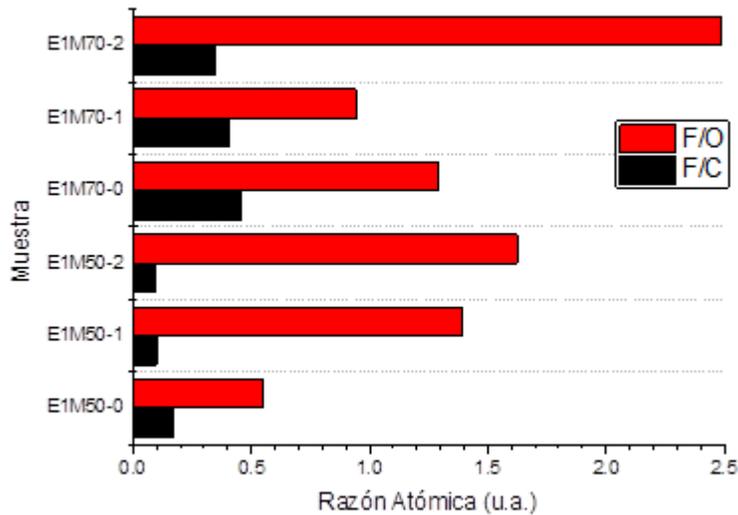


Figura 4-47 Razones atómicas F/O y F/C en los compuestos de E1.

En esta figura es notoria la influencia de los MWCNT, la razón atómica F/C (decrece) con el aumento de MWCNT como es de esperarse. La Tabla 4-15 muestra los porcentajes atómicos de los elementos identificados para cada muestra y la razón atómica F/C.

Tabla 4-15 EDS de E1. % atómico y razón atómica.

Muestra	Porcentaje atómico							Razón atómica
	C	O	F	Na	Mg	Si	Ca	F/C
E1M50-0	60.87	18.69	10.24	1.66	0.52	7.41		0.17
E1M50-1	82.77	5.92	8.22	0.57	0.19	2.19	0.5	0.10
E1M50-2	85.75	4.84	7.86	0.31	0.15	1.09		0.09
E1M70-0	52.33	18.67	24.06	1.27	0.33	3.35		0.46
E1M70-1	50.70	21.96	20.71	1.50	0.39	4.52	0.22	0.41
E1M70-2	66.44	9.35	23.25	0.37		0.59		0.35

4.3.2.4 XRD

En las lecturas XRD de las muestras podemos observar los picos para PVDF (al 70 y 50%) en 2θ a 18.5° (α), 20.5° (α y β), 38.87° (α) y 40° (β) observados en lecturas base (Fig. 4-20) y E0 (Fig. 4-31). [63], [285], [359]–[362], [374]

En las muestras que contienen MWCNT (E1M#-1 y E1M#-2) es posible notar en 2θ los correspondientes a éstos: 25.9 , 42 y 52° [363] (Fig. 4-48). Los picos de difracción de los nanotubos no son apreciados de manera clara, probablemente es necesario un mayor contenido de los NTC para poderlos apreciar.

La incorporación de 2% de NTC a la mezcla PVDF/PMMA ocasionó un corrimiento ligero a menor 2θ del pico de difracción a 20.5° , mayormente para la muestra E1M70. Para el caso de la muestra M70, la intensidad del pico de difracción a 20.5° se incrementó en intensidad con la adición de NTC, probablemente hubo un incremento en la fase β del PVDF, lo cual sería de beneficio para la cosecha de energía en neumáticos. Sin embargo, para el caso de la muestra M50 dicho pico de difracción decreció con el contenido de nanotubos.

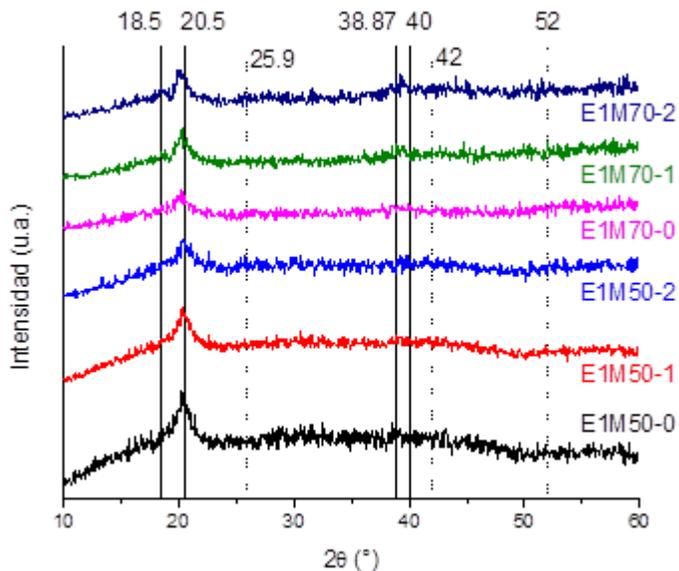


Figura 4-48 XRD de E1.

4.3.3 E2: PVDF/PMMA/MWCNT-DMF CON DIM

En base a Barreiro-Argüelles y col. [317], los resultados de E0 ([Sección 4.3.1](#)) [58] y el experimento anterior (E1, [Sección 4.3.2](#)), se decide utilizar el DIM como aditivo. Los resultados se muestran a continuación.

4.3.3.1 UV-Vis

Se hizo análisis de la absorbancia y se obtuvo la gráfica abajo mostrada. Las lecturas son similares a las obtenidas en el E1 (*Fig. 4-40*). Es posible notar que la absorbancia de estas curvas crece conforme aumenta la proporción de PMMA y MWNT, es decir, la muestra con menor absorbancia es E2M70-0 y la que tiene mayor absorbancia es E2M50-2. También son notables los picos a 195 y 290 nm de M50, y a 194 y 285 nm de M70 y que, a mayor concentración de CNT, aparece una absorción amplia que inicia en 325 nm y se extiende hasta los 1100 nm. Otro detalle es que con la incorporación de CNT se incrementa la absorción de 260 nm.

A diferencia del E1, podemos notar que la absorbancia de M70 y M50, además de aumentar por el contenido de PMMA, también crece conforme mayor es el contenido de MWCNT.

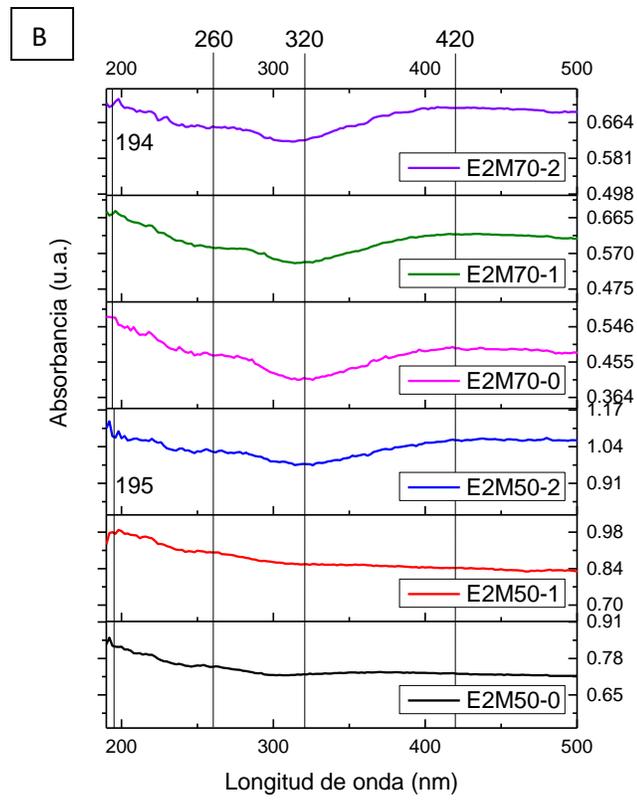
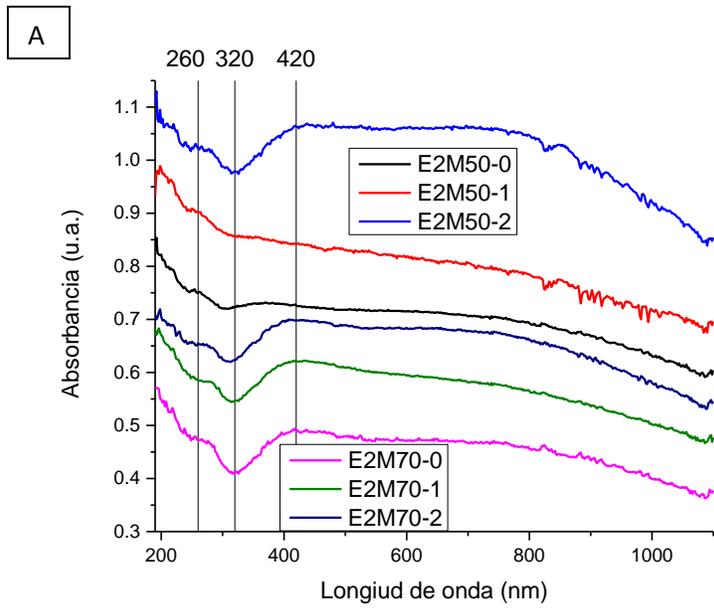


Figura 4-49 Espectros de absorbancia de E2. En línea (A) y capas separadas (B).

Al analizar los resultados del E1 con el E2 no se notaron grandes cambios provocados por el aditivo DIM, se notó que los valores de absorbancia de las muestras del E2 tienen un valor poco mayor al del E1. Así mismo en el caso de agregar el aditivo DIM ambas muestras M50 y M70 tuvieron un comportamiento similar de incrementar la absorbancia con la incorporación de los nanotubos, sin embargo, en el E1, para la M50 la absorbancia decreció con la incorporación de los nanotubos.

4.3.3.2 FTIR

En los espectros correspondientes al compuesto M50 (PVDF/PMMA: 50/50), se observó el mismo comportamiento que en E1: con la incorporación de los MWCNT la banda a 1675 cm^{-1} se hace más notoria, a mayor concentración de los MWCNT mayor intensidad de dicha banda. Dicha banda se debe a la vibración de estiramiento del grupo C=O presente en el carboxilato del PMMA, probablemente el incremento de la intensidad de dicha banda indique la interacción de los nanotubos con los grupos C=O del PMMA [379].

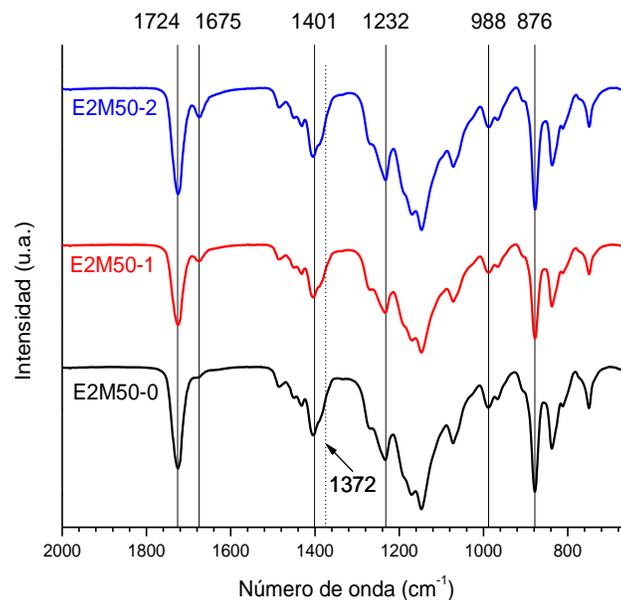


Figura 4-50 FTIR de E2M50-#: 50/50/#.

Mientras que en M70 sucede lo contrario, la banda decrece conforme aumenta el contenido de MWCNT. Así mismo con la incorporación de los MWCNT se forma un hombro a 1372 cm^{-1} .

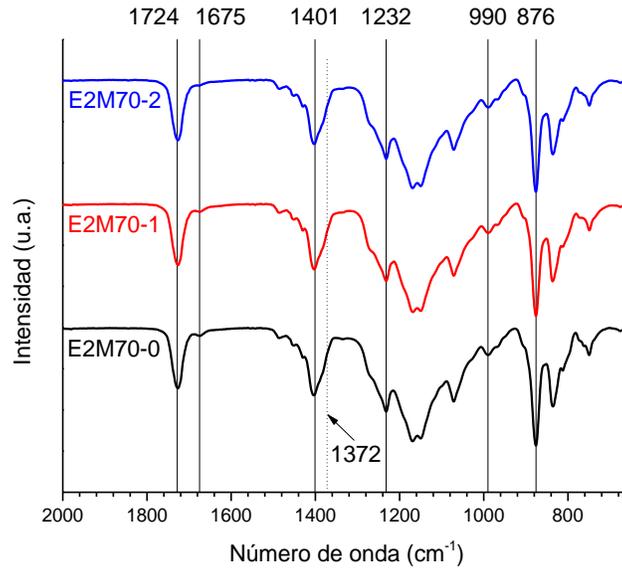


Figura 4-51 FTIR de E2M70-#: 70/30/#.

Con la finalidad de determinar si hubo incremento en la fase β del PVDF, la cual es responsable de la piezoelectricidad, se determinó la razón de intensidad de las bandas 876 y 1401 cm^{-1} (I_{876}/I_{1401}). Como se observa en las *Figs. 4-50 y 4-51*, para la muestra E2M50, la fase β en PVDF tuvo un pequeño decremento con la incorporación de MWCNT. Para la muestra E2M70, la fase β en PVDF decreció con la incorporación de 1% de MWCNT, sin embargo, con 2% de MWCNT incrementó la fase β en PVDF, a un valor similar a la muestra sin MWCNT.

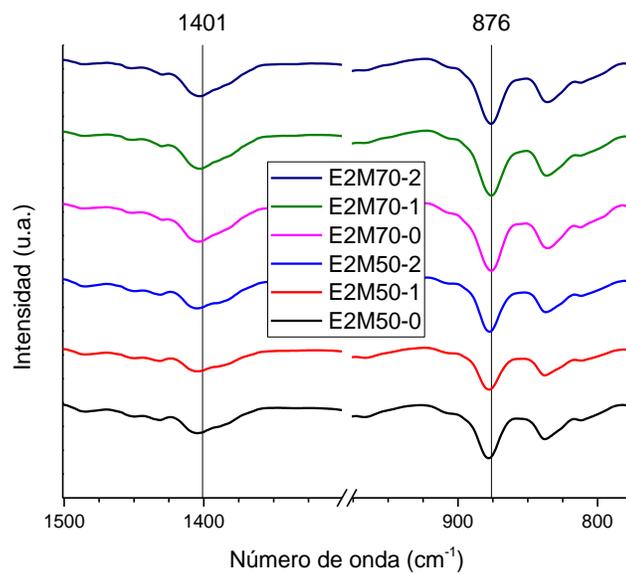


Figura 4-52 Bandas I_{1401} e I_{876} de muestras E2.

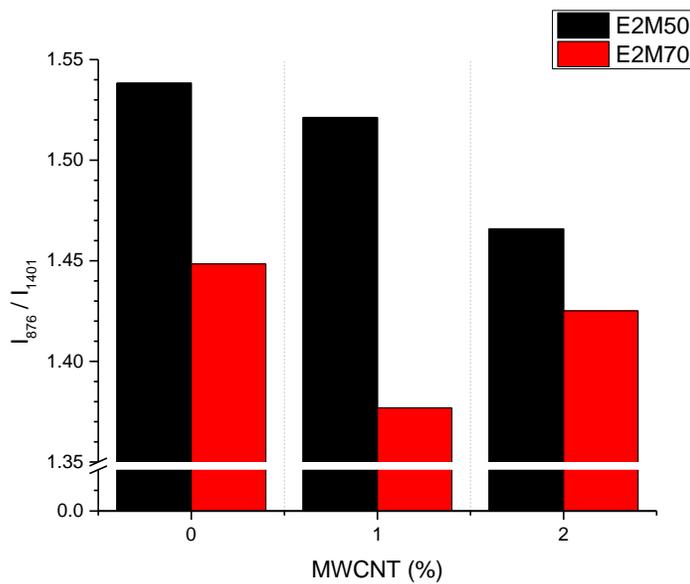


Figura 4-53 I_{876}/I_{1401} de muestras E2.

Comparando estos resultados de FTIR con los del E1 (sin DIM), no se nota alguna influencia del aditivo en las lecturas.

4.3.3.3 FESEM

Se puede observar una morfología diferente entre los composito M50 (PVDF/PMMA: 50/50 y M70 (70/30). La incorporación del aditivo DIM influyó en la morfología, principalmente en la muestra M70. Con la incorporación de DIM, las mezclas poliméricas muestran una morfología más homogénea, lo que indica una mejor integración de los CNT en las mezclas poliméricas en comparación con los experimentos E1 que no contenían el aditivo DIM.

En las muestras con MWCNT (-1 y -2), es notoria su incorporación en los polímeros debido a que hay una buena dispersión de éstos dentro de la mezcla polimérica que provoca estructuras ramificadas, lo cual aumenta conforme crece el porcentaje de MWCNT. Es notable que al agregar MWCNT en la muestra, ahora mayormente dispersados por la presencia del aditivo DIM, éstos atraen, como filtros a los demás componentes y provocan una película con mayor dispersión.

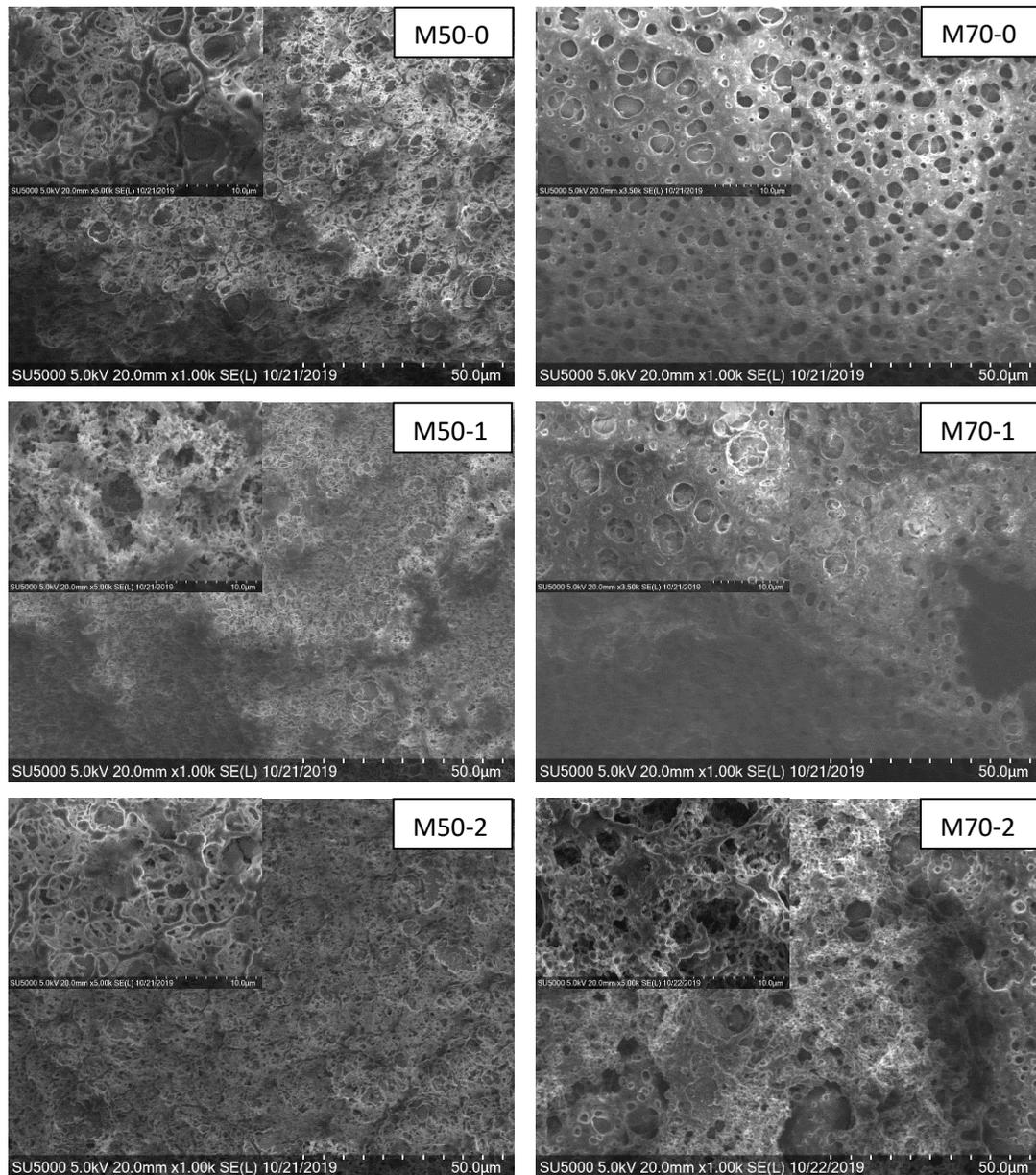


Figura 4-54 FESEM de E2M#-#.

4.3.3.4 XRD

En los XRD se observaron los valores de 2θ , d , I y (hkl) de los componentes. El comportamiento es similar al observado en las muestras del E1 (sin aditivo, DIM). Podemos observar los picos para PVDF (al 70 y 50%) en 2θ a 18.5° (α), 20.5° (α y β), 38.87° (α) y 40° (β)

observados en lecturas base (Fig. 4-20) y E0 (Fig. 4-31, Tabla 4-11). [63], [285], [359]–[362], [374] Para el caso de la muestra E2M50, la incorporación de nanotubos benefició la formación de la fase β , lo que está de acuerdo con los resultados FTIR, sin embargo, para el caso de la muestra E2M70, la incorporación de MWCNT redujo ligeramente la formación de la fase β .

En lo referente al PMMA, es posible notar los picos amorfos que lo caracterizan (2θ de 10° a 23.8° y de 23.8° a 38°) en todas las muestras, pero con mayor claridad en la muestra M50-0. Al igual que en experimento pasado (E1) se puede notar que en las muestras con MWCNT, los picos amorfos del PMMA son menos notorios pues adquieren un comportamiento más lineal. Es posible notar un pico adicional en $2\theta = 25.9$, para el caso de la muestra E2M70-2 (Fig. 4-55).

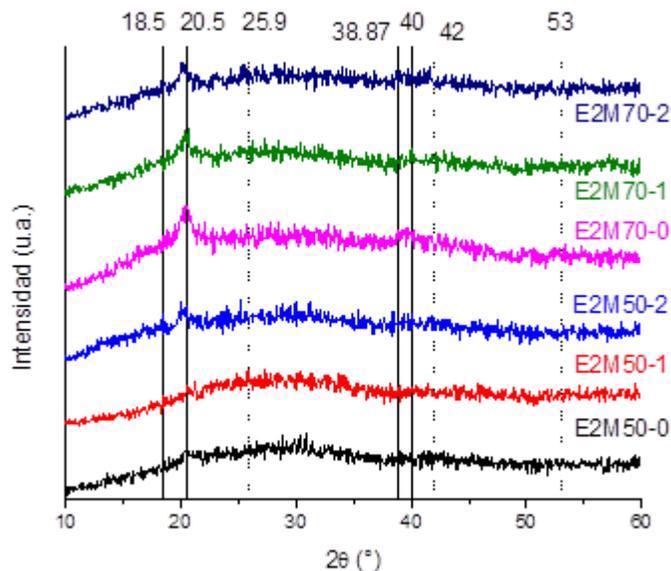


Figura 4-55 XRD de E2.

4.3.4 E3: MEZCLA PVDF/MWCNT:PVP, MWCNT FUNCIONALIZADOS CON PVP

El objetivo del E3 es analizar la influencia de la funcionalización de los MWCNT con PVP, en base a lo elaborado por El Achaby y col. [182], y los resultados de E0 ([Sección 4.3.1](#)) [58].

La funcionalización se lleva a cabo para lograr una mejor dispersión de los nanotubos, esperando conservar o aumentar la formación de la fase β del PVDF, que es el responsable para una mejora en la cosecha de energía de neumáticos.

4.3.4.1 UV-VIS

El resultado de la primera sección del experimento, los MWCNT-f con PVP (E3P1), se muestra en la siguiente figura. El PVP muestra una absorción con máximo en aproximadamente 205 nm, que se debe a la presencia del grupo funcional carbonilo en la estructura del anillo (transición $n \rightarrow \pi^*$)[380]. Por otro lado, los MWCNT también absorben fotones en longitudes de onda más altas en comparación con PVP.[380] Por lo tanto, en comparación con el PVP, el espectro de E3P1

(MWCNT/PVP) mostró un mayor rango de absorción, el cual se extendió hasta 287 nm aproximadamente, el máximo de la absorción fue en 226 nm.

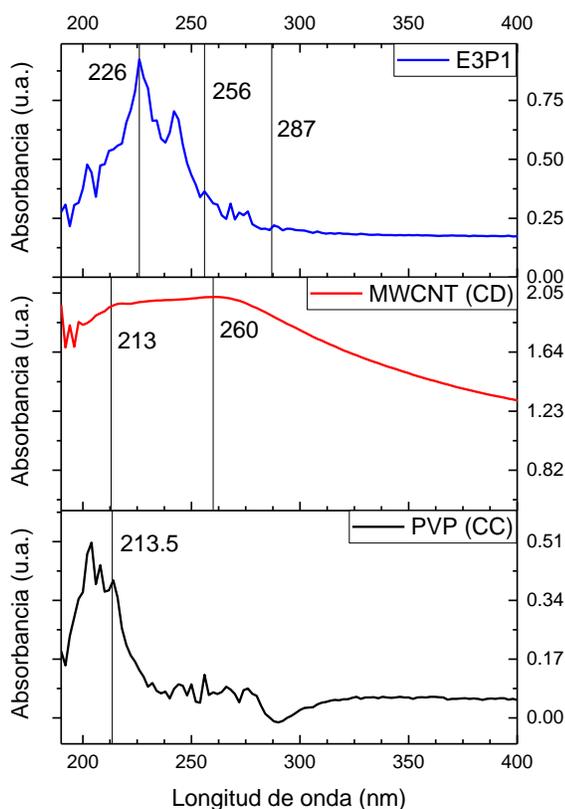


Figura 4-56 UV-Vis E3P1 y componentes.

A continuación, se muestran las lecturas de las muestras resultantes de la segunda sección del experimento, que consiste en incorporar MWCNT sin funcionalizar y funcionalizados con el PVP (MA: PVDF/MWCNT y MB (PVDF/E3P1 o MWCNT-f).

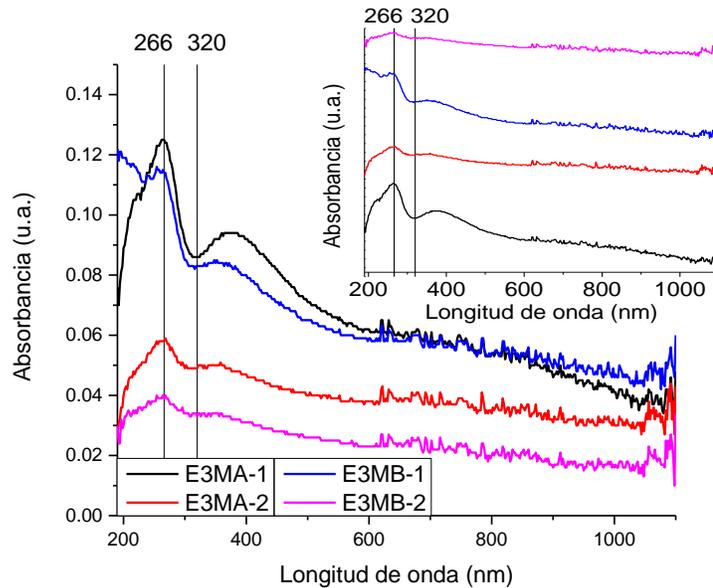


Figura 4-57 Espectros de absorción de E3.

Las lecturas del E3 tienen una absorción entre 190 y 320 nm. También se observa que la absorción de MA (PVDF/MWCNT) y MB (PVDF/E3P1) disminuye conforme aumenta el contenido de MWCNT y E3P1 o MWCNT modificados, respectivamente. Se observa que, a mayor concentración de CNT, la absorción a 266 nm es menor, así mismo con el aumento de CNT la curva de absorción que comienza en los 320 nm es menos notoria. No fue claro el efecto de la funcionalización de los nanotubos en los espectros de absorción de los compuestos.

4.3.4.2 FTIR

En la siguiente figura se puede observar el número de onda vs intensidad de las películas depositadas por método de goteo. En la primera gráfica partiendo de la parte inferior, se muestra el FTIR de la primera parte del experimento: E3P1 (funcionalización de los MWCNT con PVP, 70/30) y posteriormente sus componentes.

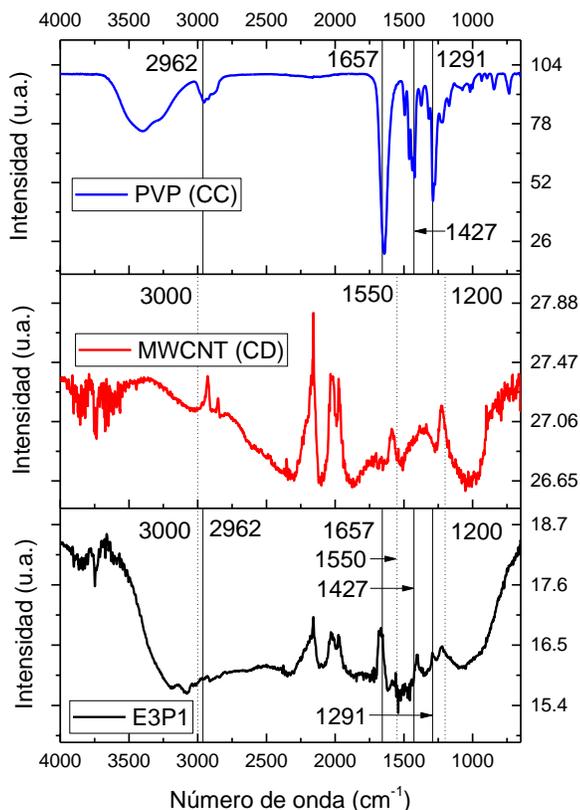


Figura 4-58 FTIR de E3P1 y sus componentes.

El espectro resultante de E3P1 muestra claras diferencias entre sus componentes, MWCNT y PVP (Fig. 4-58); E3P1 muestra múltiples bandas de absorción de forma y posición similares a las de PVP puro y MWCNT. Se observaron los picos de cada componente: PVP (1427, 1374, 1291 y 1224 cm^{-1}) y MWCNT (2362, 1600, 1250, 1200 y 1026 cm^{-1}). La absorción de la radiación infrarroja fue ampliada en la

En comparación, las bandas de absorción observadas en el espectro de MWCNT recubiertos de PVP eran similares en posición a las de PVP puro pero con una intensidad menor. Estos resultados obtenidos en estado sólido prueban que la superficie de los MWCNT

región de 3700 a 2300 cm^{-1} . Al dividir el espectro de PVP en bandas de absorción individuales, los dos picos encontrados en 2962 y 1427 cm^{-1} se pueden atribuir a las vibraciones de estiramiento C—H en compuestos alifáticos y a la vibración de flexión C—H del grupo metileno, respectivamente.[182] Otras bandas de absorción de interés incluyen el pico fuerte encontrado a 1657 cm^{-1} , que está asociado a la vibración de estiramiento de C=O del grupo carbonilo, la banda a 1291 cm^{-1} asociada a la vibración de estiramiento de C—N de la estructura de pirrolidona, y la banda a 845 cm^{-1} , que se atribuye a =C-H vibración de flexión.[182] La última banda a 3448 cm^{-1} puede asociarse a la vibración de estiramiento O-H que surge de una posible contaminación de agua.

fue envuelta con éxito por las cadenas moleculares de PVP, como se describe anteriormente [381]–[385].

En los FTIR de las muestras finales, resultantes de la segunda sección del experimento (PVDF/MWCNT-f), es notable la variación que hay en algunas de las lecturas de las muestras, debido principalmente a que los MWCNT se agrupaban mientras la película estaba en secado.

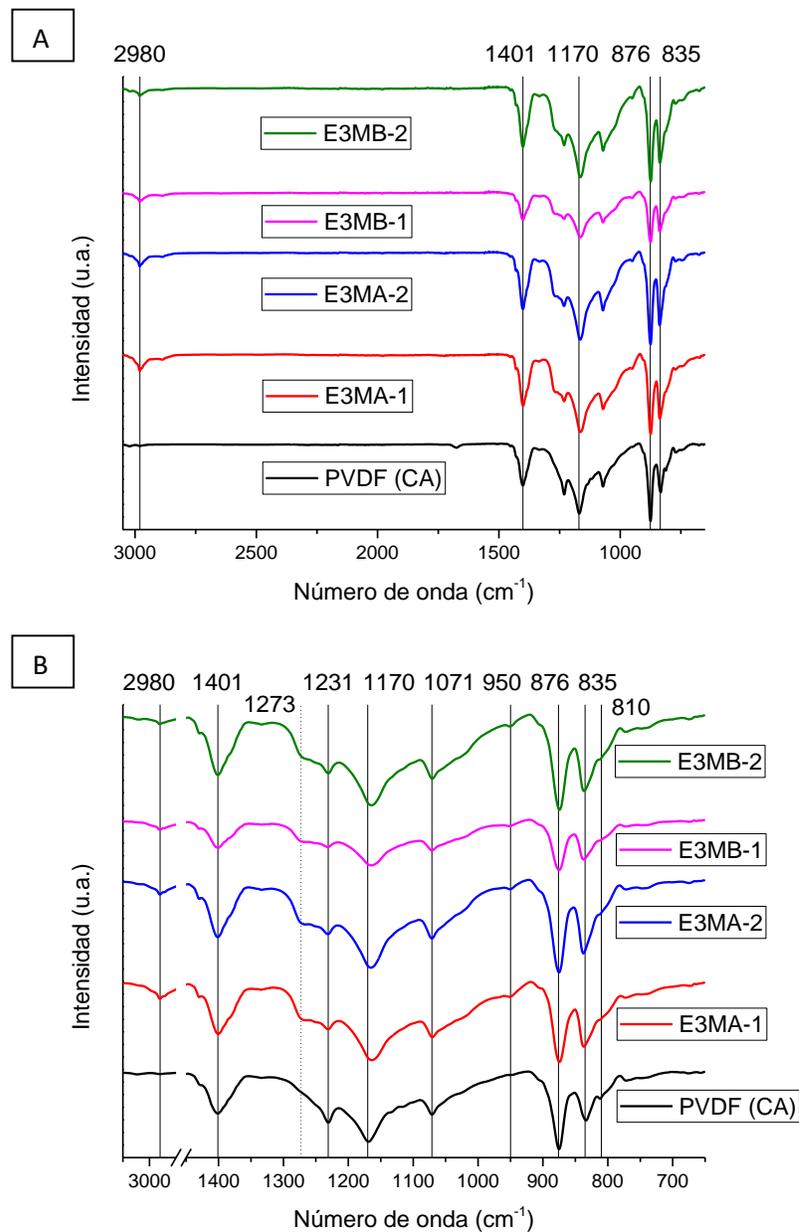


Figura 4-59 FTIR de E3. Completo (A) y seccionado (B).

En el E3 podemos observar los picos de PVDF y MWCNT mencionados en los experimentos anteriores. La lectura del hombro a 810 cm^{-1} presenta una mayor curvatura con la incorporación y aumento de MWCNT.

En los espectros FTIR de las muestras E3MA y E3MB se nota un hombro a 1273 cm^{-1} más marcado que en la muestra CA (PVDF). En las muestras (MA: con MWCNT y MB: con E3P1 o MWCNT-f) se pueden observar también hombros más marcados a 1231 y 950 cm^{-1} .

Al igual que en el E1, para identificar si hubo efecto sobre la fase β del PVDF, responsable de la piezoelectricidad, se calculó la razón de intensidad de las bandas 876 y 1401 cm^{-1} (I_{876}/I_{1401}). Los resultados se muestran en las siguientes figuras. La fase β en PVDF de las muestras, comparada con la del PVDF natural (≈ 0.57), incrementó en las muestras con el 1% de MWCNT y decreció con el 2% de este componente. En las muestras con 1% de MWCNT podemos notar que son los MWCNT funcionalizados (E3MB-1) los que cuentan con el mayor valor de la razón de intensidad, es decir contienen un mayor contenido de fase la β , lo que se traduce en una mayor piezoelectricidad y por consecuencia se espera una mayor cosecha de energía.

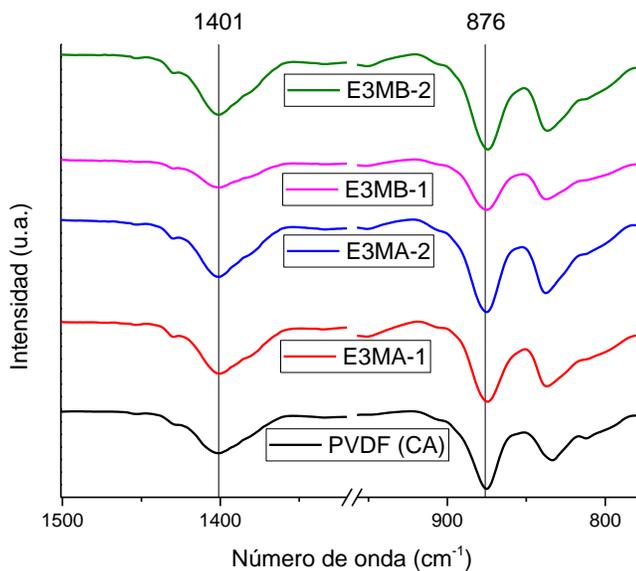


Figura 4-60 Bandas I_{1401} e I_{876} de muestras E3.

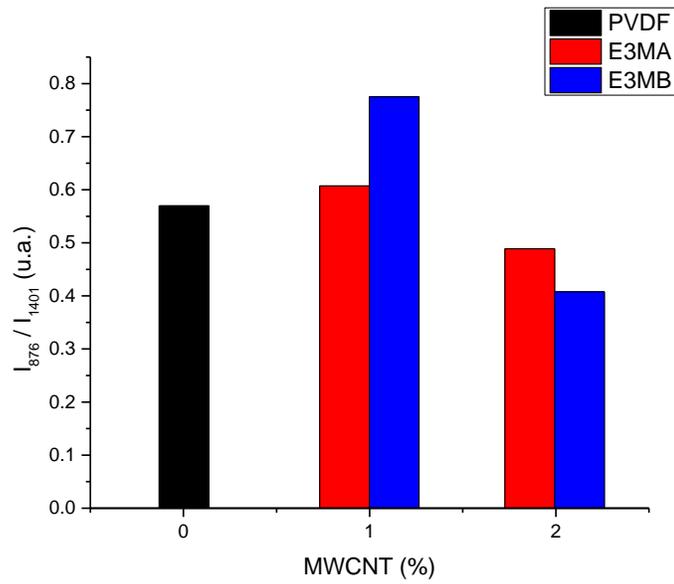
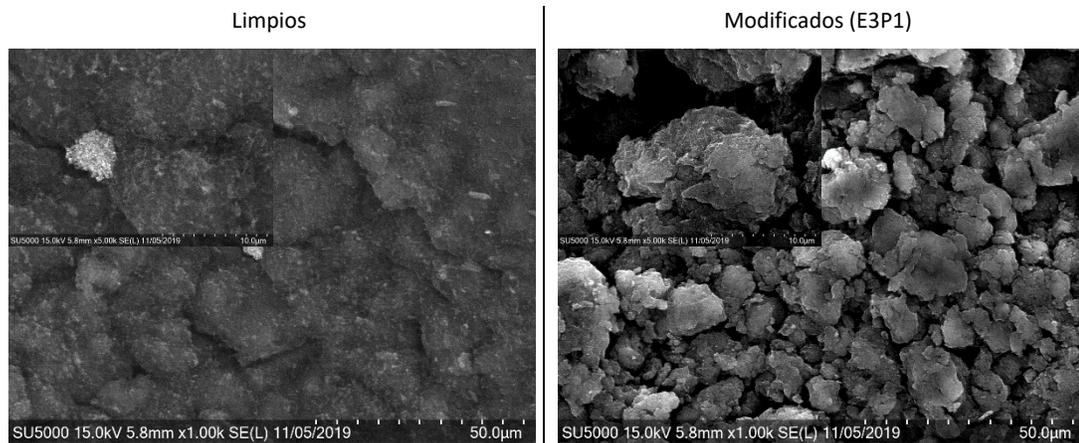


Figura 4-61 I_{876}/I_{1401} de muestras E3.

4.3.4.3 FESEM

Para corroborar el cubrimiento de los MWCNT con el polímero PVP (E3P1) se tienen las siguientes imágenes FESEM:



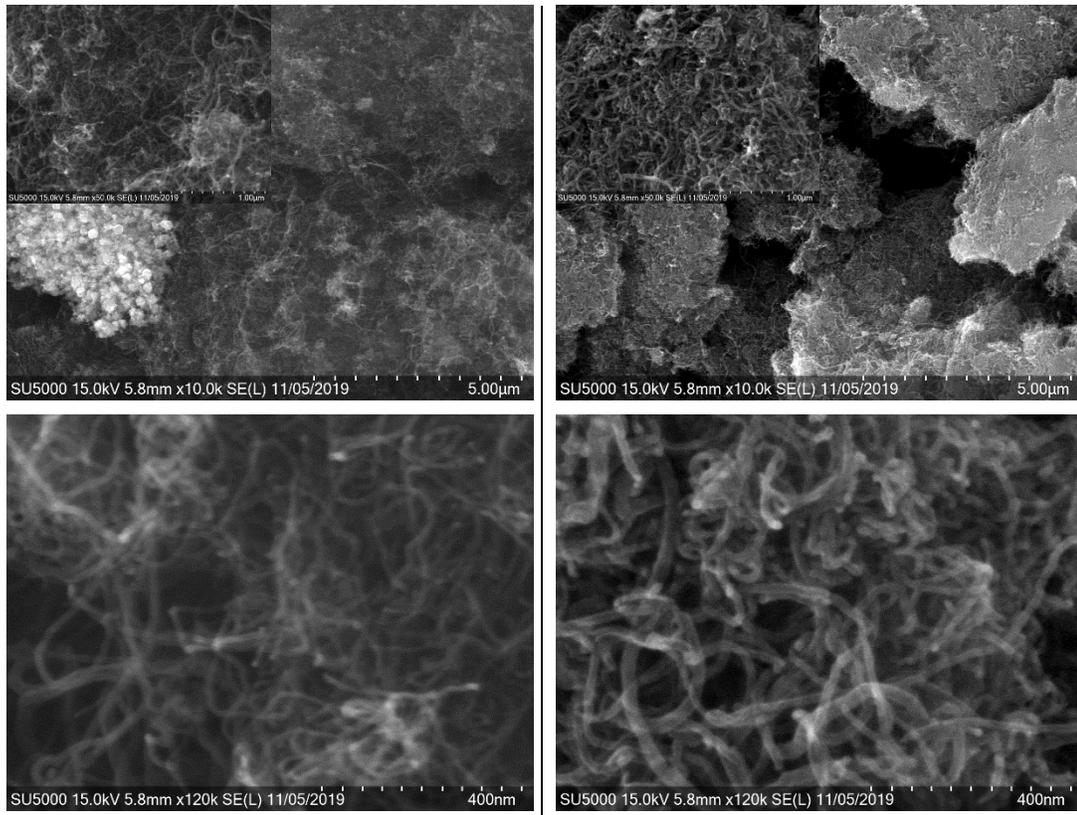


Figura 4-62 MWCNT limpios y envueltos con PVP.

Los MWCNT modificados muestran un diámetro externo promedio de 40-50 nm (FESEM), que es mayor al diámetro externo de los MWCNT no modificados (6–13 nm de diámetro [386]). Este aumento de diámetro indica la presencia de una capa de moléculas de PVP sobre la superficie de los MWCNT.[182]

Para poder comparar los resultados de la segunda parte de este experimento, se obtuvieron imágenes SEM tomadas a diferentes aumentos de superficies de PVDF (CA).

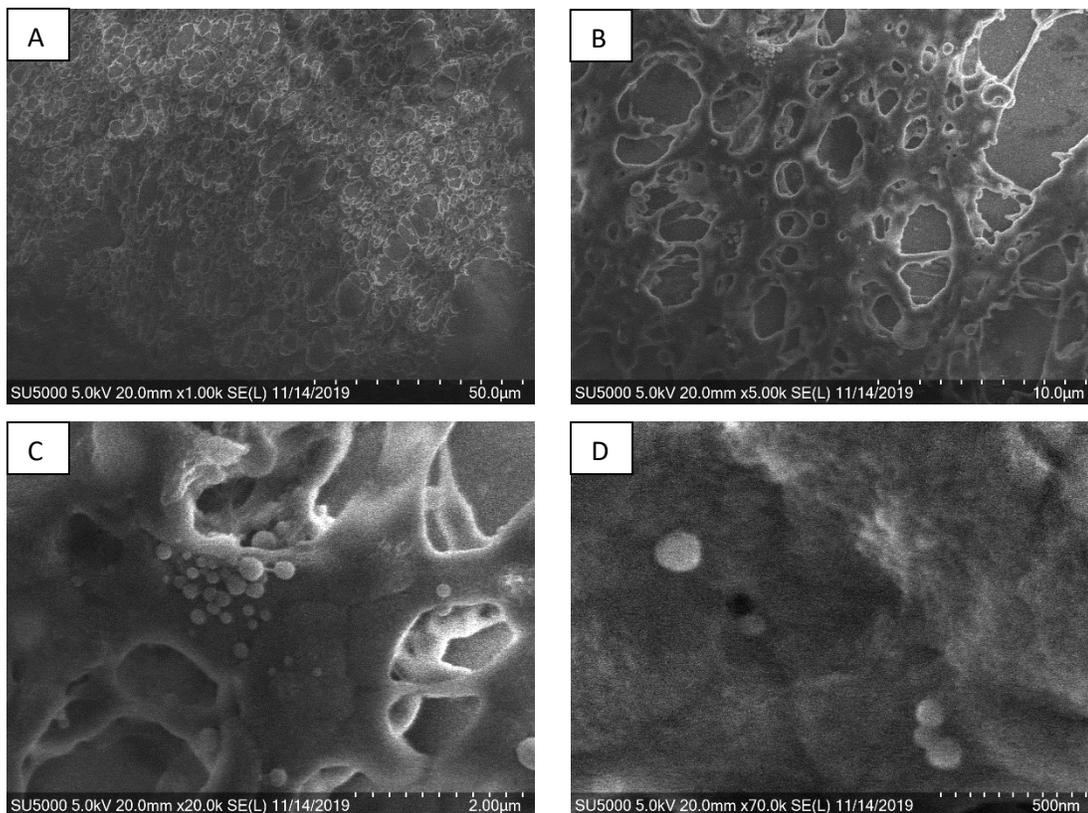
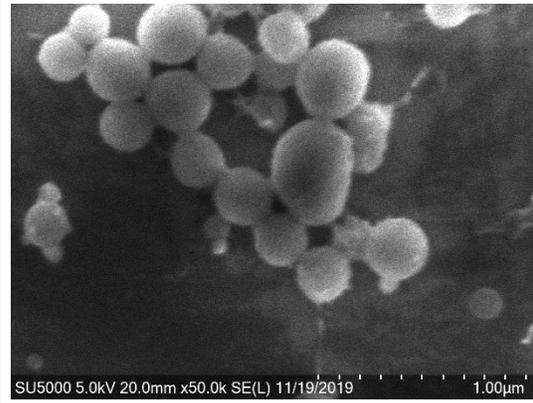
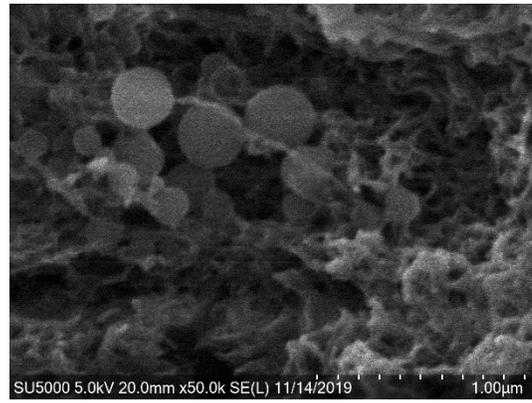
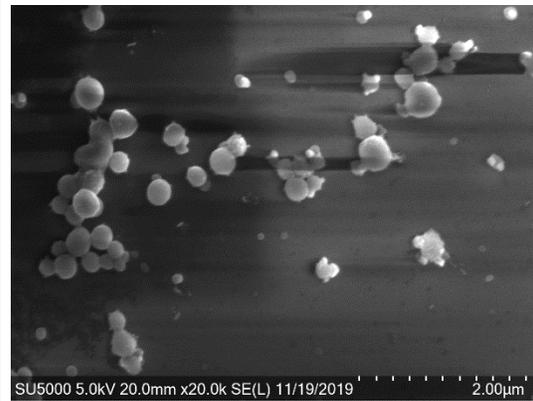
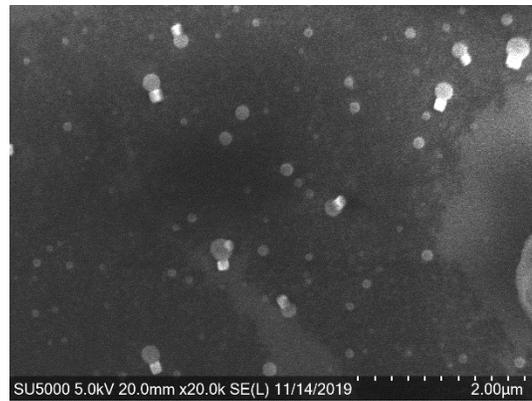
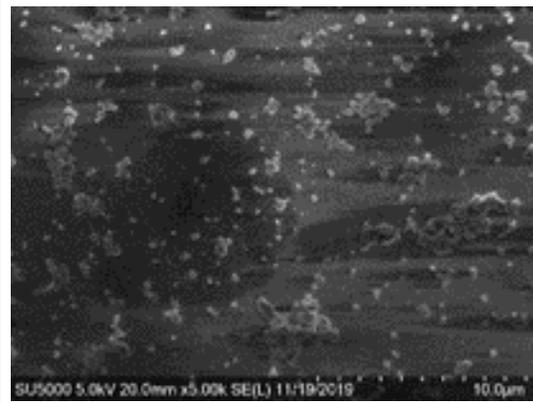
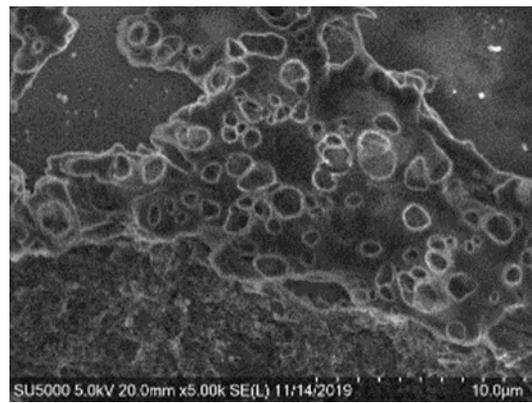
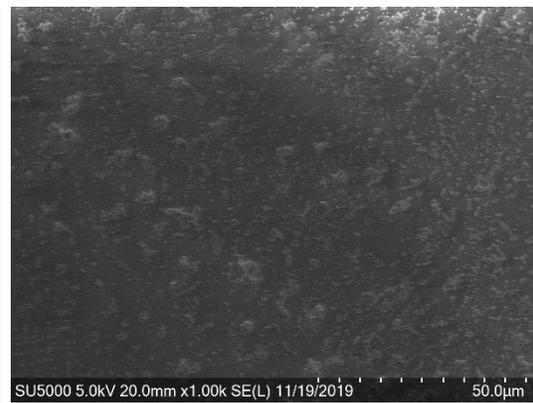
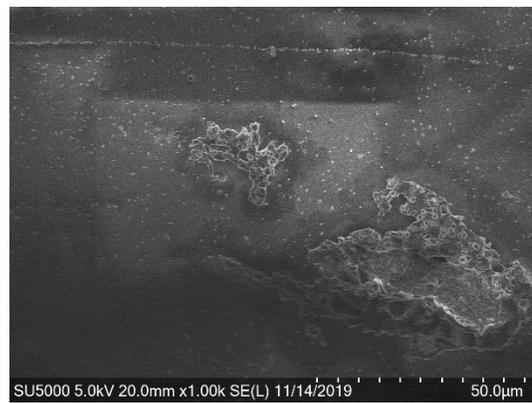
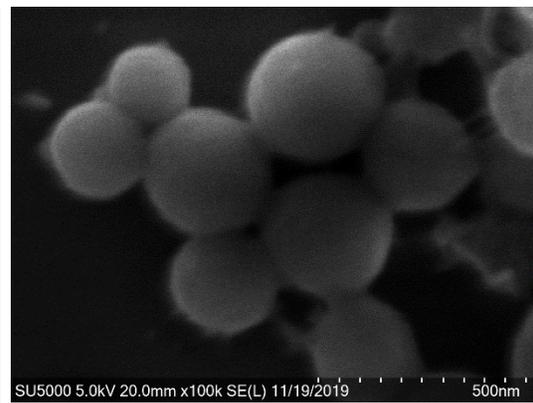
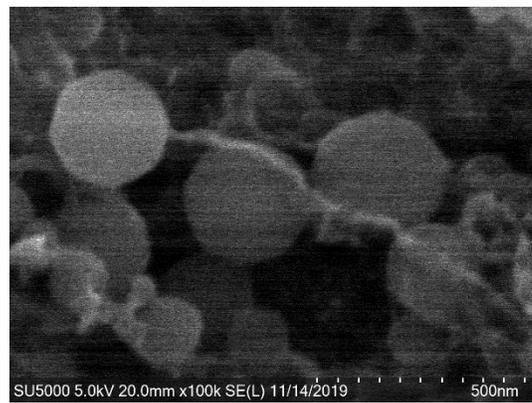


Figura 4-63 FESEM de PVDF (E3CA) con diferentes aumentos.

A continuación, se muestran los resultados de las muestras MA (PVDF/MWCNT), correspondiente al uso de nanotubos sin funcionalizar, y MB (PVDF/E3P1), correspondiente al uso de nanotubos funcionalizados. Es notorio que en las muestras del experimento donde se funcionalizaron los nanotubos, se tienen los MWCNT/PVP mejor dispersos en el PVDF, en comparación con lo que se observa en E1 y E2, lo que sugiere que la funcionalización con PVP puede promover la dispersión de los MWCNT. La morfología de los compositos donde se usaron los nanotubos funcionalizados fue más homogénea.

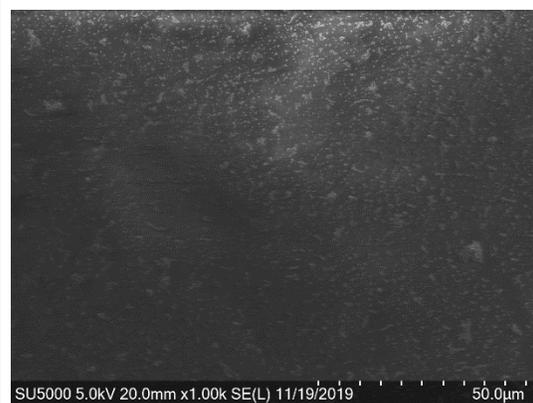
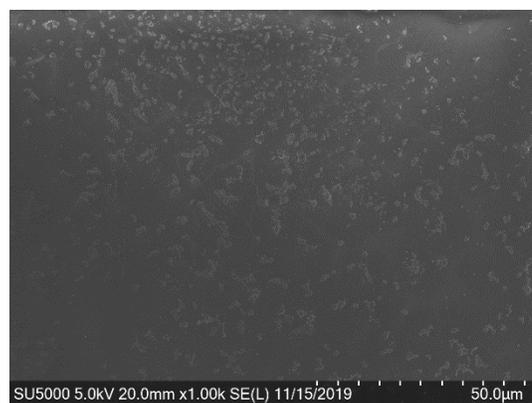
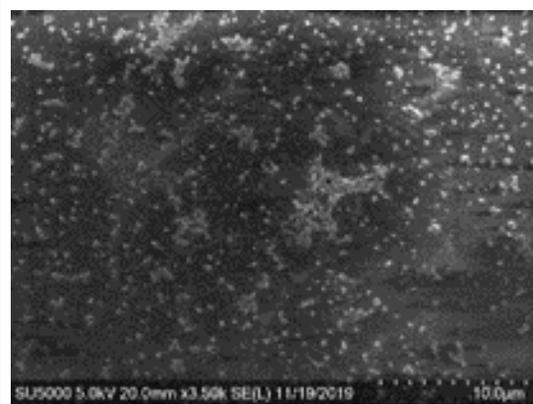
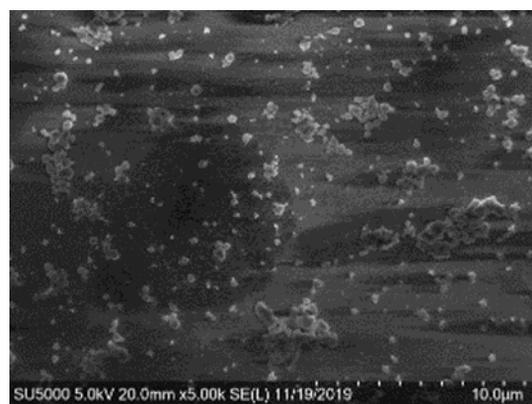
MA-1	MB-1
------	------





MA-2

MB-2



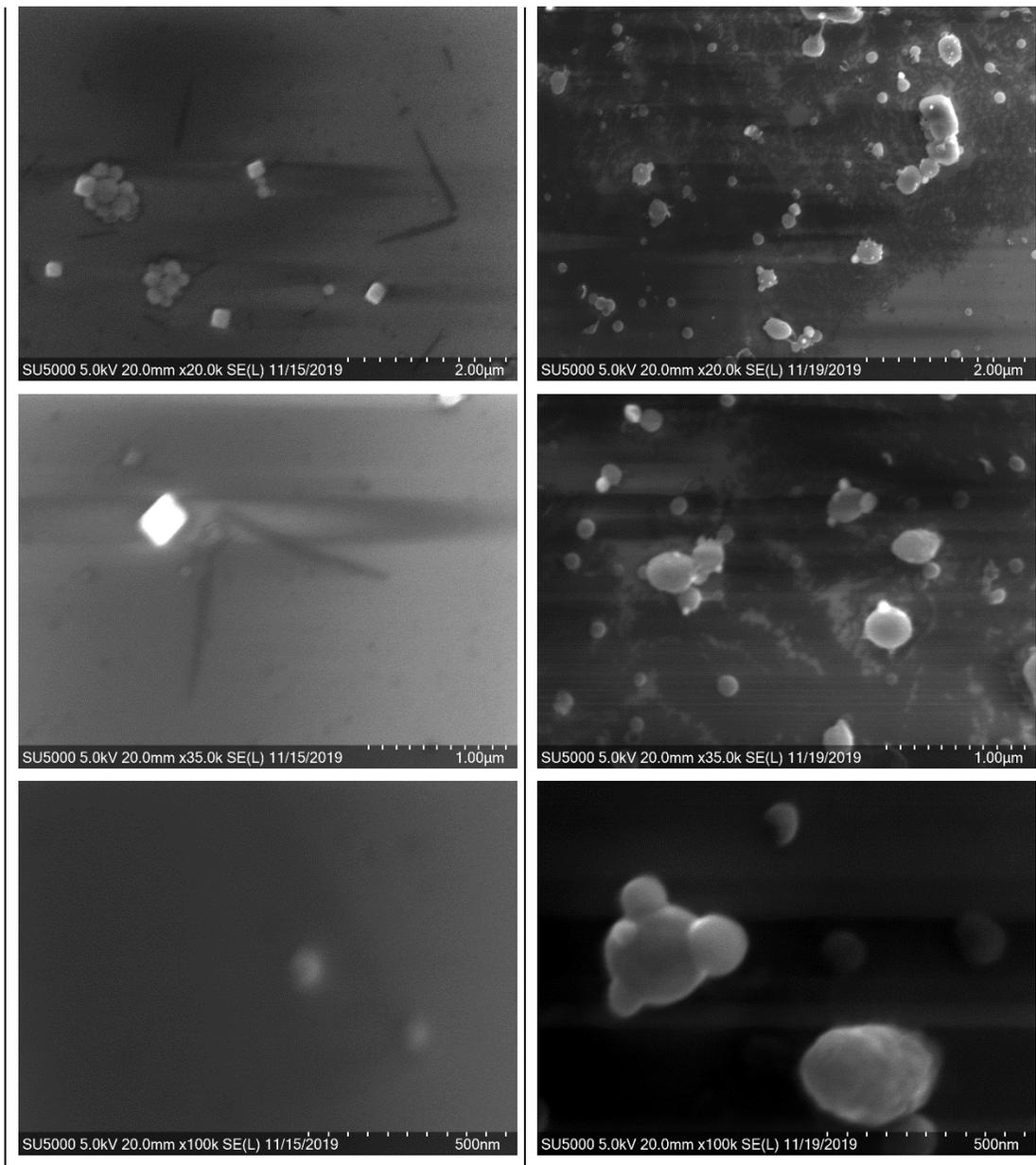


Figura 4-64 FESEM de E3M#-#.

La imagen de los MWCNT no es muy clara en comparación con la de las muestras del E1 y E2. Sin embargo, los MWCNT cubiertos pueden distinguirse. Se puede ver claramente que los nanotubos están bien dispersos dentro de la matriz de PVDF sin aglomerados notables [182].

La homogeneidad de los MWCNT modificados en la matriz de PVDF se puede atribuir a la compatibilidad entre el PVP que se encuentra en la superficie de los nanotubos y las cadenas de polímeros de PVDF. Esto da como resultado fuertes interacciones interfaciales entre los MWCNT modificados y las cadenas macromoleculares de PVDF. [182]

4.3.4.4 XRD

En la siguiente gráfica se muestran las lecturas XRD de la primera parte del experimento (E3P1) y sus componentes. Podemos notar que tanto las curvas del PVP (2θ en 11 y 22°) como los picos de los MWCNT (2θ en 25.9 , 42 y 53°) tienen una menor intensidad en E3P1.

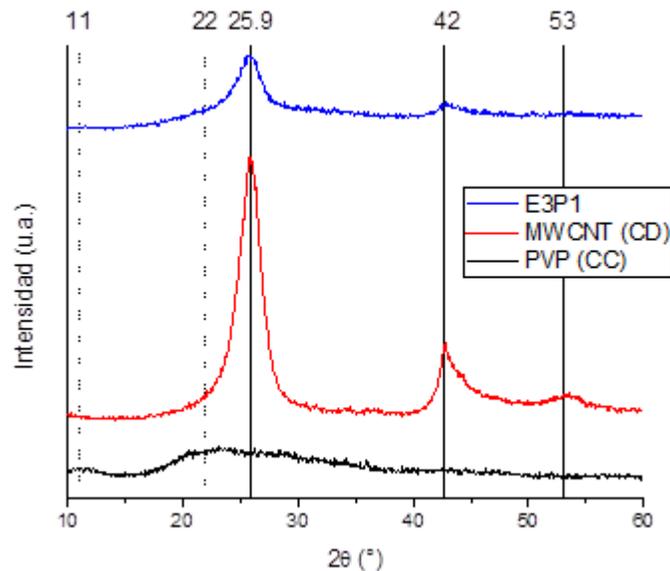


Figura 4-65 XRD de primera parte de E3 y sus componentes.

Se investigó la estructura cristalina de PVDF puro y las películas de nanocompuestos preparadas con MWCNT modificados (MB) y no modificada (MA) mediante fundición en solución. Los picos para PVDF en 2θ a 18.5° (α), 20.5° (α y β), 38.87° (α) y 40° (β) observados en (Fig. 4-20), E0 (Fig. 4-31), E1 (Fig. 4-48) y E2 (Fig. 4-55) son notorios en este experimento, principalmente para la muestra con nanotubos funcionalizados (E3MB-1). [63], [285], [359]–[362], [374] Las muestras con MWCNT también presentan un comportamiento más lineal.

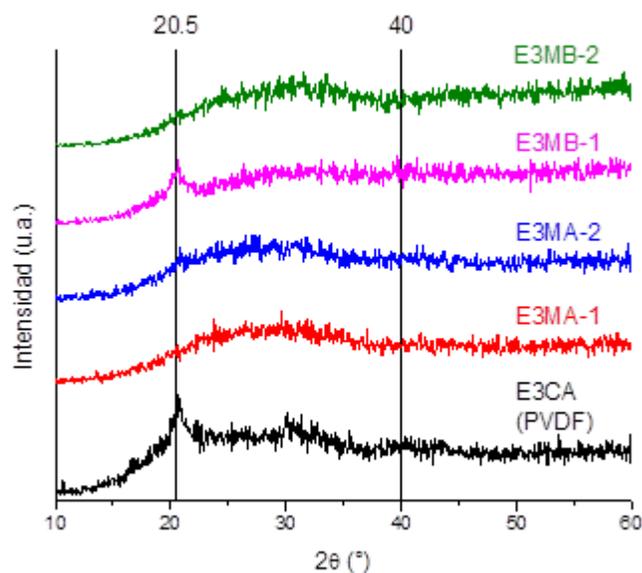


Figura 4-66 XRD de E3.

En comparación con lo observado en el E1 (Fig. 4-48), el comportamiento es más lineal, como el PVP. Los picos del PVDF en 2θ a 20.5° (α y β) y 40° (β) son menos notorios y en 2θ a 18.5° (α) y 38.87° (α) ni se notan. Los picos del PVP en 2θ a 11 y 22° no son notorios.

Como se ve en esta figura, una película de E3CA (PVDF en DMSO) pura preparada en las mismas condiciones que las películas de nanocompuestos de PVDF exhiben los picos 2θ , fases y (hkl) ya mostrados en la *Tabla 4-11*. Estos resultados muestran que las condiciones de procesamiento no tienen efectos sobre las fases cristalinas de PVDF. Por el contrario, la funcionalización, MWCNT recubiertos con PVP en este caso, puede conducir a una situación diferente en la que todos los picos de las características de la fase α están ausentes, dejando solo un solo pico en $2\theta=20.5^\circ$. Este pico puede asignarse a los planos (110) y (200) de PVDF puramente de fase β [63], [359]–[362], [387], [388], lo que indica que la adición de MWCNT modificados con PVP en las condiciones de procesamiento adecuadas puede inducir la formación de solo fase β en polímero PVDF.[182]

4.3.5 E4: MEZCLA PVDF/MWCNT:PMMA, MWCNT FUNCIONALIZADOS CON PMMA

El E4 resulta de la funcionalización de los MWCNT en PMMA, basándonos en el E3 pero con el polímero base de E0 [58] y E3. El objetivo es conocer la influencia de haber funcionalizado con PMMA en la formación de la fase β del PVDF, que es la responsable para una mejora en la cosecha de energía de neumáticos.

4.3.5.1 UV-VIS

Los resultados de la primera sección de este experimento, MWCNT-f con PMMA, se muestran a continuación. Podemos ver un comportamiento muy parecido al de E3P1 (MWCNT/PVP). En este caso, en comparación con el PMMA, la curva de los nanotubos funcionalizados se amplió de los 245 cm^{-1} (PMMA) hasta los 292 cm^{-1} , y su pico máximo, 230 cm^{-1} , se colocó entre los picos en 200 y 260 cm^{-1} del PMMA y MWCNT, respectivamente.

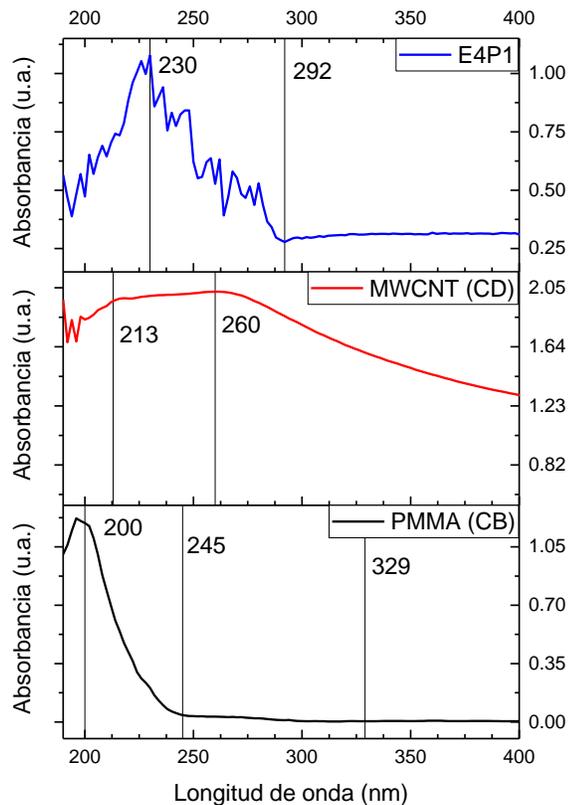


Figura 4-67 UV-Vis E3P1 y componentes.

Para el análisis de la absorbancia de las muestras resultantes de la segunda sección del experimento se hicieron las lecturas (MA: PVDF/MWCNT, correspondiente a los nanotubos sin funcionalizar y MB: PVDF/E4P1 o MWCNT-f, correspondiente a los nanotubos funcionalizados) mostradas a continuación. Las lecturas son casi idénticas a las del E3.

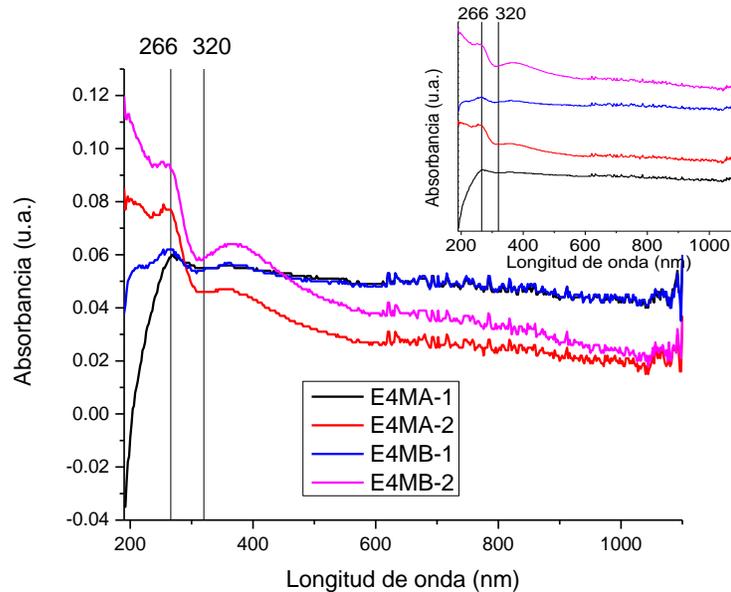


Figura 4-68 Espectros de absorción de E4.

De forma muy parecida a lo observado en el E3 (Fig. 4-56), las muestras del E4 tienen una absorbancia entre 190 y 320 nm, y adicionalmente, las muestras con mayor contenido de MWCNT, muestran otra absorción en el rango de 320 a 550 nm aproximadamente, siendo esta mayor para la muestra con los nanotubos funcionalizados con PMMA. Así mismo se observa que con mayor concentración de nanotubos, aparece una absorbancia en el rango de longitud de onda menor a los 250 nm, lo que se debe a las absorciones del PMMA y MWCNT en ese rango de longitud de onda, siendo mayor cuando los nanotubos son funcionalizados.

Pero, al contrario, en lo observado en E3, se observa que la absorbancia de MA (PVDF/MWCNT) y MB (PVDF/E3P1) aumenta conforme aumenta el contenido de nanotubos no funcionalizados y funcionalizados, respectivamente. Continuando con la contraria al E3, se

observa que, a mayor concentración de CNT, la absorbancia a 266 nm aumenta, y con el aumento de CNT la curva de absorción que inicia en los 320 nm es más notoria.

4.3.5.2 FTIR

En la siguiente figura se puede observar los espectros FTIR de las películas depositadas por goteo. En la primera gráfica se muestra el FTIR de la primera parte del experimento: la funcionalización de los MWCNT con PMMA (70/30 en peso) y sus componentes.

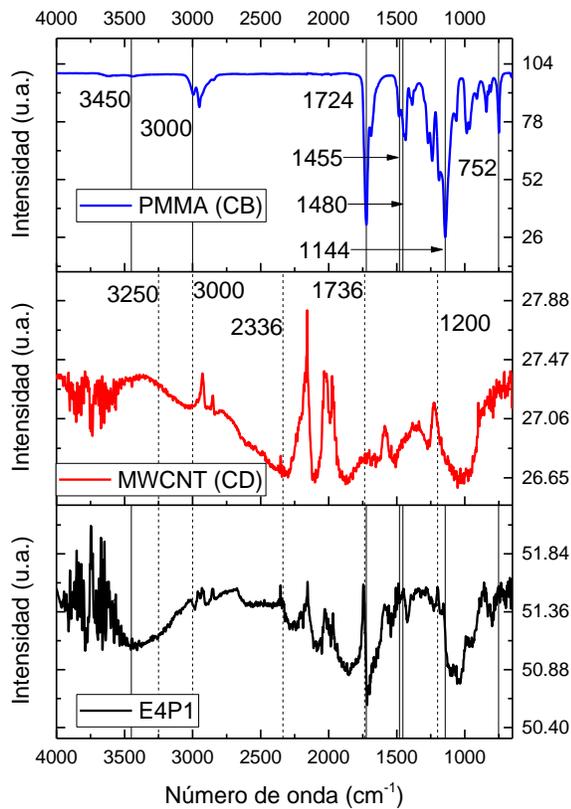


Figura 4-69 FTIR de E4P1 y sus componentes.

Con base en las observaciones de Pantoja-Castro y col. [350], el espectro infrarrojo de E3P1 (compuesto PMMA/MWCNT) comparado con el polímero mostró algunas diferencias: se observa un desplazamiento de 22 cm^{-1} (de 1724 a 1746 cm^{-1}) para el grupo carbonilo (estiramiento C=O) y otro de 14 cm^{-1} (de 1144 a 1158 cm^{-1}) para el estiramiento simétrico C-

En la figura anterior, en E4P1 se nota el traslape de bandas de ambos componentes. Del PMMA se notan los picos a $3450, 3000, 1724, 1455, 1480, 1193, 1144$ y 752 cm^{-1} , y de los MWCNT se notan los picos a $3250, 3000, 2336, 1736$ y 1200 cm^{-1} .

En la muestra E4P1 (MWCNT/PMMA, 70/30 en peso) se observó una banda a 1650 cm^{-1} , que viene de los MWCNT.

O-C (C-O), lo que demuestra la interacción de los MWCNT con PMMA. También en los compuestos a 966 cm^{-1} aparece un hombro bien definido debido a los nanotubos. Lo anterior indica que se logró funcionalizar los nanotubos con PMMA.

En las lecturas FTIR de las muestras depositadas por goteo del E4 (Mezcla PVDF/MWCNT: PMMA, NTC funcionalizados con PMMA) (Fig. 4-70), resultantes de la segunda sección del experimento, son muy parecidas y muestran una variación mínima. La más marcada es la pequeña banda a los 810 cm^{-1} , pues es notoria en la muestra de PVDF (CA) y las de MWCNT sin envolver (CC), mientras que en la de los MWCNT envueltos (E4P1) no se muestra.

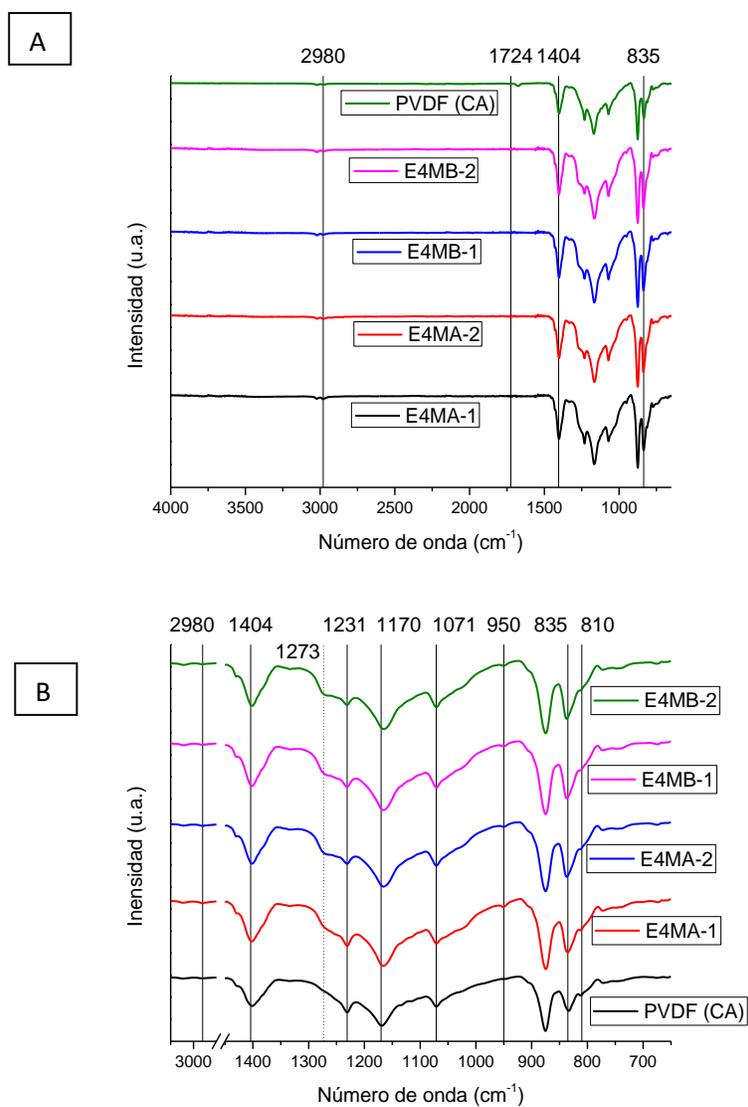


Figura 4-70 FTIR de E4. Completo (A) y seccionado (B).

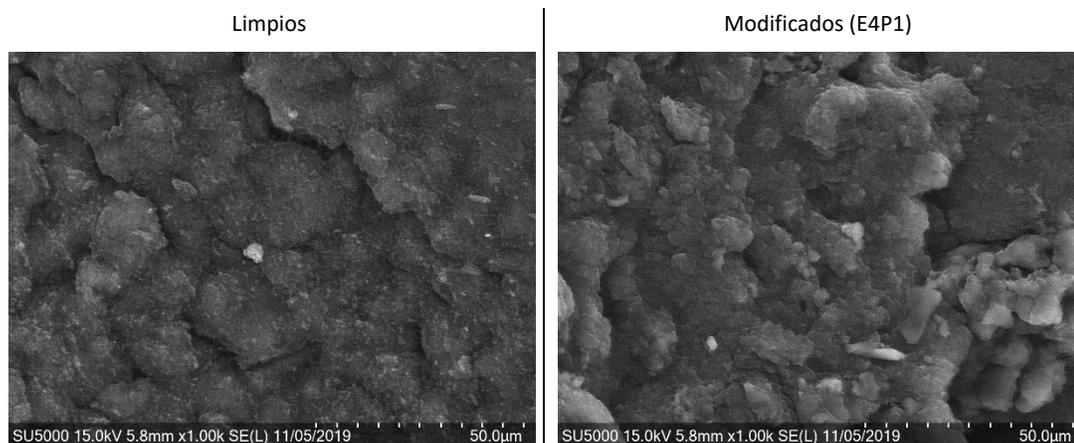
Así mismo, para los compuestos de los MWCNT funcionalizados (MWCNT-f), se observa una banda de estiramiento a 1273 cm^{-1} correspondiente a los grupos carbonilo en PMMA y, se puede observar que C-H tiene estiramientos a 2953 y 2948 cm^{-1} de los grupos alquilo en PMMA. Lo anterior indica que las cadenas de PMMA se han injertado en la superficie de los MWCNT.[202]

Las muestras PVDF (CA) y PMMA (CB) tienen los mismos picos observados en EOM100 (PVDF) y EOM0 (PMMA), respectivamente (Fig. 4-25).

En la literatura se ha reportado que la fase β muestra 2 picos característicos a 1273 y 810 cm^{-1} [208]. Basado en lo anterior, la intensidad máxima de las bandas 1273 y 810 cm^{-1} en MB (PVDF/ MWCNT:PMMA o PVDF/MWCNT-f) es más fuerte que la de MA (PVDF/ MWCNT), por tanto, la funcionalización de los nanotubos con PMMA incrementa la fase β en el PVDF. Se concluye que PMMA y MWCNT pueden inducir la fase β en PVDF.

4.3.5.3 FESEM

Para corroborar el cubrimiento de los MWCNT con el polímero PMMA (E4P1) se muestran las siguientes imágenes FESEM:



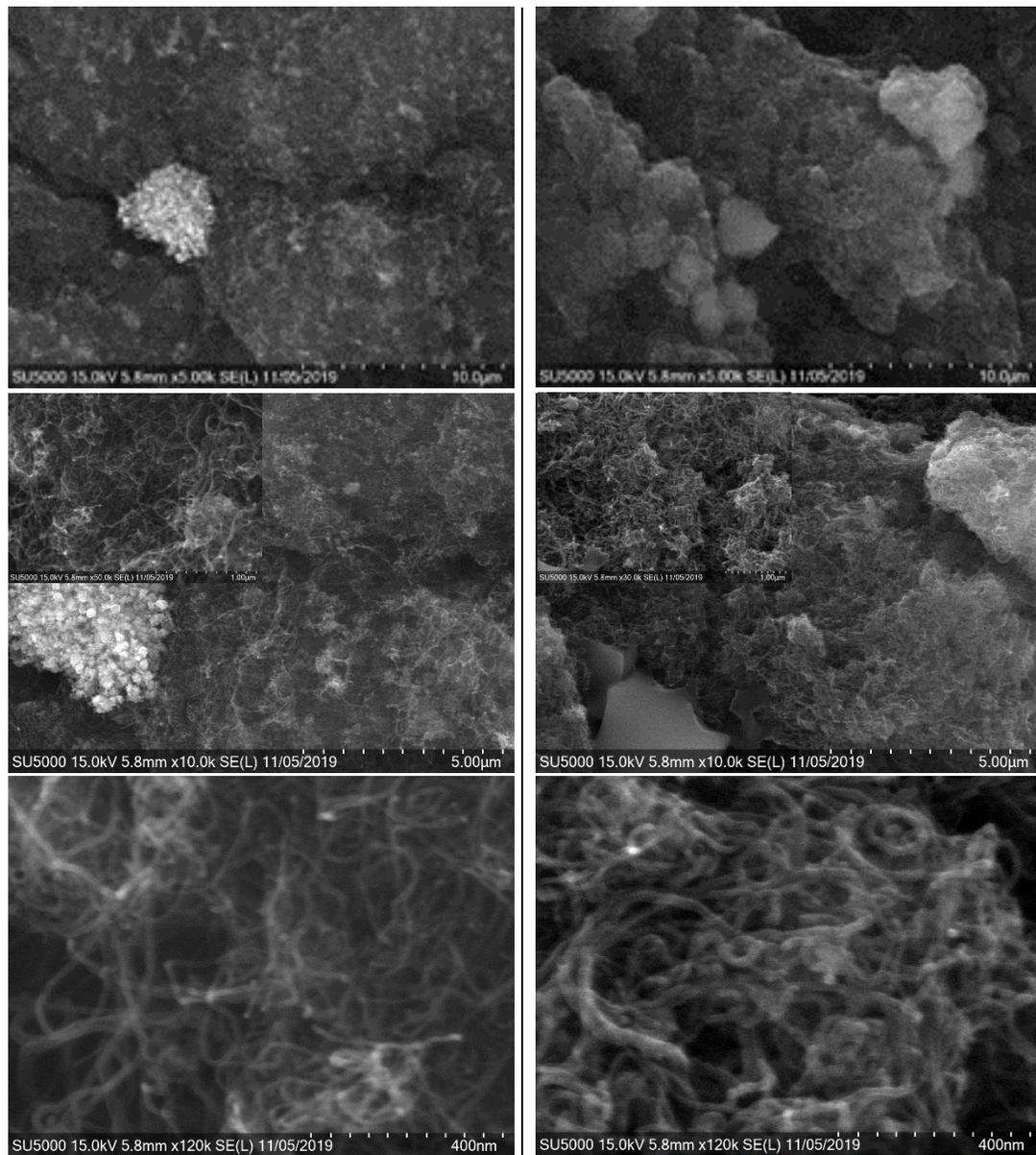


Figura 4-71 MWCNT limpios y envueltos con PMMA.

En las imágenes FESEM se observa una buena dispersión de partículas de PMMA y MWCNT. Los MWCNT exhiben una morfología de apilamiento suelto, mientras que los MWCNT modificados (E4P1) muestran una morfología conglutinada con el espacio intermedio entre tubos llenos de adhesivo como materiales y diámetros de tubo visualmente más grandes, como se ha observado en la literatura[202]. Todo esto demuestra que las cadenas de PMMA se han injertado con éxito en la superficie de MWCNT.

Se observan redes MWCNT dentro de un fondo aislante de PMMA. Todas las películas compuestas de MWCNT sin procesar y MWCNT envueltos mostraron estructuras similares. Claramente se observa que algunos de los MWCNT fueron envueltos por el PMMA y los otros están unidos a la superficie de las partículas.

Se obtuvieron imágenes de la segunda parte del experimento (E4CA: PVDF con DMSO):

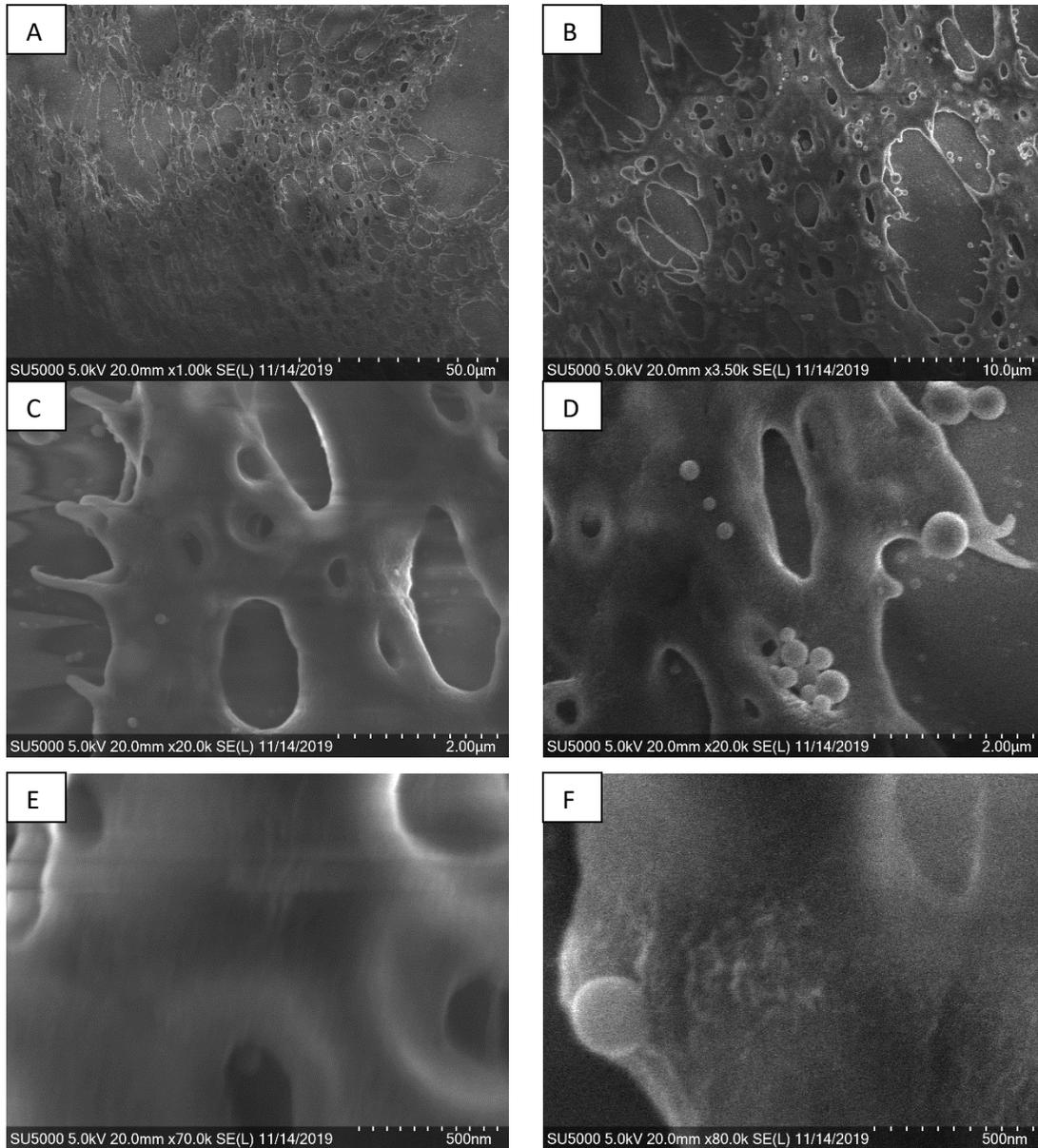
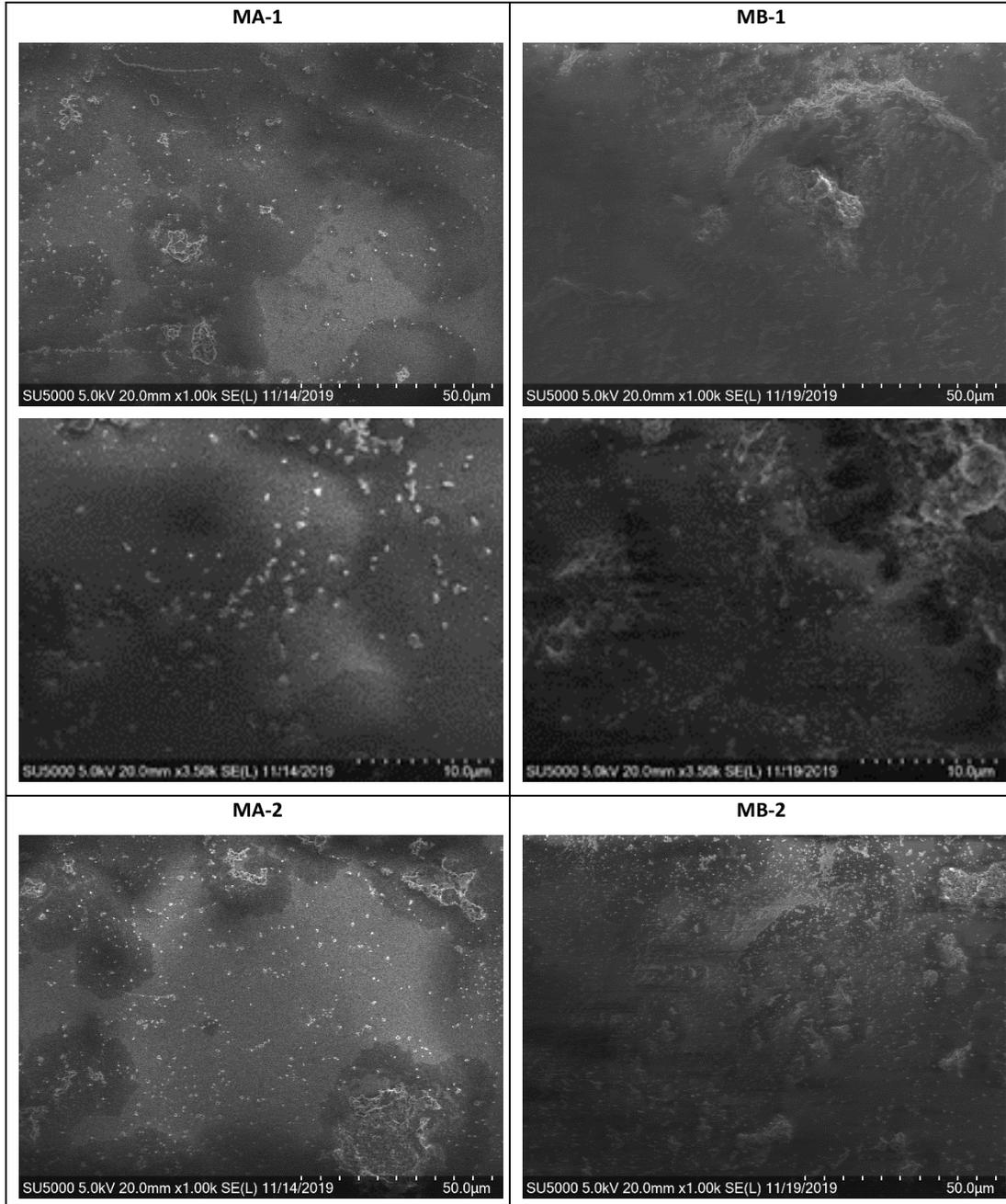


Figura 4-72 FESEM de E4CA con diferentes aumentos.

A continuación, se muestran los resultados de las muestras MA (PVDF/MWCNT) y MB (PVDF/E4P1), con nanotubos naturales y funcionalizados con PMMA, respectivamente, para cada caso con 1 y 2% de MWCNT.



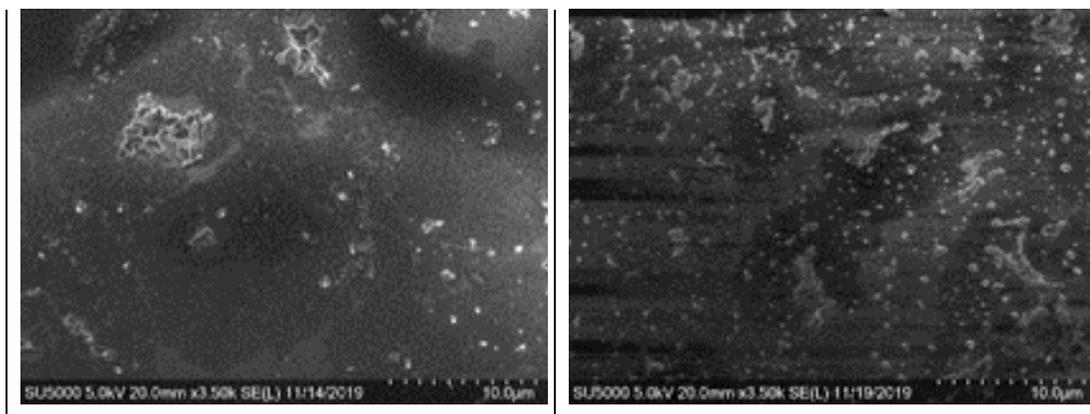


Figura 4-73 FESEM de E4M#-#.

Se observó una morfología más homogénea de las muestras con los MWCNT funcionalizados con PMMA, lo que indica su mejor incorporación al PVDF. También se observaron pequeñas áreas de MWCNT (MA-#) y MWCNT funcionalizados (E4P1 para MB-#) aglomerados. El procesamiento en solución fue efectivo para desenredar y distribuir completamente los MWCNT funcionalizados al comenzar con PMMA en forma de gránulos. El grado de dispersión de los MWCNT se puede subdividir en tres categorías; (1) regiones de material de nanotubos bien disperso, (2) aglomeraciones de nanotubos y (3) una fase rica en PVDF.[389] En el FESEM de la muestra MB-1 es notable con claridad que las partículas de PMMA ayudaron en la dispersión de los nanotubos, ya que los CNT aparecen desenredados y bien dispersos por toda la matriz polimérica.

Cuando los MWCNT funcionalizados no son atraídos y unidos a las moléculas de polímero, tienden a aglomerarse entre sí [390].

Como se muestra en la Tabla anterior, no hay una superficie de división entre las mezclas de PVDF/MWCNT o PVDF/E4P1, lo que sugiere la miscibilidad en el nivel molecular entre PVDF/MWCNT o PVDF/ MWCNT:PMMA. Se encuentra que las trazas blancas de MWCNT y E3P1 permanecen bien dispersas dentro del PVDF.

Está claro que las trazas blancas en la MB son más discretas que en la MA, lo que sugiere que la funcionalización de los MWCNT puede promover la dispersidad de éstos en el PVDF.

Por lo tanto, la funcionalización de los MWCNT resulta en una dispersión uniforme de MWCNT en la matriz PVDF. [208]

4.3.5.4 XRD

En la siguiente gráfica se muestran las lecturas XRD de la primera parte del experimento (E4P1) y sus componentes. Podemos notar que en los nanotubos funcionalizados con PMMA las difracciones del PMMA (2θ en 10 a 23.8° y 23.8 a 38°) no se notan a simple vista y los picos de los MWCNT (2θ en 25.9, 42 y 53°) tienen una menor intensidad.

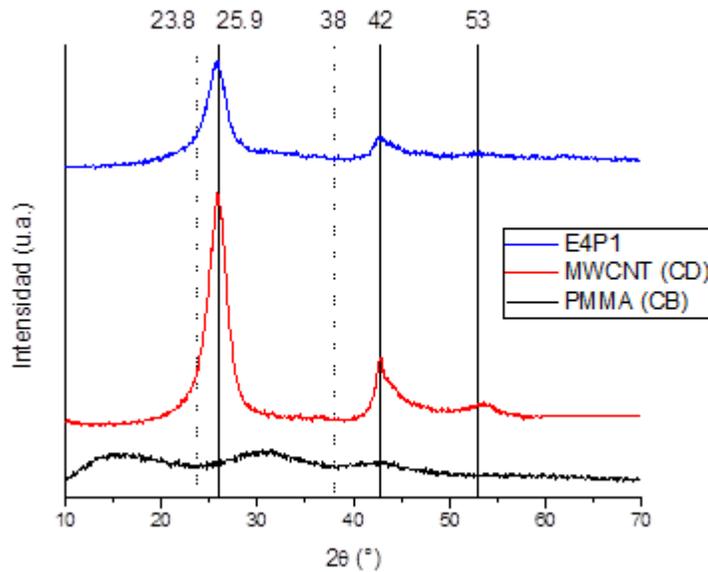


Figura 4-74 XRD de primera parte de E4 y sus componentes.

En las lecturas XRD de las muestras podemos observar los picos para PVDF en 2θ a 18.5° (α), 20.5° (α y β), 38.87° (α) y 40° (β) observados en E0 (Fig. 4-31) y E1 (Fig. 4-48). [63], [285], [359]–[362], [374]

Las cuatro muestras con MWCNT utilizadas en este estudio muestran un pico de difracción pequeño (002) en $2\theta=25.9^\circ$ correspondiente a la disposición ordenada de los cilindros concéntricos de carbono gráfico [391]. Lo anterior está de acuerdo con la literatura, donde fue determinado que este pico de reflexión estaba ausente para los compuestos con

una baja carga de CNT, típicamente por debajo del 1% en peso (M#-1), pero se observó para cargas superiores al 1% en peso (M#-2). [389]

Por otro lado, se observó que las muestras con nanotubos funcionalizados con PMMA muestran un incremento en la fase β (muestra E4MB-1), lo cual sería de beneficio para la cosecha de energía en neumáticos.

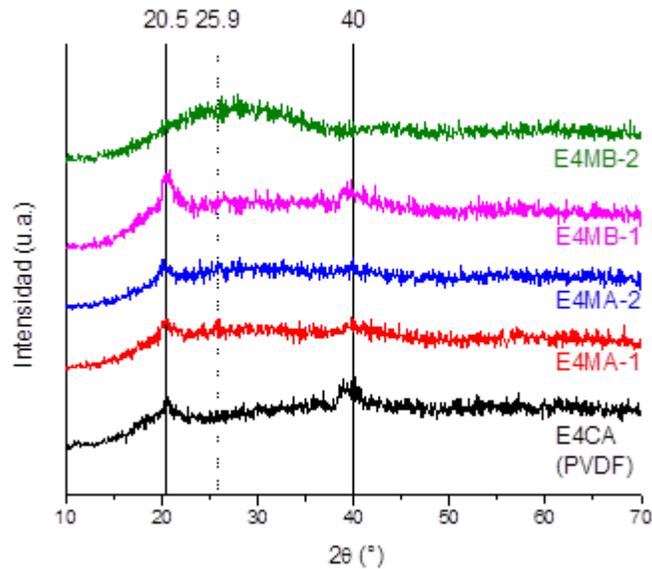


Figura 4-75 XRD de E4.

En el E4, el PVDF (CA) muestra los mismos picos que E3CA (PVDF-DMSO). La diferencia es que, además de mostrar fase α a $2\theta = 40^\circ$, las muestras con 2% de CNT (E4MA-2 y E4MB-2) muestran un pico de difracción agudo (002) en $2\theta = 26^\circ$.

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 E0: PVDF/PMMA-THF/NMP Y DMF

Los materiales poliméricos basados en la mezcla de PVDF/PMMA a diferentes concentraciones se desarrollaron con el propósito de recolectar energía. Los materiales son de bajo costo y efectivos como medio para generar energía a través de la deformación de los neumáticos de los automóviles, haciendo uso del efecto piezoeléctrico. La morfología de las esferulitas globulares del PVDF cubiertas por la fase PMMA se determinó por SEM, lo que permitió investigar el efecto de la concentración de polímero en la morfología de la película delgada. La importancia de agregar PMMA al PVDF es obtener un material piezoeléctrico a bajo costo.[58] La mezcla entre PVDF y PMMA fue corroborada por las pruebas FTIR, TGA, RDX y SEM, que probaron la coexistencia de las fases α y β en PVDF y en los composites de PVDF/PMMA. La incorporación de PMMA en PVDF hasta en un 30% aumentó la fase β en PVDF, lo que beneficia la propiedad piezoeléctrica. La incorporación de PMMA en PVDF aumentó la corriente eléctrica, disminuyó tanto la brecha de energía (siempre que la concentración de PMMA no exceda el 50%) así como la estabilidad, y provocó un cambio a mayor longitud de onda de la absorción óptica máxima de PVDF. Por otro lado, las micrografías SEM de las películas mostraron que PVDF y PMMA eran compatibles dentro de todo el rango de composición. Según los resultados, se estima que con un mínimo de 50% de concentración de PVDF, la mezcla de polímeros puede mantener la propiedad piezoeléctrica del PVDF. A partir de esa concentración, se presenta la absorción óptica del PVDF, energía similar a la del PVDF, y las bandas características de FTIR para PVDF.

Las pruebas experimentales de los materiales sometidos a pruebas de esfuerzo/deformación confirman el efecto piezoeléctrico a través de mediciones de voltaje. Los resultados muestran que la mezcla PVDF/PMMA 70/30 presenta una generación lineal de voltaje en función de la carga. La densidad superficial de la carga, así como el coeficiente de acoplamiento, están dentro del rango de los materiales probados comercialmente. La densidad de potencia de salida muestra la linealidad en función de la tensión causada por el modelado del peso del automóvil. Los resultados de la producción de energía normalizada

para la recolección de energía en las carreteras para la película de M70 se compararon bien con los datos reportados en la literatura. Se presenta un modelo predictivo para la máxima densidad de potencia en función de la tensión para el nuevo polímero.

El análisis de los resultados indica que el efecto piezoeléctrico de este material se compara bien con las películas comerciales, y prevalece la ventaja del material desarrollado a bajo costo. La membrana M70 (70/30) disfruta del rendimiento optimizado [63]. La densidad de potencia de salida muestra la linealidad en función de la tensión causada por el modelado del peso del automóvil. Los resultados de la producción de energía normalizada para la recolección de energía en las carreteras para la película de M70 se compararon bien con los datos reportados en la literatura. Se presenta un modelo predictivo para la máxima densidad de potencia en función de la tensión para el nuevo polímero. El análisis de la potencia de salida y los costos indica que un 70% en peso de PVDF en la mezcla de película de PVDF/PMMA alcanza una potencia de salida de 2.7 mW m^{-2} a movimiento lento en una rueda R14, reduce un 13% sus costos en comparación con una película de PVDF puro, y muestra que el efecto piezoeléctrico de este material se compara bien con las películas comerciales. El documento proporciona una directriz para la aplicación de polímeros piezoeléctricos en la captación de energía de las carreteras a partir de un material de bajo costo.

En base a resultados anteriores [34], [40] y las pruebas llevadas a cabo en un inicio ([Sección 4.2](#)), se llevó a cabo el experimento (E0). Al tener las muestras y sus lecturas, así como el análisis de estas [58], se pudo realizar una selección apropiada de porcentajes de las muestras a utilizar en los cuatro experimentos a continuación planteados. Las muestras elegidas como base fueron: M50 (50/50) y M70 (70/30).

5.2 E1: PVDF/PMMA/MWCNT-DMF

La incorporación de los MWCNT en PVDF/PMMA, se corroboró por UV-Vis, las muestras mostraron la absorción característica de los MWCNT (a longitudes de onda menores a 400 nm), principalmente a la mayor concentración de MWCNT. Al normalizar el espectro UV-Vis con el espesor, se observó un comportamiento opuesto en ambas muestras; para la M50 a

mayor concentración menos absorbancia, y para la M70 la absorbancia aumenta conforme aumenta el porcentaje de MWCNT.

Por FTIR también se determinó la incorporación de los MWCNT en la mezcla PVDF/PMMA, a través de la identificación de una banda en 950 nm y el desplazamiento de bandas, lo que dio indicio de la interacción de los NTC con los polímeros. Se determinó que se requiere de una mayor concentración de MWCNT para que puedan ser mejor apreciadas las bandas características de los nanotubos. Se determinó que los nanotubos de carbón pueden incrementar la fase β dependiendo de su concentración.

Se determinó un cambio en la morfología con la incorporación de NTC en la mezcla polimérica PVDF/PMMA, a mayor concentración de los CNT la morfología se vuelve porosa. La morfología reflejó que los nanotubos fueron aglomerados dentro de la matriz polimérica. Se determinó que el espesor de película disminuye al aumentar la cantidad de PVDF y de CNT. La presencia de NTC también fue determinada por análisis EDS, la razón atómica F/C decreció con el aumento de MWCNT

En XRD se determinó la presencia de NTC en la mezcla polimérica por la presencia de los picos de difracción correspondientes (25.9, 42 y 52°). Así mismo, para el caso de la muestra M70, la intensidad del pico de difracción a 20.5° se incrementó en intensidad con la adición de NTC, probablemente se incrementó la fase β del PVDF, lo cual sería de beneficio para la cosecha de energía en neumáticos.

5.3 E2: PVDF/PMMA/MWCNT-DMF CON DIM

En el UV-Vis del E2 se determinó que la adición del DIM no influyó notablemente en los espectros, estos fueron similares a los experimentos E1. La incorporación del aditivo DIM en ambas muestras M50 y M70 se incrementó la absorbancia con la incorporación de los nanotubos, sin embargo, en el E1, para la M50 la absorbancia decreció con la incorporación de los nanotubos

En los FTIR se determinó que para la muestra E2M50, la fase β en PVDF tuvo un pequeño decremento con la incorporación de MWCNT. Para la muestra E2M70, la fase β en PVDF

decreció con la incorporación de 1% de MWCNT, sin embargo, con 2% de MWCNT incrementó un poco la fase β en PVDF, a un valor similar a la muestra sin MWCNT. Comparando estos resultados de FTIR con los del E1 (sin DIM), no se nota alguna influencia del aditivo en las lecturas.

La incorporación de DIM a las muestras PVDF/PMMA/MWCNT influyó en la morfología, las mezclas poliméricas mostraron una morfología más homogénea. La incorporación del DIM mejoró la dispersión de los CNT dentro de las mezclas poliméricas.

La incorporación de nanotubos benefició la formación de la fase β para el caso de la muestra E2M50, sin embargo, para el caso de la muestra E2M70, la incorporación de MWCNT redujo ligeramente la formación de la fase β .

5.4 E3: MEZCLA PVDF/MWCNT:PVP, MWCNT FUNCIONALIZADOS CON PVP

En el E3 donde se funcionalizaron los MWCNT con PVP, al igual que las muestras con MWCNT sin funcionalizar mostraron que la absorbancia decrece conforme aumenta el contenido de MWCNT.

La funcionalización de los NTC con PVP provocó una ampliación de absorción de la radiación infrarroja en la región de 3700 a 2300 cm^{-1} . Se determinó también que la funcionalización de los NTC con PVP puede incrementar la fase β en PVDF dentro de los compositos dependiendo de la concentración de MWCNT.

El funcionalizado con PVP de los NTC se corroboró por FESEM, los NTC mostraron un incremento en el diámetro externo. Así mismo, se determinó que el funcionalizado de los NTC con PVP mejoró su dispersión en el PVDF, también se obtuvo una morfología más homogénea.

Se determinó que la adición de MWCNT funcionalizados con PVP puede inducir la formación de solo fase β en polímero PVDF.

5.5 E4: MEZCLA PVDF/MWCNT:PMMA, MWCNT FUNCIONALIZADOS CON PMMA

En el E4 donde se funcionalizaron los MWCNT con PMMA, la absorbancia aumenta conforme aumenta el contenido de nanotubos funcionalizados, al igual que con los nanotubos no funcionalizados. Así mismo, se observó que, a mayor concentración de CNT, la absorbancia a 266 nm aumenta, y la curva de absorción que inicia en los 320 nm es más notoria.

Mediante FTIR se corroboró la funcionalización de los NTC con PMMA, por la presencia de las bandas de absorción de ambos componentes. Así mismo se determinó la interacción entre ambos componentes por el desplazamiento de bandas. Se determinó que la funcionalización de los NTC con PMMA incrementó la fase β en PVDF dentro de los compositos. Se concluye que PMMA y MWCNT pueden inducir la fase β en PVDF.

El funcionalizado con PMMA de los NTC se corroboró por FESEM, los NTC mostraron un incremento en el diámetro externo. Así mismo, se determinó que el funcionalizado de los NTC con PMMA mejoró su dispersión en el PVDF, también se obtuvo una morfología más homogénea.

Se determinó que la adición de MWCNT funcionalizados con PMMA puede incrementar la formación de fase β en polímero PVDF, lo que sería de beneficio para la cosecha de energía.

5.6 RECOMENDACIONES

Para trabajo futuro, la primer recomendación es llevar a cabo estudios de laboratorio para comprobar que los CNT mejoran el rendimiento de la generación eléctrica de los materiales utilizados. La segunda es comparar con las muestras sin CNT/CNT-f y cuantificar la mejora que se obtuvo; cuantificar el efecto de los CNT. La tercera es incluir la velocidad de excitación como una variable en los experimentos, tanto para las mezclas con PVDF como para sus equivalentes mejoradas con CNT.

REFERENCIAS

- [1] H. Namazi, "Polymers in our daily life," *Biolmpacts*, vol. 7, no. 2, pp. 73–74, 2017, doi: 10.15171/bi.2017.09.
- [2] A. Macdonald, "Fantastic plastic," *Phys. Educ.*, vol. 40, no. 5, pp. 440–444, 2005, doi: 10.1088/0031-9120/40/5/003.
- [3] D. M. Esterly, "Manufacturing of Poly(vinylidene fluoride) and Evaluation of its Mechanical Properties," Virginia, 2002.
- [4] J. G. Drobny, *Technology of Fluoropolymers*, vol. 53, no. 9. CRC Press, 2008.
- [5] M. Specialties, "Piezo Film Sensors Technical Manual," 2006. [Online]. Available: www.msiusa.com.
- [6] P. S. Dineva, D. Gross, R. Müller, and T. Rangelov, "Piezoelectric Materials," in *Dynamic Fracture of Piezoelectric Materials*, Springer, 2014, pp. 7–32.
- [7] J. A. Brydson, *Plastics Materials*. Elsevier Science, 1999.
- [8] A. M. Elhalwagy, M. Y. M. Ghoneem, and M. Elhadidi, "Feasibility Study for Using Piezoelectric Energy Harvesting Floor in Buildings' Interior Spaces," *Energy Procedia*, vol. 115, pp. 114–126, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.05.012.
- [9] Z. Luo and Y. Wang, "Design and simulation of wind power generation device by PVDF piezoelectric thin film," in *2016 Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications (SPAWDA)*, Oct. 2016, pp. 423–427, doi: 10.1109/SPAWDA.2016.7830039.
- [10] S. Agarwal and A. Sharma, "'PiezoPort' Energy harvesting on airport runway using piezoelectric devices," in *2014 IEEE Innovations in Technology Conference*, May 2014, pp. 1–6, doi: 10.1109/InnoTek.2014.6877365.
- [11] R. Nishikawa and N. Satoh, "Frequency characteristics of the piezoelectric device for the floor-vibration generation," *19th Int. Conf. Electr. Mach. Syst. ICEMS 2016*, 2017.
- [12] J. Singh, S. Rani, Rohini, and A. Parida, "Generation of piezoelectricity from the

- human body,” in *2014 Annual International Conference on Emerging Research Areas: Magnetics, Machines and Drives (AICERA/iCMMD)*, Jul. 2014, pp. 1–5, doi: 10.1109/AICERA.2014.6908277.
- [13] A. Patil, M. Jadhav, S. Joshi, E. Britto, and A. Vasaikar, “Energy harvesting using piezoelectricity,” in *2015 International Conference on Energy Systems and Applications*, Oct. 2015, no. Icesa, pp. 517–521, doi: 10.1109/ICESA.2015.7503403.
- [14] V. Jamadar, P. Pingle, and S. Kanase, “Possibility of harvesting Vibration energy from power producing devices: A review,” in *2016 International Conference on Automatic Control and Dynamic Optimization Techniques (ICACDOT)*, Sep. 2016, pp. 496–503, doi: 10.1109/ICACDOT.2016.7877635.
- [15] P. Songsukthawan and C. Jettanasen, “Generation and storage of electrical energy from piezoelectric materials,” in *2017 IEEE 3rd International Future Energy Electronics Conference and ECCE Asia (IFEEC 2017 - ECCE Asia)*, Jun. 2017, pp. 2256–2259, doi: 10.1109/IFEEC.2017.7992403.
- [16] C. R. Bowen and M. H. Arafa, “Energy harvesting technologies for tire pressure monitoring systems,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 7, pp. 1–17, 2015, doi: 10.1002/aenm.201401787.
- [17] X. Hu, H. Wang, and X. Tang, “Cyber-Physical Control for Energy-Saving Vehicle Following With Connectivity,” *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 64, no. 11, pp. 8578–8587, Nov. 2017, doi: 10.1109/TIE.2017.2703673.
- [18] A. Kubba and K. Jiang, “A Comprehensive Study on Technologies of Tyre Monitoring Systems and Possible Energy Solutions,” *Sensors*, vol. 14, no. 6, pp. 10306–10345, Jun. 2014, doi: 10.3390/s140610306.
- [19] J. Lee and B. Choi, “Development of a piezoelectric energy harvesting system for implementing wireless sensors on the tires,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 78, pp. 32–38, 2014, doi: 10.1016/j.enconman.2013.09.054.
- [20] D. Maurya *et al.*, “Energy harvesting and strain sensing in smart tire for next generation autonomous vehicles,” *Appl. Energy*, vol. 232, no. October, pp. 312–322,

2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.09.183.

- [21] K. B. Singh, V. Bedekar, S. Taheri, and S. Priya, "Piezoelectric vibration energy harvesting system with an adaptive frequency tuning mechanism for intelligent tires," *Mechatronics*, vol. 22, no. 7, pp. 970–988, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.mechatronics.2012.06.006.
- [22] A. T. Eshghi, S. Lee, M. K. Sadoughi, C. Hu, Y.-C. Kim, and J.-H. Seo, "Design optimization under uncertainty and speed variability for a piezoelectric energy harvester powering a tire pressure monitoring sensor," *Smart Mater. Struct.*, vol. 26, no. 10, p. 105037, Oct. 2017, doi: 10.1088/1361-665X/aa8886.
- [23] X. Wu, M. Parmar, and D.-W. Lee, "A Seesaw-Structured Energy Harvester With Superwide Bandwidth for TPMS Application," *IEEE/ASME Trans. Mechatronics*, vol. 19, no. 5, pp. 1514–1522, Oct. 2014, doi: 10.1109/TMECH.2013.2286637.
- [24] S. Roundy and J. Tola, "Energy harvester for rotating environments using offset pendulum and nonlinear dynamics," *Smart Mater. Struct.*, vol. 23, no. 10, p. 105004, Oct. 2014, doi: 10.1088/0964-1726/23/10/105004.
- [25] W. Yu-Jen, C. Tsung-Yi, and Y. Jui-Hsin, "Design and kinetic analysis of piezoelectric energy harvesters with self-adjusting resonant frequency," *Smart Mater. Struct.*, vol. 26, no. 9, p. 095037, Sep. 2017, doi: 10.1088/1361-665X/aa7ad6.
- [26] S. Tornincasa, M. Repetto, E. Bonisoli, and F. Di Monaco, "Energy harvester for vehicle tires: Nonlinear dynamics and experimental outcomes," *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, vol. 23, no. 1, pp. 3–13, Jan. 2012, doi: 10.1177/1045389X11430739.
- [27] Y.-J. Wang, C.-D. Chen, and C.-K. Sung, "Design of a frequency-adjusting device for harvesting energy from a rotating wheel," *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 159, no. 2, pp. 196–203, May 2010, doi: 10.1016/j.sna.2009.12.007.
- [28] Y.-J. Wang, C.-D. Chen, and C.-K. Sung, "System Design of a Weighted-Pendulum-Type Electromagnetic Generator for Harvesting Energy From a Rotating Wheel," *IEEE/ASME Trans. Mechatronics*, vol. 18, no. 2, pp. 754–763, Apr. 2013, doi: 10.1109/TMECH.2012.2183640.

- [29] T. Guo *et al.*, "Compressible hexagonal-structured triboelectric nanogenerators for harvesting tire rotation energy," *Extrem. Mech. Lett.*, vol. 18, pp. 1–8, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.eml.2017.10.002.
- [30] X. Rui *et al.*, "Design and Experimental Investigation of a Self-Tuning Piezoelectric Energy Harvesting System for Intelligent Vehicle Wheels," *IEEE Trans. Veh. Technol.*, vol. 69, no. 2, pp. 1440–1451, Feb. 2020, doi: 10.1109/TVT.2019.2959616.
- [31] E. Pike, "Oportunidades de uso eficiente de los neumáticos," 2011. [Online]. Available: https://theicct.org/sites/default/files/WP_Tire_Efficiency_Spanish.pdf.
- [32] L. S. B. A. & Wolfman, *Applications of Electroactive Polymers*, vol. 53, no. 9. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993.
- [33] F. M. Gray, *Polymer Electrolytes*. Great Britain: Royal Society of Chemistry, 1997.
- [34] J. R. Leppe-Nerey, M. E. Nicho, F. Z. Sierra, A. B. Vargas, and R. C. B. Vargas, "Synthesis and Characterization of PVDF/PMMA Composites," 2016.
- [35] Z. Yang, S. Zhou, J. Zu, and D. Inman, "High-Performance Piezoelectric Energy Harvesters and Their Applications," *Joule*, vol. 2, no. 4, pp. 642–697, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.joule.2018.03.011.
- [36] S. Mohamadi, "Preparation and Characterization of PVDF/PMMA/Graphene Polymer Blend Nanocomposites by Using ATR-FTIR Technique," *Infrared Spectrosc. - Mater. Sci. Eng. Technol.*, vol. 1, 2012, doi: 10.5772/36497.
- [37] J. Y. Song, Y. Y. Wang, and C. C. Wan, "Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 77, no. 2, pp. 183–197, Feb. 1999, doi: 10.1016/S0378-7753(98)00193-1.
- [38] C. A. Varela and F. Z. Sierra, "Cyclic strain rate in tyres as power source to augment automobile autonomy," *Int. J. Veh. Des.*, vol. 65, no. 2–3, pp. 270–285, 2014, doi: 10.1504/IJVD.2014.060806.
- [39] I. S. Elashmawi and N. A. Hakeem, "Effect of PMMA addition on characterization and morphology of PVDF," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 48, no. 5, pp. 895–901, May 2008, doi:

10.1002/pen.21032.

- [40] J. R. Leppe-Nerey, "Desarrollo de un composito polimérico a base de PMMA y PVDF como material piezoeléctrico para generación eléctrica en neumáticos," Universidad Autónoma del Estado de Morelos, 2016.
- [41] M. V. Rodríguez, F. J. Jiménez Martínez, and J. De Frutos, "Banco de ensayos para materiales piezoeléctricos en aplicaciones viales," *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, vol. 50, no. 2, pp. 65–72, 2011, doi: 10.3989/cyv.092011.
- [42] S. Huang *et al.*, "Electrospinning of Polyvinylidene Difluoride with Carbon Nanotubes: Synergistic Effects of Extensional Force and Interfacial Interaction on Crystalline Structures," *Langmuir*, vol. 24, no. 23, pp. 13621–13626, Dec. 2008, doi: 10.1021/la8024183.
- [43] X. Huang, P. Jiang, C. Kim, F. Liu, and Y. Yin, "Influence of aspect ratio of carbon nanotubes on crystalline phases and dielectric properties of poly(vinylidene fluoride)," *Eur. Polym. J.*, vol. 45, no. 2, pp. 377–386, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2008.11.018.
- [44] S. Yu, W. Zheng, W. Yu, Y. Zhang, Q. Jiang, and Z. Zhao, "Formation mechanism of β -phase in PVDF/CNT composite prepared by the sonication method," *Macromolecules*, vol. 42, no. 22, pp. 8870–8874, 2009, doi: 10.1021/ma901765j.
- [45] M. Wang, J.-H. H. Shi, K. P. Pramoda, and S. H. Goh, "Microstructure, crystallization and dynamic mechanical behaviour of poly(vinylidene fluoride) composites containing poly(methyl methacrylate)-grafted multiwalled carbon nanotubes," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 23, p. 235701, Jun. 2007, doi: 10.1088/0957-4484/18/23/235701.
- [46] Z. H. Liu, C. T. Pan, L. W. Lin, and H. W. Lai, "Piezoelectric properties of PVDF/MWCNT nanofiber using near-field electrospinning," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 193, pp. 13–24, 2013, doi: 10.1016/j.sna.2013.01.007.
- [47] W. Huang, K. Edenzon, L. Fernandez, S. Razmpour, J. Woodburn, and P. Cebe, "Nanocomposites of poly(vinylidene fluoride) with multiwalled carbon nanotubes," *J.*

- Appl. Polym. Sci.*, vol. 115, no. 6, pp. 3238–3248, Mar. 2010, doi: 10.1002/app.31393.
- [48] R. Simoes *et al.*, “Low percolation transitions in carbon nanotube networks dispersed in a polymer matrix: dielectric properties, simulations and experiments,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 3, p. 035703, Jan. 2009, doi: 10.1088/0957-4484/20/3/035703.
- [49] C.-M. Chang and Y.-L. Liu, “Electrical Conductivity Enhancement of Polymer/Multiwalled Carbon Nanotube (MWCNT) Composites by Thermally-Induced Defunctionalization of MWCNTs,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 7, pp. 2204–2208, Jul. 2011, doi: 10.1021/am200558f.
- [50] C. Chanmal, M. Deo, A. Rana, J. Jog, and S. Ogale, “Strong electric field modulation of transport in PVDF/MWCNT nanocomposite near the percolation threshold,” *Solid State Commun.*, vol. 151, no. 21, pp. 1612–1615, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.ssc.2011.07.018.
- [51] SEMARNAT, “Informe del Medio Ambiente,” *Sistema Nacional de Información Ambiental y de Recursos Naturales*, 2020.
<https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe18/tema/cap5.html> (accessed Nov. 30, 2020).
- [52] SEGOB, “ACUERDO por el que la Secretaría de Energía aprueba y publica la actualización de la primera Estrategia de Transición para Promover el Uso de Tecnologías y Combustibles más Limpios, en términos de la Ley de Transición Energética,” *DOF*, 2016.
https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5463923&fecha=02/12/2016 (accessed Nov. 30, 2020).
- [53] Futuretimeline.net, “Futuristic tires could boost electric vehicles,” *futuretimeline.net*, 2015. <https://www.futuretimeline.net/blog/2015/03/8.htm>.
- [54] Y. J. Wang, T. Y. Chuang, and C. Lee, “Resonant frequency self-tunable piezoelectric cantilevers for energy harvesting and disturbing torque absorbing,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 285, pp. 25–34, 2019, doi: 10.1016/j.sna.2018.10.043.

- [55] P. Kaustubh and N. Vaish, "Highly efficient PVDF film energy harvester for self charging vehicle system," *Proc. 9th Conf. Ind. Commer. Use Energy, ICUE 2012*, pp. 179–183, 2012.
- [56] Y. H. Shin *et al.*, "Piezoelectric polymer-based roadway energy harvesting via displacement amplification module," *Appl. Energy*, vol. 216, no. November 2017, pp. 741–750, 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.02.074.
- [57] X. Xie and Q. Wang, "A mathematical model for piezoelectric ring energy harvesting technology from vehicle tires," *Int. J. Eng. Sci.*, vol. 94, pp. 113–127, 2015, doi: 10.1016/j.ijengsci.2015.05.004.
- [58] J. R. Leppe-Nerey, F. Z. Sierra, M. E. Nicho, and M. A. Basurto-Pensado, "Power characteristics of a 70/30 wt.% PVDF/PMMA film in roadway electricity generation," *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 317, p. 112461, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.sna.2020.112461.
- [59] M. Loos, "Composites," in *Carbon Nanotube Reinforced Composites*, Elsevier, 2015, pp. 37–72.
- [60] A. J. Lovinger, "Ferroelectric Polymers," *Science (80-.)*, vol. 220, no. 4602, pp. 1115–1121, 1983, [Online]. Available: <http://www.sciencemag.org/content/220/4602/1115.short>.
- [61] K. Kruusamäe, A. Punning, A. Aabloo, and K. Asaka, "Self-sensing ionic polymer actuators: A review," *Actuators*, vol. 4, no. 1, pp. 17–38, 2015, doi: 10.3390/act4010017.
- [62] S. Abdalla, A. Obaid, and F. M. Al-Marzouki, "Preparation and characterization of poly(vinylidene fluoride): A high dielectric performance nano-composite for electrical storage," *Results Phys.*, vol. 6, pp. 617–626, 2016, doi: 10.1016/j.rinp.2016.09.003.
- [63] F. Ai *et al.*, "Surface characteristics and blood compatibility of PVDF/PMMA membranes," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 12, pp. 5030–5040, Jun. 2012, doi: 10.1007/s10853-012-6379-1.

- [64] D. M. Esterly and B. J. Love, "Phase transformation to β -poly(vinylidene fluoride) by milling," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 42, no. 1, pp. 91–97, 2004, doi: 10.1002/polb.10613.
- [65] M. Benz, W. B. Euler, and O. J. Gregory, "The role of solution phase water on the deposition of thin films of poly(vinylidene fluoride)," *Macromolecules*, vol. 35, no. 7, pp. 2682–2688, 2002, doi: 10.1021/ma011744f.
- [66] T. Danno, H. Matsumoto, M. Nasir, M. Minagawa, H. Horibe, and A. Tanioka, "PVDF/PMMA Composite Nanofiber Fabricated by Electrospray Deposition: Crystallization of PVDF Induced by Solvent Extraction of PMMA Component," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 112, pp. 1868–1872, 2009, doi: 10.1002/app.29644.
- [67] B. E. El Mohajir and N. Heymans, "Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing or thermal treatment. 2. Evolution of mechanical behaviour," *Polymer (Guildf)*, vol. 42, no. 16, pp. 7017–7023, 2001, doi: 10.1016/S0032-3861(01)00184-7.
- [68] L. Priya and J. P. Jog, "Poly(vinylidene fluoride)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: Crystallization and dynamic mechanical behavior studies," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 40, no. 15, pp. 1682–1689, 2002, doi: 10.1002/polb.10223.
- [69] C. Marega and A. Marigo, "Influence of annealing and chain defects on the melting behaviour of poly(vinylidene fluoride)," *Eur. Polym. J.*, vol. 39, no. 8, pp. 1713–1720, 2003, doi: 10.1016/S0014-3057(03)00062-4.
- [70] S. S. Guo, C. L. Sun, T. S. Wu, X. Z. Zhao, and H. L. W. Chan, "Thermal study on structural changes and phase transition in high-energy electron-irradiated blends of P(VDF-TrFE) copolymers," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 4, pp. 1184–1189, 2007, doi: 10.1007/s10853-006-1439-z.
- [71] M. L. Yeow, Y. T. Liu, and K. Li, "Isothermal Phase Diagrams and Phase-Inversion Behavior of Poly(vinylidene fluoride)/Solvents/Additives/Water Systems," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 90, no. 8, pp. 2150–2155, 2003, doi: 10.1002/app.12846.

- [72] T. Boccaccio, A. Bottino, G. Capannelli, and P. Piaggio, "Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy," *J. Memb. Sci.*, vol. 210, no. 2, pp. 315–329, Dec. 2002, doi: 10.1016/S0376-7388(02)00407-6.
- [73] M. T. Darestani, H. G. L. Coster, T. C. Chilcott, S. Fleming, V. Nagarajan, and H. An, "Piezoelectric membranes for separation processes: Fabrication and piezoelectric properties," *J. Memb. Sci.*, vol. 434, pp. 184–192, May 2013, doi: 10.1016/j.memsci.2013.01.035.
- [74] M. Zhang, A.-Q. Zhang, B.-K. Zhu, C.-H. Du, and Y.-Y. Xu, "Polymorphism in porous poly(vinylidene fluoride) membranes formed via immersion precipitation process," *J. Memb. Sci.*, vol. 319, no. 1–2, pp. 169–175, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.memsci.2008.03.029.
- [75] R. Song, D. Yang, and L. He, "Effect of surface modification of nanosilica on crystallization, thermal and mechanical properties of poly(vinylidene fluoride)," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 20, pp. 8408–8417, Aug. 2007, doi: 10.1007/s10853-007-1787-3.
- [76] B. Dutta, E. Kar, N. Bose, and S. Mukherjee, "Significant enhancement of the electroactive β -phase of PVDF by incorporating hydrothermally synthesized copper oxide nanoparticles," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 127, pp. 105422–105434, 2015, doi: 10.1039/C5RA21903E.
- [77] J. B. Lando, H. G. Olf, and A. Peterlin, "Nuclear magnetic resonance and x-ray determination of the structure of poly(vinylidene fluoride)," *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.*, vol. 4, no. 4, pp. 941–951, Apr. 1966, doi: 10.1002/pol.1966.150040420.
- [78] L. Ruan, X. Yao, Y. Chang, L. Zhou, G. Qin, and X. Zhang, "Properties and Applications of the β Phase Poly(vinylidene fluoride)," *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 3, p. 228, Feb. 2018, doi: 10.3390/polym10030228.
- [79] D. Fischer, P. Pötschke, H. Brünig, and A. Janke, "Investigation of the Orientation in Composite Fibers of Polycarbonate with Multiwalled Carbon Nanotubes by Raman

- Microscopy," *Macromol. Symp.*, vol. 230, no. 1, pp. 167–172, Dec. 2005, doi: 10.1002/masy.200551156.
- [80] Z. Guo, E. Nilsson, M. Rigdahl, and B. Hagström, "Melt spinning of PVDF fibers with enhanced β phase structure," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 130, no. 4, pp. 2603–2609, Nov. 2013, doi: 10.1002/app.39484.
- [81] M. A. Velasco-Soto *et al.*, "Carbon Polymer Nanocomposites," in *Nanocolloids*, Elsevier, 2016, pp. 265–297.
- [82] W. F. Smith and J. Hashemi, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, 4th ed. Mc Graw Hill, 1993.
- [83] H. M. Zidan and M. Abu-Elnader, "Structural and optical properties of pure PMMA and metal chloride-doped PMMA films," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 355, no. 1–4, pp. 308–317, 2005, doi: 10.1016/j.physb.2004.11.023.
- [84] R. Haggemueller, H. H. Gommans, A. G. Rinzler, J. E. Fischer, and K. I. Winey, "Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 330, no. 3–4, pp. 219–225, Nov. 2000, doi: 10.1016/S0009-2614(00)01013-7.
- [85] P. Tavlarakis, J. J. Urban, and N. Snow, "Determination of total polyvinylpyrrolidone (PVP) in ophthalmic solutions by size exclusion chromatography with ultraviolet-visible detection," *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 49, no. 6, pp. 457–462, 2011, doi: 10.1093/chrscl/49.6.457.
- [86] H. D. Vallejo, "El mundo de la electrónica."
<https://fafimego.files.wordpress.com/2018/07/el-mundo-de-la-electronica-24-capitulos-completos-by-enigmaelectronica.pdf>.
- [87] W. K. Schomburg, "Piezoelectric Effect," pp. 175–199, 2015, doi: 10.1007/978-3-662-47023-7_13.
- [88] A. Kokkinopoulos, G. Vokas, and P. Papageorgas, "Energy Harvesting Implementing Embedded Piezoelectric Generators – The Potential for the Attiki Odos Traffic Grid,"

Energy Procedia, vol. 50, pp. 1070–1085, 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.06.126.

- [89] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach*, 5th ed. Wiley, 2016.
- [90] A. Mayeen and N. Kalarikkal, “Development of ceramic-controlled piezoelectric devices for biomedical applications,” *Fundam. Biomater. Ceram.*, no. 2, pp. 47–62, 2018, doi: 10.1016/B978-0-08-102203-0.00002-0.
- [91] Universidad de Barcelona, “Caracterización de materiales piezoeléctricos,” *Laboratorio de Física de Materiales Dieléctricos y Ópticos*.
http://www.ub.edu/gilafa/web_dielec/005/005.html (accessed Nov. 30, 2020).
- [92] C. H. Nguyen, U. Hanke, and E. Halvorsen, “Actuation of Piezoelectric Layered Beams With d31 and d33 Coupling,” *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 65, no. 5, pp. 815–827, May 2018, doi: 10.1109/TUFFC.2018.2808239.
- [93] K. Jenkins, V. Nguyen, R. Zhu, and R. Yang, “Piezotronic Effect: An Emerging Mechanism for Sensing Applications,” *Sensors*, vol. 15, no. 9, pp. 22914–22940, Sep. 2015, doi: 10.3390/s150922914.
- [94] T. Hehn and Y. Manoli, *CMOS Circuits for Piezoelectric Energy Harvesters*, vol. 38. Dordrecht: Springer Netherlands, 2015.
- [95] N. S. Hudak and G. G. Amatucci, “Small-scale energy harvesting through thermoelectric, vibration, and radiofrequency power conversion,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 10, p. 101301, May 2008, doi: 10.1063/1.2918987.
- [96] C. Wei and X. Jing, “A comprehensive review on vibration energy harvesting: Modelling and realization,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 74, no. December 2016, pp. 1–18, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.01.073.
- [97] F. Lu, H. P. Lee, and S. P. Lim, “Modeling and analysis of micro piezoelectric power generators for micro-electromechanical-systems applications,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 13, no. 1, pp. 57–63, Feb. 2004, doi: 10.1088/0964-1726/13/1/007.
- [98] X. Xu, D. Cao, H. Yang, and M. He, “Application of piezoelectric transducer in energy

- harvesting in pavement," *Int. J. Pavement Res. Technol.*, vol. 11, no. 4, pp. 388–395, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.ijprt.2017.09.011.
- [99] A. Hande, T. Polk, W. Walker, and D. Bhatia, "Indoor solar energy harvesting for sensor network router nodes," *Microprocess. Microsyst.*, vol. 31, no. 6, pp. 420–432, Sep. 2007, doi: 10.1016/j.micpro.2007.02.006.
- [100] S. Khalid, I. Raouf, A. Khan, N. Kim, and H. S. Kim, "A Review of Human-Powered Energy Harvesting for Smart Electronics: Recent Progress and Challenges," *Int. J. Precis. Eng. Manuf. Technol.*, vol. 6, no. 4, pp. 821–851, Aug. 2019, doi: 10.1007/s40684-019-00144-y.
- [101] TICtransductoresTOJO, "Galgas extensiométricas," *Wordpress*.
<https://tictransductoresdojo.wordpress.com/transductores/transductores-de-presion/electromecanicos/galgas-extensiometricas/> (accessed Nov. 30, 2020).
- [102] A. D. B. L. Ferreira, P. R. O. Nóvoa, and A. T. Marques, "Multifunctional Material Systems: A state-of-the-art review," *Compos. Struct.*, vol. 151, pp. 3–35, 2016, doi: 10.1016/j.compstruct.2016.01.028.
- [103] H. Kawai, "The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride)," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 8, no. 7, pp. 975–976, 1969, doi: 10.1143/jjap.8.975.
- [104] B. Ameduri, "From vinylidene fluoride (VDF) to the applications of VDF-Containing polymers and copolymers: Recent developments and future trends," *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 12, pp. 6632–6686, 2009, doi: 10.1021/cr800187m.
- [105] Y. Ahn *et al.*, "Enhanced piezoelectric properties of electrospun poly(vinylidene fluoride)/multiwalled carbon nanotube composites due to high β -phase formation in poly(vinylidene fluoride)," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 22, pp. 11791–11799, 2013, doi: 10.1021/jp4011026.
- [106] L. He, G. Xia, J. Sun, Q. Zhao, R. Song, and Z. Ma, "Unzipped multiwalled carbon nanotubes-incorporated poly(vinylidene fluoride) nanocomposites with enhanced interface and piezoelectric β phase," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 393, no. 1, pp. 97–103, 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2012.10.060.

- [107] I. H. Kim, D. H. Baik, and Y. G. Jeong, "Structures, electrical, and dielectric properties of PVDF-based nanocomposite films reinforced with neat multi-walled carbon nanotube," *Macromol. Res.*, vol. 20, no. 9, pp. 920–927, 2012, doi: 10.1007/s13233-012-0064-8.
- [108] M. Benz and W. B. Euler, "Determination of the crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) under different preparation conditions using differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 89, no. 4, pp. 1093–1100, Jul. 2003, doi: 10.1002/app.12267.
- [109] K. Takashima, S. Horie, T. Mukai, K. Ishida, and K. Matsushige, "Piezoelectric properties of vinylidene fluoride oligomer for use in medical tactile sensor applications," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 144, no. 1, pp. 90–96, 2008, doi: 10.1016/j.sna.2008.01.015.
- [110] A. Mandal and A. K. Nandi, "Ionic liquid integrated multiwalled carbon nanotube in a poly(vinylidene fluoride) matrix: Formation of a piezoelectric β -polymorph with significant reinforcement and conductivity improvement," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 3, pp. 747–760, 2013, doi: 10.1021/am302275b.
- [111] N. Levi, R. Czerw, S. Xing, P. Iyer, and D. L. Carroll, "Properties of polyvinylidene difluoride-carbon nanotube blends," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 7, pp. 1267–1271, 2004, doi: 10.1021/nl0494203.
- [112] A. Salimi and A. A. Yousefi, "FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films," *Polym. Test.*, vol. 22, no. 6, pp. 699–704, 2003, doi: 10.1016/S0142-9418(03)00003-5.
- [113] A. A. Yousefi, "The Effect of SWCNT and MWCNT on Properties and Crystalline Structure of Polyvinylidene Fluoride," *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 2, pp. 113–125, 2012, [Online]. Available: <http://jips.ippi.ac.ir>.
- [114] H. Pan, B. Na, R. Lv, C. Li, J. Zhu, and Z. Yu, "Polar phase formation in poly(vinylidene fluoride) induced by melt annealing," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 50, no. 20, pp. 1433–1437, 2012, doi: 10.1002/polb.23146.

- [115] A. Erturk and D. J. Inman, *Piezoelectric Energy Harvesting*. 2011.
- [116] J. Park, S. Lee, and B. M. Kwak, "Design optimization of piezoelectric energy harvester subject to tip excitation," *J. Mech. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 1, pp. 137–143, Jan. 2012, doi: 10.1007/s12206-011-0910-1.
- [117] J. Paulo and P. D. Gaspar, "Review and future trend of energy harvesting methods for portable medical devices," *WCE 2010 - World Congr. Eng. 2010*, vol. 2, pp. 909–914, 2010.
- [118] L. Mateu and F. Moll, "Review of Energy Harvesting Techniques and Applications for Microelectronics," in *Proceedings of the SPIE Microtechnologies for the New Millennium*, Jun. 2005, pp. 359–373, doi: 10.1117/12.613046.
- [119] T. Ramanathan, H. Liu, and L. C. Brinson, "Functionalized SWNT/polymer nanocomposites for dramatic property improvement," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 43, no. 17, pp. 2269–2279, Sep. 2005, doi: 10.1002/polb.20510.
- [120] P. H. de Jong, "Power harvesting using piezoelectric materials: applications in helicopter rotors," University of Twente, Enschede, The Netherlands, 2013.
- [121] J. Castro Díaz and M. L. Díaz Arias, "La contaminación por pilas y baterías en México," *inecc.gob.mx*. <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones2/libros/438/cap5.html> (accessed Jul. 08, 2020).
- [122] Deloitte, "Impacto económico de las energías renovables en el sistema productivo español. Estudio Técnico PER 2011-2020," Madrid, 2011.
- [123] IRENA, "The Socio-economic Benefits of Solar and Wind Energy," 2014. [Online]. Available: <https://www.irena.org/publications/2014/May/The-Socio-economic-Benefits-of-Solar-and-Wind-Energy>.
- [124] A. Dolezal, A. M. Majano, A. Ochs, and R. Palencia, "The Way Forward for Renewable Energy in Central America: Status assessment, best practices, gap analysis," 2013.
- [125] J. S. Humphrey and R. Amin-Sanayei, "Vinylidene Fluoride Polymers," *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, vol. 4, 2003, doi: 10.1002/0471440264.pst392.

- [126] “Compliant electrode and composite materials for piezoelectric wind and mechanical energy conversions,” *National Aeronautics and Space Administration*. <https://technology.nasa.gov/patent/TOP2-231> (accessed Jan. 03, 2021).
- [127] “Dispersion of Carbon Nanotubes in Polymers,” *National Aeronautics and Space Administration*. <https://technology.nasa.gov/patent/LAR-TOPS-5> (accessed Jan. 03, 2021).
- [128] S. Kahng, “Multifunctional Carbon Nanotube Yarn Sensors,” *National Aeronautics and Space Administration*. https://amdsb.larc.nasa.gov/research/nano_technology/yarn_sensors.htm (accessed Jan. 03, 2021).
- [129] “Conductive Polymer/Carbon Nanotube Structural Materials and Methods for Making Same,” *National Aeronautics and Space Administration*. <https://technology.nasa.gov/patent/LAR-TOPS-292> (accessed Jan. 03, 2021).
- [130] M. Loos, “Allotropes of Carbon and Carbon Nanotubes,” in *Carbon Nanotube Reinforced Composites*, Elsevier, 2015, pp. 73–101.
- [131] T. Hayat, Z. Hussain, B. Ahmed, and A. Alsaedi, “Base fluids with CNTs as nanoparticles through non-Darcy porous medium in convectively heated flow: A comparative study,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 28, no. 8, pp. 1855–1865, 2017, doi: 10.1016/j.appt.2017.04.003.
- [132] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, Nov. 1991, doi: 10.1038/354056a0.
- [133] M. Terrones, “Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 33, no. 1, pp. 419–501, Aug. 2003, doi: 10.1146/annurev.matsci.33.012802.100255.
- [134] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and A. Jorio, “Unusual Properties and Structure of Carbon Nanotubes,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 34, no. 1, pp. 247–278, Aug. 2004, doi: 10.1146/annurev.matsci.34.040203.114607.

- [135] R. E. Gorga and R. E. Cohen, "Toughness enhancements in poly(methyl methacrylate) by addition of oriented multiwall carbon nanotubes," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 42, no. 14, pp. 2690–2702, Jul. 2004, doi: 10.1002/polb.20126.
- [136] W.-J. Lee, S.-E. Lee, and C.-G. Kim, "The mechanical properties of MWNT/PMMA nanocomposites fabricated by modified injection molding," *Compos. Struct.*, vol. 76, no. 4, pp. 406–410, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.compstruct.2005.11.008.
- [137] H. Zeng *et al.*, "In situ polymerization approach to multiwalled carbon nanotubes-reinforced nylon 1010 composites: Mechanical properties and crystallization behavior," *Polymer (Guildf.)*, vol. 47, no. 1, pp. 113–122, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.polymer.2005.11.009.
- [138] T. D. Fornes, J. W. Baur, Y. Sabba, and E. L. Thomas, "Morphology and properties of melt-spun polycarbonate fibers containing single- and multi-wall carbon nanotubes," *Polymer (Guildf.)*, vol. 47, no. 5, pp. 1704–1714, Feb. 2006, doi: 10.1016/j.polymer.2006.01.003.
- [139] B. Zhang, R. W. Fu, M. Q. Zhang, X. M. Dong, P. L. Lan, and J. S. Qiu, "Preparation and characterization of gas-sensitive composites from multi-walled carbon nanotubes/polystyrene," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 109, no. 2, pp. 323–328, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.snb.2004.12.066.
- [140] K. P. De Jong and J. W. Geus, "Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications," *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 42, no. 4, pp. 481–510, 2000, doi: 10.1081/CR-100101954.
- [141] R. Gadiou, S.-E. Saadallah, T. Piquero, P. David, J. Parmentier, and C. Vix-Guterl, "The influence of textural properties on the adsorption of hydrogen on ordered nanostructured carbons," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 79, no. 1–3, pp. 121–128, Apr. 2005, doi: 10.1016/j.micromeso.2004.10.034.
- [142] K. H. Tan, B. F. Leo, M. N. Ng, R. Ahmad, and R. J. Mohd, "Optical studies on multiwalled carbon nanotubes via modified Wolff-Kishner reduction process," *Adv. Mater. Res.*, vol. 194–196, pp. 618–624, 2011, doi:

10.4028/www.scientific.net/AMR.194-196.618.

- [143] O. Breuer and U. Sundararaj, "Big returns from small fibers: A review of polymer/carbon nanotube composites," *Polym. Compos.*, vol. 25, no. 6, pp. 630–645, Dec. 2004, doi: 10.1002/pc.20058.
- [144] E. T. Thostenson, Z. Ren, and T. W. Chou, "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, no. 13, pp. 1899–1912, 2001, doi: 10.1016/S0266-3538(01)00094-X.
- [145] M. Sennett, E. Welsh, J. B. Wright, W. Z. Li, J. G. Wen, and Z. F. Ren, "Dispersion and Alignment of Carbon Nanotubes in Polycarbonate," *MRS Proc.*, vol. 706, no. 1, p. Z3.31.1, Mar. 2001, doi: 10.1557/PROC-706-Z3.31.1.
- [146] V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, S. Arepalli, P. Nikolaev, and B. S. Files, "Raman scattering test of single-wall carbon nanotube composites," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 21, pp. 3193–3195, May 2001, doi: 10.1063/1.1373405.
- [147] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, Eds., *Carbon Nanomaterials: Synthesis, Structure, Properties and Applications*. 2016.
- [148] Z. Kónya *et al.*, "Large scale production of short functionalized carbon nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 360, no. 5–6, pp. 429–435, Jul. 2002, doi: 10.1016/S0009-2614(02)00900-4.
- [149] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho, and R. Saito, "Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes," *Carbon N. Y.*, vol. 40, no. 12, pp. 2043–2061, 2002, doi: 10.1016/S0008-6223(02)00066-0.
- [150] E. B. Barros *et al.*, "Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes," *Phys. Rep.*, vol. 431, no. 6, pp. 261–302, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.physrep.2006.05.007.
- [151] Q. Zhang, D. R. Lippits, and S. Rastogi, "Dispersion and Rheological Aspects of SWNTs in Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene," *Macromolecules*, vol. 39, no. 2, pp. 658–666, Jan. 2006, doi: 10.1021/ma051031n.

- [152] A. G. de Souza Filho and S. B. Fagan, "Funcionalização de nanotubos de Carbono," *Quim. Nova*, vol. 30, no. 7, pp. 1695–1703, 2007, doi: 10.1590/S0100-40422007000700037.
- [153] T. Saito, K. Matsushige, and K. Tanaka, "Chemical treatment and modification of multi-walled carbon nanotubes," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 323, no. 1–4, pp. 280–283, Oct. 2002, doi: 10.1016/S0921-4526(02)00999-7.
- [154] M. Moniruzzaman and K. I. Winey, "Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes," *Macromolecules*, vol. 39, no. 16, pp. 5194–5205, Aug. 2006, doi: 10.1021/ma060733p.
- [155] D. S. Bethune *et al.*, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls," *Nature*, vol. 363, no. 6430, pp. 605–607, Jun. 1993, doi: 10.1038/363605a0.
- [156] S. Iijima and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature*, vol. 363, no. 6430, pp. 603–605, Jun. 1993, doi: 10.1038/363603a0.
- [157] B. P. Grady, "Carbon Nanotubes," in *Carbon Nanotube-Polymer Composites*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011, pp. 11–57.
- [158] L. Ci *et al.*, "Double Wall Carbon Nanotubes with an Inner Diameter of 0.4 nm," *Chem. Vap. Depos.*, vol. 9, no. 3, pp. 119–121, Jun. 2003, doi: 10.1002/cvde.200304142.
- [159] J. Cumings, "Low-Friction Nanoscale Linear Bearing Realized from Multiwall Carbon Nanotubes," *Science (80-.)*, vol. 289, no. 5479, pp. 602–604, Jul. 2000, doi: 10.1126/science.289.5479.602.
- [160] F. Y. Congresos, *Ciencia e Ingenieria de Materiales*, 2da ed. Reverté, 2016.
- [161] T. C. Dinadayalane and J. Leszczynski, "Fundamental Structural, Electronic, and Chemical Properties of Carbon Nanostructures: Graphene, Fullerenes, Carbon Nanotubes, and Their Derivatives," in *Handbook of Computational Chemistry*, J. Leszczynski, A. Kaczmarek-Kedziera, T. Puzyn, M. G. Papadopoulos, H. Reis, and M. K.

Shukla, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 1175–1258.

- [162] A. R. Saifuddin and N. Juniazah, “Carbon Nanotube: A Review on Structure and Their Interaction,” *J. Chem.*, vol. 2013, pp. 1–18, 2013.
- [163] M. L. Andrade, L. I. López, and A. Sáenz, “Carbon nanotubes: Funcionalization and biological applications | Nanotubos de carbono: Funcionalización y aplicaciones biológicas,” *Rev. Mex. Ciencias Farm.*, vol. 43, no. 3, pp. 9–18, 2012.
- [164] J. Mielcarek and P. Skupin, “Functionalization of carbon nanotubes for multimodal drug delivery,” *Przegl. Lek.*, vol. 68, no. 3, pp. 167–70, 2011, [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21812234>.
- [165] A. Bianco, K. Kostarelos, C. D. Partidos, and M. Prato, “Biomedical applications of functionalised carbon nanotubes,” *Chem. Commun.*, no. 5, p. 571, 2005, doi: 10.1039/b410943k.
- [166] W. Khan, R. Sharma, and P. Saini, “Carbon Nanotube-Based Polymer Composites: Synthesis, Properties and Applications,” in *Carbon Nanotubes - Current Progress of their Polymer Composites*, InTech, 2016.
- [167] E. T. Thostenson, C. Li, and T. W. Chou, “Nanocomposites in context,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, no. 3–4, pp. 491–516, 2005, doi: 10.1016/j.compscitech.2004.11.003.
- [168] P.-C. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, and J.-K. K. Kim, “Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 10, pp. 1345–1367, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.compositesa.2010.07.003.
- [169] J. L. Bahr, E. T. Mickelson, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, and J. M. Tour, “Dissolution of small diameter single-wall carbon nanotubes in organic solvents?,” *Chem. Commun.*, no. 2, pp. 193–194, 2001, doi: 10.1039/b008042j.
- [170] A. Hirsch, “Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 41, no. 11, p. 1853, Jun. 2002, doi: 10.1002/1521-

3773(20020603)41:11<1853::AID-ANIE1853>3.0.CO;2-N.

- [171] C. N. R. Rao, FRS, and A. Govindaraj, *Nanotubes and Nanowires*, vol. 128, no. 12. RSC Publishing, 2006.
- [172] J. L. Bahr and J. M. Tour, "Covalent chemistry of single-wall carbon nanotubes," *J. Mater. Chem.*, vol. 12, no. 7, pp. 1952–1958, Jun. 2002, doi: 10.1039/b201013p.
- [173] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, and S. S. Wong, "Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 1, pp. 17–29, Jan. 2005, doi: 10.1002/adma.200401340.
- [174] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, and M. Prato, "Chemistry of Carbon Nanotubes," *Chem. Rev.*, vol. 106, no. 3, pp. 1105–1136, Mar. 2006, doi: 10.1021/cr050569o.
- [175] J. J. Gooding, "Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing," *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 15, pp. 3049–3060, May 2005, doi: 10.1016/j.electacta.2004.08.052.
- [176] Sigma-Aldrich, "Carbon nanotube, multi-walled 98% carbon basis, O.D. \times L 6-13 nm \times 2.5-20 μ m," *sigmaaldrich.com*.
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/698849?lang=es®ion=MX> (accessed Apr. 27, 2020).
- [177] M. J. O'Connell, "Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes," *Science (80-.)*, vol. 297, no. 5581, pp. 593–596, Jul. 2002, doi: 10.1126/science.1072631.
- [178] R. B. Weisman and S. M. Bachilo, "Dependence of Optical Transition Energies on Structure for Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Suspension: An Empirical Kataura Plot," *Nano Lett.*, vol. 3, no. 9, pp. 1235–1238, Sep. 2003, doi: 10.1021/nl034428i.
- [179] H. Oh and S.-Y. Ju, "Sorting Carbon Nanotubes and Their Biological Applications," *Mater. Matters*, vol. 8, no. 1, pp. 18–23, 2013.

- [180] P. Calvert, "A recipe for strength," *Nature*, vol. 399, no. 6733, pp. 210–211, May 1999, doi: 10.1038/20326.
- [181] C. Velasco-Santos, A. L. Martinez-Hernandez, and V. M. Castano, "Carbon nanotube-polymer nanocomposites: The role of interfaces," *Compos. Interfaces*, vol. 11, no. 8–9, pp. 567–586, Jan. 2005, doi: 10.1163/1568554053148807.
- [182] M. El Achaby, F.-E. Arrakhiz, S. Vaudreuil, E. M. Essassi, A. Qaiss, and M. Bousmina, "Nanocomposite films of poly(vinylidene fluoride) filled with polyvinylpyrrolidone-coated multiwalled carbon nanotubes: Enhancement of β -polymorph formation and tensile properties," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 34–43, Jan. 2013, doi: 10.1002/pen.23236.
- [183] C. Zhang, T. Liu, and X. Lu, "Facile fabrication of polystyrene/carbon nanotube composite nanospheres with core-shell structure via self-assembly," *Polymer (Guildf)*, vol. 51, no. 16, pp. 3715–3721, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.polymer.2010.06.021.
- [184] F. Du, R. C. Scogna, W. Zhou, S. Brand, J. E. Fischer, and K. I. Winey, "Nanotube Networks in Polymer Nanocomposites: Rheology and Electrical Conductivity," *Macromolecules*, vol. 37, no. 24, pp. 9048–9055, Nov. 2004, doi: 10.1021/ma049164g.
- [185] S. Bellayer *et al.*, "Preparation of Homogeneously Dispersed Multiwalled Carbon Nanotube/Polystyrene Nanocomposites via Melt Extrusion Using Trialkyl Imidazolium Compatibilizer," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, no. 6, pp. 910–916, Jun. 2005, doi: 10.1002/adfm.200400441.
- [186] T. Chatterjee, K. Yurekli, V. G. Hadjiev, and R. Krishnamoorti, "Single-Walled Carbon Nanotube Dispersions in Poly(ethylene oxide)," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, no. 11, pp. 1832–1838, Nov. 2005, doi: 10.1002/adfm.200500290.
- [187] S. Badaire, P. Poulin, M. Maugey, and C. Zakri, "In Situ Measurements of Nanotube Dimensions in Suspensions by Depolarized Dynamic Light Scattering," *Langmuir*, vol. 20, no. 24, pp. 10367–10370, Nov. 2004, doi: 10.1021/la049096r.

- [188] M. L. De la Chapelle *et al.*, "Raman characterization of singlewalled carbon nanotubes and PMMA-nanotubes composites," *Synth. Met.*, vol. 103, no. 1–3, pp. 2510–2512, Jun. 1999, doi: 10.1016/S0379-6779(98)01080-7.
- [189] J.-M. Benoit, B. Corraze, S. Lefrant, W. J. Blau, P. Bernier, and O. Chauvet, "Transport properties of PMMA-Carbon Nanotubes Composites," *Synth. Met.*, vol. 121, no. 1–3, pp. 1215–1216, 2001, [Online]. Available: <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=993330>.
- [190] R. H. Baughman, "Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications," *Science (80-.)*, vol. 297, no. 5582, pp. 787–792, Aug. 2002, doi: 10.1126/science.1060928.
- [191] A. T. Seyhan, M. Tanoğlu, and K. Schulte, "Tensile mechanical behavior and fracture toughness of MWCNT and DWCNT modified vinyl-ester/polyester hybrid nanocomposites produced by 3-roll milling," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 523, no. 1–2, pp. 85–92, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.msea.2009.05.035.
- [192] O. Meincke, D. Kaempfer, H. Weickmann, C. Friedrich, M. Vathauer, and H. Warth, "Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene," *Polymer (Guildf.)*, vol. 45, no. 3, pp. 739–748, Feb. 2004, doi: 10.1016/j.polymer.2003.12.013.
- [193] M. Loos, "Processing of Polymer Matrix Composites Containing CNTs," in *Carbon Nanotube Reinforced Composites*, Elsevier, 2015, pp. 171–188.
- [194] J. H. Du, J. Bai, and H. M. Cheng, "The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites," *Express Polym. Lett.*, vol. 1, no. 5, pp. 253–273, 2007, doi: 10.3144/expresspolymlett.2007.39.
- [195] J. Chatterjee, N. Nash, P. J. Cottinet, and B. Wang, "Synthesis and characterization of poly(vinylidene fluoride)/carbon nanotube composite piezoelectric powders," *J. Mater. Res.*, vol. 27, no. 18, pp. 2352–2359, 2012, doi: 10.1557/jmr.2012.230.
- [196] S. Mishra, K. T. Kumaran, R. Sivakumaran, S. P. Pandian, and S. Kundu, "Synthesis of PVDF/CNT and their functionalized composites for studying their electrical properties to analyze their applicability in actuation & sensing," *Colloids Surfaces A*

- Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 509, no. September, pp. 684–696, 2016, doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.09.007.
- [197] S. Wang *et al.*, “In-situ combined dual-layer CNT/PVDF membrane for electrically-enhanced fouling resistance,” *J. Memb. Sci.*, vol. 491, pp. 37–44, 2015, doi: 10.1016/j.memsci.2015.05.014.
- [198] Z. H. Liu, C. T. Pan, C. Y. Su, L. W. Lin, Y. J. Chen, and J. S. Tsai, “A flexible sensing device based on a PVDF/MWCNT composite nanofiber array with an interdigital electrode,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 211, pp. 78–88, 2014, doi: 10.1016/j.sna.2014.03.012.
- [199] R. Ram, M. Rahaman, and D. Khastgir, “Electrical properties of polyvinylidene fluoride (PVDF)/multi-walled carbon nanotube (MWCNT) semi-transparent composites: Modelling of DC conductivity,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 69, pp. 30–39, 2015, doi: 10.1016/j.compositesa.2014.11.003.
- [200] A. F. Nascimento and M. A. D’Avila, “Electrospinning of Nanofiber Composite from Solution of Poly (vinylidene fluoride)/Carbon Nanotube,” *EPN J.*, vol. 33, no. 2, pp. 3–6, 2014.
- [201] Z. Jia *et al.*, “Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites,” *Mater. Sci. Eng.*, vol. 271, no. 1–2, pp. 395–400, Nov. 1999, doi: 10.1016/S0921-5093(99)00263-4.
- [202] X. Q. Liu, S. Q. Shen, R. Wen, W. Yang, B. H. Xie, and M. B. Yang, “Reinforcement and plasticization of PMMA grafted MWCNTs for PVDF composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 53, pp. 9–16, 2013, doi: 10.1016/j.compositesb.2013.04.032.
- [203] A. A. Mousavi, B. Arash, X. Zhuang, and T. Rabczuk, “A coarse-grained model for the elastic properties of cross linked short carbon nanotube/polymer composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 95, pp. 404–411, 2016, doi: 10.1016/j.compositesb.2016.03.044.
- [204] S. J. Park, M. S. Cho, S. T. Lim, H. J. Choi, and M. S. Jhon, “Electrorheology of multiwalled carbon nanotube/ poly(methyl methacrylate) nanocomposites,”

Macromol. Rapid Commun., vol. 26, no. 19, pp. 1563–1566, Oct. 2005, doi: 10.1002/marc.200500384.

- [205] M. J. O’Connell *et al.*, “Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 342, no. 3–4, pp. 265–271, 2001, doi: 10.1016/S0009-2614(01)00490-0.
- [206] L. He and S. C. Tjong, “Nanostructured transparent conductive films: Fabrication, characterization and applications,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 109, pp. 1–101, 2016, doi: 10.1016/j.mser.2016.08.002.
- [207] X. L. Xie, Y. W. Mai, and X. P. Zhou, “Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 49, no. 4, pp. 89–112, 2005, doi: 10.1016/j.mser.2005.04.002.
- [208] P. Wang, P. Xu, Y. Zhou, Y. Yang, and Y. Ding, “Effect of MWCNTs and P[MMA-IL] on the crystallization and dielectric behavior of PVDF composites,” *Eur. Polym. J.*, vol. 99, pp. 58–64, 2018, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2017.12.003.
- [209] M. Sharma, G. Madras, and S. Bose, “Unusual fragility and cooperativity in glass-forming and crystalline PVDF/PMMA blends in the presence of multiwall carbon nanotubes,” *Macromolecules*, vol. 48, no. 8, pp. 2740–2750, 2015, doi: 10.1021/acs.macromol.5b00418.
- [210] G. P. Kar, S. Biswas, and S. Bose, “Simultaneous enhancement in mechanical strength, electrical conductivity, and electromagnetic shielding properties in PVDF-ABS blends containing PMMA wrapped multiwall carbon nanotubes,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 22, pp. 14856–14865, 2015, doi: 10.1039/c5cp01452b.
- [211] F. C. Chiu and S. C. Yeh, “Comparison of PVDF/MWNT, PMMA/MWNT, and PVDF/PMMA/MWNT nanocomposites: MWNT dispersibility and thermal and rheological properties,” *Polym. Test.*, vol. 45, pp. 114–123, 2015, doi: 10.1016/j.polymertesting.2015.05.011.
- [212] C. X. Feng *et al.*, “Carbon nanotubes accelerated poly(vinylidene fluoride) crystallization from miscible poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate)

- blend and the resultant crystalline morphologies," *Eur. Polym. J.*, vol. 68, pp. 175–189, 2015, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2015.04.031.
- [213] M. Sharma, G. Madras, and S. Bose, "Anomalous structural relaxations in PVDF rich blends with PMMA in the presence of surface functionalized CNTs," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 42, pp. 23421–23430, Sep. 2014, doi: 10.1039/C4CP03020F.
- [214] Z. Jin, K. P. Pramoda, S. Hong, and G. Xu, "Poly(vinylidene fluoride)-assisted melt-blending of multi-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites," *Mater. Res. Bull.*, vol. 37, no. March, pp. 271–278, 2002.
- [215] J. Cheng, S. Wang, S. Chen, J. Zhang, and X. Wang, "Crystallization behavior and hydrophilicity of poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate)/poly(vinyl pyrrolidone) ternary blends," *Polym. Int.*, vol. 61, no. 3, pp. 477–484, 2012, doi: 10.1002/pi.3185.
- [216] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, and Y. K. Gun'ko, "Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites," *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 9, pp. 1624–1652, 2006, doi: 10.1016/j.carbon.2006.02.038.
- [217] S. Frank, "Carbon Nanotube Quantum Resistors," *Science (80-.)*, vol. 280, no. 5370, pp. 1744–1746, Jun. 1998, doi: 10.1126/science.280.5370.1744.
- [218] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson, "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes," *Nature*, vol. 381, no. 6584, pp. 678–680, Jun. 1996, doi: 10.1038/381678a0.
- [219] E. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Lieber, "Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes," *Science (80-.)*, vol. 277, no. 5334, pp. 1971–1975, Sep. 1997, doi: 10.1126/science.277.5334.1971.
- [220] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, and M. M. J. Treacy, "Young's modulus of single-walled nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 20, pp. 14013–14019, Nov. 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.58.14013.
- [221] J.-P. Salvetat *et al.*, "Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube

- Ropes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, no. 5, pp. 944–947, Feb. 1999, doi: 10.1103/PhysRevLett.82.944.
- [222] P. Poncharal, "Electrostatic Deflections and Electromechanical Resonances of Carbon Nanotubes," *Science (80-.)*, vol. 283, no. 5407, pp. 1513–1516, Mar. 1999, doi: 10.1126/science.283.5407.1513.
- [223] D. A. Walters *et al.*, "Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 25, pp. 3803–3805, Jun. 1999, doi: 10.1063/1.124185.
- [224] A. Hirsch and C. Backes, "Carbon Nanotube Science. Synthesis, Properties and Applications. By Peter J. F. Harris," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 49, no. 10, pp. 1722–1723, Mar. 2010, doi: 10.1002/anie.201000314.
- [225] S. Mohamadi and N. Sharifi-Sanjani, "Investigation of the crystalline structure of PVDF in PVDF/PMMA/graphene polymer blend nanocomposites," *Polym. Compos.*, vol. 32, no. 9, pp. 1451–1460, Sep. 2011, doi: 10.1002/pc.21175.
- [226] L. He, Q. Xu, C. Hua, and R. Song, "Effect of multi-walled carbon nanotubes on crystallization, thermal, and mechanical properties of poly(vinylidene fluoride)," *Polym. Compos.*, vol. 16, no. 2, p. NA-NA, 2009, doi: 10.1002/pc.20876.
- [227] J. Zhu, X. Ji, M. Yin, S. Guo, and J. Shen, "Poly (vinylidene fluoride) based percolative dielectrics with tunable coating of polydopamine on carbon nanotubes: Toward high permittivity and low dielectric loss," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 144, pp. 79–88, May 2017, doi: 10.1016/j.compscitech.2017.03.017.
- [228] L. Yang, H. Ji, K. Zhu, J. Wang, and J. Qiu, "Dramatically improved piezoelectric properties of poly(vinylidene fluoride) composites by incorporating aligned TiO₂@MWCNTs," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 123, pp. 259–267, 2016, doi: 10.1016/j.compscitech.2015.11.032.
- [229] R. Kumaran, S. D. Kumar, N. Balasubramanian, M. Alagar, V. Subramanian, and K. Dinakaran, "Enhanced Electromagnetic Interference Shielding in a Au-MWCNT Composite Nanostructure Dispersed PVDF Thin Films," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no.

- 25, pp. 13771–13778, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b01333.
- [230] D. D. L. Chung, “Introduction to Carbon Composites,” in *Carbon Composites*, Elsevier, 2017, pp. 88–160.
- [231] W. Bauhofer and J. Z. Kovacs, “A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 10, pp. 1486–1498, 2009, doi: 10.1016/j.compscitech.2008.06.018.
- [232] A. Ansón-Casaos, J. M. González-Domínguez, A. M. Díez-Pascual, M. A. Gómez-Fatou, and M. T. Martínez, “Choosing the chemical route for carbon nanotube integration in poly(vinylidene fluoride),” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 30, pp. 16217–16225, 2012, doi: 10.1021/jp302212m.
- [233] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, and C. Galiotis, “Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 3, pp. 357–401, 2010, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003.
- [234] Y. Zare, “Modeling of tensile modulus in polymer/carbon nanotubes (CNT) nanocomposites,” *Synth. Met.*, vol. 202, pp. 68–72, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.synthmet.2015.02.002.
- [235] H. Hariri, J. Kim, W. S. Kim, L. G. Frechette, and P. Masson, “Performance validation of printed strain sensors for active control of intelligent tires,” *Appl. Acoust.*, vol. 123, pp. 73–84, 2017, doi: 10.1016/j.apacoust.2017.03.011.
- [236] I. Jung, Y. H. Shin, S. Kim, J. young Choi, and C. Y. Kang, “Flexible piezoelectric polymer-based energy harvesting system for roadway applications,” *Appl. Energy*, vol. 197, pp. 222–229, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.04.020.
- [237] R. Matsuzaki and A. Todoroki, “Wireless flexible capacitive sensor based on ultra-flexible epoxy resin for strain measurement of automobile tires,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 140, no. 1, pp. 32–42, 2007, doi: 10.1016/j.sna.2007.06.014.
- [238] H. Askari, E. Hashemi, A. Khajepour, M. B. Khamesee, and Z. L. Wang, “Towards self-

- powered sensing using nanogenerators for automotive systems,” *Nano Energy*, vol. 53, no. July, pp. 1003–1019, 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.09.032.
- [239] D. Garcia-Pozuelo, O. Olatunbosun, S. Strano, and M. Terzo, “A real-time physical model for strain-based intelligent tires,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 288, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1016/j.sna.2018.12.010.
- [240] R. Matsuzaki and A. Todoroki, “Wireless monitoring of automobile tires for intelligent tires,” *Sensors*, vol. 8, no. 12, pp. 8123–8138, 2008, doi: 10.3390/s8128123.
- [241] G. G. Otto *et al.*, “Weigh-in-motion (WIM) sensor response model using pavement stress and deflection,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 156, pp. 83–90, 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.08.085.
- [242] Z.-X. Li, X.-M. Yang, and Z. Li, “Application of Cement-Based Piezoelectric Sensors for Monitoring Traffic Flows,” *J. Transp. Eng.*, vol. 132, no. 7, pp. 565–573, Jul. 2006, doi: 10.1061/(ASCE)0733-947X(2006)132:7(565).
- [243] H. Xiong and L. Wang, “Piezoelectric energy harvester for public roadway: On-site installation and evaluation,” *Appl. Energy*, vol. 174, pp. 101–107, 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.04.031.
- [244] S. Gareh, B. C. Kok, M. H. Yee, A. A. Borhana, and S. K. Alswed, “Optimization of the compression-based piezoelectric traffic model (CPTM) for road energy harvesting application,” *Int. J. Renew. Energy Res.*, vol. 9, no. 3, pp. 1272–1282, 2019.
- [245] C. Chen, A. Sharafi, and J.-Q. Sun, “A high density piezoelectric energy harvesting device from highway traffic – Design analysis and laboratory validation,” *Appl. Energy*, vol. 269, no. March, p. 115073, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.115073.
- [246] L. Guo and Q. Lu, “Numerical analysis of a new piezoelectric-based energy harvesting pavement system: Lessons from laboratory-based and field-based simulations,” *Appl. Energy*, vol. 235, no. June 2018, pp. 963–977, 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.11.037.

- [247] M. Li and X. Jing, "Novel tunable broadband piezoelectric harvesters for ultralow-frequency bridge vibration energy harvesting," *Appl. Energy*, vol. 255, no. March 2018, p. 113829, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.113829.
- [248] R. Lahtinen, T. Muukkonen, J. Koskinen, S.-P. Hannula, and O. Heczko, "A piezopaint-based sensor for monitoring structure dynamics," *J. Smart Mater. Struct.*, vol. 16, no. 6, pp. 2571–2576, 2007, [Online]. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0964-1726/16/6/061/meta>.
- [249] J. Iaquinata, E. Merliot, L.-M. Cottineau, and J.-P. Desroche, "Piezoelectric Sensors for Weigh-In-Motion Systems: An Experimental Insight into Edge Effects," *J. Test. Eval.*, vol. 32, no. 6, p. 12207, 2004, doi: 10.1520/JTE12207.
- [250] F. Liu, M. P. F. Sutcliffe, and W. R. Graham, "Prediction of tread block forces for a free-rolling tyre in contact with a smooth road," *Wear*, vol. 269, no. 9–10, pp. 672–683, 2010, doi: 10.1016/j.wear.2010.07.006.
- [251] E. G. Armstrong, C. Sandu, and S. Taheri, "Investigation into use of piezoelectric sensors in a wheeled robot tire for surface characterization," *J. Terramechanics*, vol. 62, pp. 75–90, 2015, doi: 10.1016/j.jterra.2015.07.003.
- [252] N. Makki and R. Pop-Iliev, "Piezoelectric power generation in automotive tires," in *NDT in Canada 2011*, 2011, [Online]. Available: https://www.ndt.net/events/NDTCanada2011/proceedings/papers/40_Makki_Rev1.pdf.
- [253] N. Makki and R. Pop-Iliev, "Piezoelectric power generation in tires," *SPIE Newsroom*, May 2011, doi: 10.1117/2.1201104.003702.
- [254] Y. Hu, C. Xu, Y. Zhang, L. Lin, R. L. Snyder, and Z. L. Wang, "A nanogenerator for energy harvesting from a rotating tire and its application as a self-powered pressure/speed sensor," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 35, pp. 4068–4071, 2011, doi: 10.1002/adma.201102067.
- [255] M. Vishal and A. Santhosh Shankar, "Piezoelectric energy harvesting from automotive tyres," *Academia.edu*, no. Sept., 2013, [Online]. Available:

https://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/32904058/Piezoelectric_energy_harvesting_from_automotive_tyres_.._%282%29.pdf?response-content-disposition=inline%3Bfilename%3DPiezoelectric_energy_harvesting_from_aut.pdf&X-Amz-Algorithm=AWS4-HMAC-SHA256&X.

- [256] H. H. Huang and K. S. Chen, "Design, analysis, and experimental studies of a novel PVDF-based piezoelectric energy harvester with beating mechanisms," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 238, pp. 317–328, 2016, doi: 10.1016/j.sna.2015.11.036.
- [257] J. Pei, B. Zhou, and L. Lyu, "e-Road: The largest energy supply of the future?," *Appl. Energy*, vol. 241, no. March, pp. 174–183, May 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.03.033.
- [258] S. Do Hong *et al.*, "Enhanced energy-generation performance of a landfilled road-capable piezoelectric harvester to scavenge energy from passing vehicles," *Energy Convers. Manag.*, vol. 215, no. January, p. 112900, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.enconman.2020.112900.
- [259] G. J. Song *et al.*, "Performance of a speed bump piezoelectric energy harvester for an automatic cellphone charging system," *Appl. Energy*, vol. 247, no. January, pp. 221–227, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.04.040.
- [260] P. Examiner, J. Waks, and R. Cited, "Electrical power generating tire system," vol. 1, no. 12, 2000, [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/US6291901B1/en>.
- [261] John D. Adamson, "System and method for generating electric power from a rotating tire's mechanical energy using piezoelectric fiber composites," 2004.
- [262] J. D. Adamson and G. P. O'Brien, "SYSTEM FOR GENERATING ELECTRIC POWER FROM A ROTATING TIRES MECHANICAL ENERGY USING REINFORCED PIEZOELECTRIC MATERIALS," USOO6725713B2, 2004.
- [263] B. Blixhavn and T. Kvisteroy, "Tire Sensor System and Monitoring Method," 2007.

- [264] H. M. Heise and K. Kammann, "Tire Module With Piezoelectric Converter," 2011.
- [265] T. Makinen and H. Wunderlich, "Intelligent tyre promoting accident-free traffic," in *Proceedings. The IEEE 5th International Conference on Intelligent Transportation Systems*, 2002, pp. 606–609, doi: 10.1109/ITSC.2002.1041287.
- [266] F. Liu, M. P. F. Sutcliffe, and W. R. Graham, "Modeling of tread block contact mechanics using linear viscoelastic theory," *Tire Sci. Technol.*, vol. 36, no. 3, pp. 211–226, 2008, doi: 10.2346/1.2965832.
- [267] C. Lecomte, W. R. Graham, and M. Dale, "A shell model for tyre belt vibrations," *J. Sound Vib.*, vol. 329, no. 10, pp. 1717–1742, May 2010, doi: 10.1016/j.jsv.2009.11.022.
- [268] Y.-J. Lin and S.-J. Hwang, "Temperature prediction of rolling tires by computer simulation," *Math. Comput. Simul.*, vol. 67, no. 3, pp. 235–249, Nov. 2004, doi: 10.1016/j.matcom.2004.07.002.
- [269] F. Liu, "Tribology of Free-rolling Tyres," Cambridge University, 2008.
- [270] C. A. Varela Boydo, "Análisis De La Deformación En Los Neumáticos Para La Generación Eléctrica En Automóviles," Universidad Autónoma del Estado de Morelos, 2011.
- [271] PIÉZOTECH S.A.S. Polymères pyro- et piézoélectriques, "Piezoelectric Films Technical Information," *piezotech.fr*. www.piezotech.fr%0APIEZOELCTRIC.
- [272] Dunlop Tyres Limited, *Force and Acceleration Measurement Results for a Simple Tread Block, Realised by Dunlop Tyres Limited (Now Goodyear Tire and Rubber Company) to Cambridge University Engineering Department During URGENT Project*. 1999.
- [273] I. Nicotera, L. Coppola, C. Oliviero, M. Castriota, and E. Cazzanelli, "Investigation of ionic conduction and mechanical properties of PMMA-PVdF blend-based polymer electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 5–6, pp. 581–588, 2006, doi: 10.1016/j.ssi.2005.12.028.

- [274] Sigma-Aldrich, "Mexico | Sigma-Aldrich," *sigmaaldrich.com*.
<https://www.sigmaaldrich.com/mexico.html> (accessed Apr. 27, 2020).
- [275] Fermont, "FERMONT - Reactivos y Equipo S.A de C.V.," *reactivosyequipos.com*.
<http://www.reactivosyequipos.com.mx/productos/marca/fermont/9> (accessed Apr. 27, 2020).
- [276] Meyer, "Reactivos Meyer," *reactivosmeyer.com*.
<http://www.reactivosmeyer.com.mx/> (accessed Apr. 27, 2020).
- [277] Sigma-Aldrich, "Poly(vinylidene fluoride) average Mw ~180,000 by GPC, average Mn ~71,000, beads or pellets | Sigma-Aldrich," *sigmaaldrich.com*.
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/427152?lang=es®ion=MX> (accessed Apr. 27, 2020).
- [278] Sigma-Aldrich, "Poly(methyl methacrylate) average Mw ~120,000 by GPC | Sigma-Aldrich," *sigmaaldrich.com*.
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/182230?lang=es®ion=MX> (accessed Apr. 27, 2020).
- [279] Sigma-Aldrich, "Polyvinylpyrrolidone average mol wt 40,000 | Polyvidone | Sigma-Aldrich," *sigmaaldrich.com*.
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/pvp40?lang=es®ion=MX> (accessed Apr. 27, 2020).
- [280] Sigma-Aldrich, "Diiodomethane, ReagentPlus®, 99%, contains copper as stabilizer | CH2I2 | Sigma-Aldrich," *sigmaaldrich.com*.
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/158429?lang=es®ion=MX> (accessed Apr. 27, 2020).
- [281] B. Puers, L. Reynaert, W. Snoeys, and W. Sansen, "A new uniaxial accelerometer in silicon based on the piezjunction effect," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 35, no. 6, pp. 764–770, Jun. 1988, doi: 10.1109/16.2529.
- [282] G. Wypych, *Handbook of solvents*. Toronto: ChemTec Publishing, 2001.

- [283] R. C. Jaeger, J. C. Suhling, R. Ramani, A. T. Bradley, and Jianping Xu, "CMOS stress sensors on [100] silicon," *IEEE J. Solid-State Circuits*, vol. 35, no. 1, pp. 85–95, Jan. 2000, doi: 10.1109/4.818923.
- [284] Piezotech, "PVDF active solvents and PVDF latent solvents," *piezotech.eu*, 2005. <https://www.piezotech.eu/fr/5-technique-piezoelectric-eap-electroactive-polymer/news/news-40-pvdf-active-solvents-and-pvdf-latent-solvents.html>.
- [285] M. Abdelaziz, "Investigations on optical and dielectric properties of PVDF/PMMA blend doped with mixed samarium and nickel chlorides," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, no. 8, pp. 2727–2736, 2013, doi: 10.1007/s10854-013-1162-x.
- [286] A. Bowino, G. Capannelli, S. Munari, and A. Turturro, "Solubility Parameters of Poly(vinylidene fluoride)," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 26, no. 1, pp. 785–794, 1988.
- [287] I. Y. Evchuk, R. I. Musii, R. G. Makitra, and R. E. Pristanskii, "Solubility of Polymethyl Methacrylate in Organic Solvents," *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 78, no. 10, pp. 1576–1580, 2005, doi: 10.1007/s11167-005-0564-9.
- [288] Ashland Inc., "Polyvinylpyrrolidone polymers," *Chemical & Engineering News*, 1972. .
- [289] J. S. Hong, J. H. Lee, and Y. W. Nam, "Dispersion of solvent-wet carbon nanotubes for electrical CNT/polydimethylsiloxane composite," *Carbon N. Y.*, vol. 61, pp. 577–584, 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.05.039.
- [290] Fermont, "TETRAHIDROFURANO A.C.S. 450 ML - Reactivos y Equipo S.A de C.V.," *reactivosyequipos.com*. <http://www.reactivosyequipos.com.mx/producto/tetrahidrofurano-ac-s-450-ml/6301> (accessed Apr. 27, 2020).
- [291] Sigma-Aldrich, "1-Methyl-2-pyrrolidinone, anhydrous, 99.5% | C₅H₉NO | 1-Methyl-2-pyrrolidinone | Sigma-Aldrich," *sigmaaldrich.com*. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/328634?lang=es®ion=MX> (accessed Apr. 27, 2020).

- [292] Fermont, "N-N-DIMETILFORMAMIDA A.C.S 1 LT - Reactivos y Equipo S.A de C.V.," *reactivosyequipos.com*. <http://www.reactivosyequipos.com.mx/producto/n-n-dimetilformamida-ac-s-1-lt/6354> (accessed Apr. 27, 2020).
- [293] Fermont, "DIMETIL SULFOXIDO A.C.S. 450 ML - Reactivos y Equipo S.A de C.V.," *reactivosyequipos.com*. <http://www.reactivosyequipos.com.mx/producto/dimetil-sulfoxido-ac-s-450-ml/6505> (accessed Apr. 27, 2020).
- [294] Meyer, "Agua desionizada A.C.S. | Reactivos Química Meyer," *reactivosmeyer.com*. <http://reactivosmeyer.com.mx/datos/index.php?cat=productos&tipo=reactivos&q=0340> (accessed Apr. 27, 2020).
- [295] Fermont, "ACETONA A.C.S. 20 LT GARRAFON DE PLASTICO - Reactivos y Equipo S.A de C.V.," *reactivosyequipos.com*. <http://www.reactivosyequipos.com.mx/producto/acetona-ac-s-20-lt-garrafon-de-plastico/6407> (accessed Apr. 27, 2020).
- [296] Piezotech, "Piezotech® electroactive polymers - Arkema," *piezotech.eu*. <https://www.piezotech.eu/en/> (accessed May 12, 2020).
- [297] S. Begum, H. Ullah, A. Kausar, M. Siddiq, and M. A. Aleem, "Fabrication of epoxy functionalized MWCNTs reinforced PVDF nanocomposites with high dielectric permittivity, low dielectric loss and high electrical conductivity," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 167, no. April, pp. 497–506, 2018, doi: 10.1016/j.compscitech.2018.08.041.
- [298] Universitat Politècnica de València, "Field Emission Scanning Electron Microscopy : Electron Microscopy Service : UPV," *upv.es*, 2017. <http://www.upv.es/entidades/SME/info/859071normali.html> (accessed Jun. 09, 2020).
- [299] J. Ruiz Gutiérrez, "Labview + Arduino. Utilización de Labview para la Visualización y Control de la Plataforma Open Hardware Arduino," in *Herramientas Gráficas para la programación de Arduino*, 2012, pp. 1–114.
- [300] A. MicroSystems, "ACS712," pp. 1–15, 2020, [Online]. Available:

www.allegromicro.com.

- [301] Analog Devices Inc., "Datasheet: Precision Thermocouple Amplifiers with Cold Junction Compensation AD8494/AD8495/AD8496/AD8497," 2011, [Online]. Available: http://www.analog.com/media/en/technical-documentation/data-sheets/AD8494_8495_8496_8497.pdf.
- [302] K. Arun Venkatesh, R. Benjamin, C. Karunakaran, and S. Elango, "Instrumentation," in *Biosensors and Bioelectronics*, Elsevier, 2015, pp. 247–317.
- [303] W. J. Yanta and R. A. Smith, "Measurements of Turbulence-Transport properties with a laser Doppler velocimeter," *Am. Insfitute Aeronaut. Astronaut.*, vol. 73, no. 169, pp. 1–9, 1973.
- [304] X. Zhao, S. Chen, J. Zhang, W. Zhang, and X. Wang, "Crystallization of PVDF in the PVDF/PMMA blends precipitated from their non-solvents: Special orientation behavior, morphology, and thermal properties," *J. Cryst. Growth*, vol. 328, no. 1, pp. 74–80, 2011, doi: 10.1016/j.jcrysgr.2011.06.036.
- [305] F. C. Chiu, C. C. Chen, and Y. J. Chen, "Binary and ternary nanocomposites based on PVDF, PMMA, and PVDF/PMMA blends: Polymorphism, thermal, and rheological properties," *J. Polym. Res.*, vol. 21, no. 3, 2014, doi: 10.1007/s10965-014-0378-7.
- [306] P. Martins, A. C. Lopes, and S. Lanceros-Mendez, "Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 4, pp. 683–706, 2014, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006.
- [307] W. Li, H. Li, and Y. M. Zhang, "Preparation and investigation of PVDF/PMMA/TiO₂ composite film," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 11, pp. 2977–2984, 2009, doi: 10.1007/s10853-009-3395-x.
- [308] S. Schneider, X. Drujon, J. C. Wittmann, and B. Lotz, "Impact of nucleating agents of PVDF on the crystallization of PVDF/PMMA blends," *Polymer (Guildf.)*, vol. 42, no. 21, pp. 8799–8806, 2001, doi: 10.1016/S0032-3861(01)00349-4.
- [309] W. Ma, J. Zhang, X. Wang, and S. Wang, "Effect of PMMA on crystallization behavior

and hydrophilicity of poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) blend prepared in semi-dilute solutions," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 20, pp. 8377–8388, 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.04.001.

- [310] D. W. Seong, J. S. Yeo, and S. H. Hwang, "Fabrication of polycarbonate blends with poly(methyl methacrylate-co-phenyl methacrylate) copolymer: Miscibility and scratch resistance properties," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 36, pp. 251–254, 2016, doi: 10.1016/j.jiec.2016.02.005.
- [311] H. Yoshida, "Structure formation of PVDF/PMMA blends studied," *J. Therm. Anal.*, vol. 49, no. 1, pp. 101–105, Jul. 1997, doi: 10.1007/BF01987426.
- [312] M. M. Coleman, J. Zarian, D. F. Varnell, and P. C. Painter, "A fourier transform infrared study of polymer blends. I. Poly(vinylidene fluoride) - Poly(methyl methacrylate) system," *Polym. Lett. Ed.*, vol. 15, pp. 745–750, 1977, [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0749603613003832>.
- [313] C. Huang and L. Zhang, "Miscibility of Poly(vinylidene fluoride) and Atactic Poly(methyl methacrylate)," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 92, pp. 1–5, 2004.
- [314] Y. Kita, K. Kishino, and K. Nakagawa, "Synthesis of N-cyclohexylmaleimide for heat-resistant transparent methacrylic resin," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 63, no. 3, pp. 363–368, Jan. 1997, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19970118)63:3<363::AID-APP12>3.0.CO;2-1.
- [315] S. Aid, A. Eddhahak, S. Khelladi, Z. Ortega, S. Chaabani, and A. Tcharkhtchi, "On the miscibility of PVDF/PMMA polymer blends: Thermodynamics, experimental and numerical investigations," *Polym. Test.*, vol. 73, no. April 2018, pp. 222–231, 2019, doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.11.036.
- [316] A. Das, H. T. Hayvaci, M. K. Tiwari, I. S. Bayer, D. Erricolo, and C. M. Megaridis, "Superhydrophobic and conductive carbon nanofiber/PTFE composite coatings for EMI shielding," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 353, no. 1, pp. 311–315, 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2010.09.017.
- [317] D. Barreiro-Argüelles *et al.*, "Stability study in organic solar cells based on

- PTB7:PC71BM and the scaling effect of the active layer," *Sol. Energy*, vol. 163, no. October 2017, pp. 510–518, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.solener.2018.01.090.
- [318] S. Manna and A. K. Nandi, "Piezoelectric β polymorph in poly(vinylidene fluoride)-functionalized multiwalled carbon nanotube nanocomposite films," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 40, pp. 14670–14680, 2007, doi: 10.1021/jp073102l.
- [319] R. K. Layek, S. Samanta, D. P. Chatterjee, and A. K. Nandi, "Physical and mechanical properties of poly(methyl methacrylate) -functionalized graphene/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites: Piezoelectric β polymorph formation," *Polymer (Guildf)*., vol. 51, no. 24, pp. 5846–5856, 2010, doi: 10.1016/j.polymer.2010.09.067.
- [320] G. C. Alfonso, A. Turturro, M. Pizzoli, M. Scandola, and G. Ceccorulli, "Studies of poly(vinylidene fluoride)/poly(vinyl pyrrolidone) blends. I. Thermal transitions by differential scanning calorimetry," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 27, no. 6, pp. 1195–1208, May 1989, doi: 10.1002/polb.1989.090270602.
- [321] R. Gregorio, Jr. and M. Cestari, "Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride)," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 32, no. 5, pp. 859–870, Apr. 1994, doi: 10.1002/polb.1994.090320509.
- [322] W. Ma, J. Zhang, S. Chen, and X. Wang, " β -Phase of poly(vinylidene fluoride) formation in poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) blend from solutions," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 17, pp. 5635–5642, 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.03.012.
- [323] Z. Cui, N. T. Hassankiadeh, Y. Zhuang, E. Drioli, and Y. M. Lee, "Crystalline polymorphism in poly(vinylidene fluoride) membranes," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 51, pp. 94–126, 2015, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2015.07.007.
- [324] Y. Ye, S. Cai, M. Yan, T. Chen, and T. Guo, "Concentration detection of carbon nanotubes in electrophoretic suspension with UV-vis spectrophotometry for application in field emission devices," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 284, pp. 107–112, 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.07.037.

- [325] A. Nasiri, M. Shariaty-Niasar, A. M. Rashidi, and R. Khodafarin, "Effect of CNT structures on thermal conductivity and stability of nanofluid," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 55, no. 5–6, pp. 1529–1535, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.11.004.
- [326] G. Faiella *et al.*, "Monitoring the Dispersion Process of SWNTs in Aqueous Solutions by UV-Vis and Raman Spectroscopies," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 10, pp. 6026–6033, Oct. 2009, doi: 10.1166/jnn.2009.1561.
- [327] B. P. Grady, "Dispersion, Orientation, and Lengths of Carbon Nanotubes in Polymers," in *Carbon Nanotube-Polymer Composites*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011, pp. 59–117.
- [328] G. A. Rance, D. H. Marsh, R. J. Nicholas, and A. N. Khlobystov, "UV-vis absorption spectroscopy of carbon nanotubes: Relationship between the π -electron plasmon and nanotube diameter," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 493, no. 1–3, pp. 19–23, 2010, doi: 10.1016/j.cplett.2010.05.012.
- [329] R. Paul, P. Kumbhakar, and A. K. Mitra, "Synthesis and study of photoluminescence characteristics of carbon nanotube/ZnS hybrid nanostructures," *J. Exp. Nanosci.*, vol. 5, no. 4, pp. 363–373, Aug. 2010, doi: 10.1080/17458080903583923.
- [330] M. S. JEONG *et al.*, "PURITY MEASUREMENT OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES BY UV-VIS-NIR ABSORPTION SPECTROSCOPY AND THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS," *Nano*, vol. 03, no. 02, pp. 101–108, Apr. 2008, doi: 10.1142/S1793292008000885.
- [331] T. Pichler, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, A. Rinzler, and R. E. Smalley, "Localized and Delocalized Electronic States in Single-Wall Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, no. 21, pp. 4729–4732, May 1998, doi: 10.1103/PhysRevLett.80.4729.
- [332] R. Rastogi, R. Kaushal, S. K. Tripathi, A. L. Sharma, I. Kaur, and L. M. Bharadwaj, "Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 328, no. 2, pp. 421–428, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.jcis.2008.09.015.

- [333] Y. Bai *et al.*, "Aqueous dispersion of surfactant-modified multiwalled carbon nanotubes and their application as an antibacterial agent," *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 11, pp. 3663–3671, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2011.05.002.
- [334] P. Alafogianni, K. Dassios, S. Farmaki, S. K. Antiohos, T. E. Matikas, and N. M. Barkoula, "On the efficiency of UV-vis spectroscopy in assessing the dispersion quality in sonicated aqueous suspensions of carbon nanotubes," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 495, pp. 118–124, 2016, doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.01.053.
- [335] B. A. El-Sayed, W. A. A. Mohamed, H. R. Galal, H. M. Abd El-Bary, and M. A. M. Ahmed, "Photocatalytic study of some synthesized MWCNTs/TiO₂ nanocomposites used in the treatment of industrial hazard materials," *Egypt. J. Pet.*, vol. 28, no. 2, pp. 247–252, 2019, doi: 10.1016/j.ejpe.2019.05.002.
- [336] C. Brunatti and A. Martín, "Introducción a la espectroscopía de absorción molecular ultravioleta, visible e infrarrojo cercano," *Recuper. el*, vol. 24, 2010.
- [337] N. A. Díaz *et al.*, "Espectrofotetría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas," in *sf [http://www. uco. es/dptos/bioquimica-biolmol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETR% C3% 8DA. pdf](http://www.uco.es/dptos/bioquimica-biolmol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETR%20C3%8DA.pdf) (último acceso: 9 de febrero de 2016)*, 2010.
- [338] P. Flowers, K. Theopold, R. Langley, and W. R. Robinson, "Electronic Structure and Periodic Properties of Elements - Chemistry," in *Chemistry*, P. Flowers, K. Theopold, R. Langley, and W. R. Robinson, Eds. OpenStax, 2018, pp. 277–319.
- [339] I. N. Bhatti, "Effect of Annealing and Time of Crystallization on Structural and Optical Properties of PVDF Thin Film Using Acetone as Solvent," *IOSR J. Appl. Phys.*, vol. 4, no. 4, pp. 42–47, 2013, doi: 10.9790/4861-0444247.
- [340] S. M. Pawde and K. Deshmukh, "Investigation of the structural, thermal, mechanical, and optical properties of poly(methyl methacrylate) and poly(vinylidene fluoride) blends," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 114, no. 4, pp. 2169–2179, Nov. 2009, doi: 10.1002/app.30641.

- [341] R. P. Chahal, S. Mahendia, A. K. Tomar, and S. Kumar, "Effect of ultraviolet irradiation on the optical and structural characteristics of in-situ prepared PVP-ag nanocomposites," *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.*, vol. 4, no. 10, pp. 1546–1550, 2010.
- [342] S. K. Shahenoor Basha, G. Sunita Sundari, K. Vijay Kumar, and M. C. Rao, "Optical and dielectric properties of PVP based composite polymer electrolyte films," *Polym. Sci. - Ser. A*, vol. 59, no. 4, pp. 554–565, 2017, doi: 10.1134/S0965545X17040095.
- [343] K. Sreekanth, T. Siddaiah, N. O. Gopal, Y. Madhava Kumar, and C. Ramu, "Optical and electrical conductivity studies of VO₂⁺ doped polyvinyl pyrrolidone (PVP) polymer electrolytes," *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 4, no. 2, pp. 230–236, 2019, doi: 10.1016/j.jsamd.2019.06.002.
- [344] A. Rawat, H. K. Mahavar, S. Chauhan, A. Tanwar, and P. J. Singh, "Optical band gap of polyvinylpyrrolidone/polyacrilamide blend thin films," *Indian J. Pure Appl. Phys.*, vol. 50, no. 2, pp. 100–104, 2012.
- [345] E. Freire, O. Bianchi, J. N. Martins, E. E. C. Monteiro, and M. M. C. Forte, "Non-isothermal crystallization of PVDF/PMMA blends processed in low and high shear mixers," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 18–19, pp. 2674–2681, 2012, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.06.021.
- [346] J. N. Martins, T. S. Bassani, and R. V. B. Oliveira, "Morphological, viscoelastic and thermal properties of poly(vinylidene Fluoride)/POSS nanocomposites," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 32, no. 2, pp. 146–151, 2012, doi: 10.1016/j.msec.2011.10.009.
- [347] H. M. Zidan, E. M. Abdelrazek, A. M. Abdelghany, and A. E. Tarabiah, "Characterization and some physical studies of PVA/PVP filled with MWCNTs," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 1, pp. 904–913, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2018.04.023.
- [348] I. Elashmawi, E. Abdelrazek, and A. Yassin, "Influence of NiCl₂/CdCl₂ as Mixed Filler on Structural, Thermal and Electrical Properties of PVA/PVP Blend," *Br. J. Appl. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 30, pp. 4263–4279, 2014, doi: 10.9734/bjast/2014/12317.

- [349] V. N. Rai, C. Mukherjee, and B. Jain, "UV-Vis and FTIR spectroscopy of gamma irradiated polymethyl methacrylate," *Indian J. Pure Appl. Phys.*, vol. 55, no. 11, pp. 775–785, 2017.
- [350] M. A. Pantoja-Castro, J. F. Pérez-Robles, H. González-Rodríguez, Y. Vorobiev-Vasilievitch, H. V. Martínez-Tejada, and C. Velasco-Santos, "Synthesis and investigation of PMMA films with homogeneously dispersed multiwalled carbon nanotubes," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 140, no. 2–3, pp. 458–464, 2013, doi: 10.1016/j.matchemphys.2013.03.037.
- [351] N. Kouklin, M. Tzolov, D. Straus, A. Yin, and J. M. Xu, "Infrared absorption properties of carbon nanotubes synthesized by chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 19, pp. 4463–4465, 2004, doi: 10.1063/1.1812837.
- [352] A. Misra, P. Tyagi, P. Rai, and D. S. Misra, "FTIR Spectroscopy of Multiwalled Carbon Nanotubes: A Simple Approach to Study the Nitrogen Doping," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 6, pp. 1820–1823, Jun. 2007, doi: 10.1166/jnn.2007.723.
- [353] A. C. Dillon, T. Gennett, J. L. Alleman, K. M. Jones, P. A. Parilla, and M. J. Heben, "Carbon nanotube materials for hydrogen storage," *Proc. 2000 Hydrog. Progr. Rev.*, vol. maj 8-10, pp. 1–20, 2000, [Online]. Available: <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/26938jjj.pdf>.
- [354] J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, and V. Meunier, "Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes," *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 8, pp. 2581–2602, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2011.03.028.
- [355] H. Z. Zardini, A. Amiri, M. Shanbedi, M. Maghrebi, and M. Baniadam, "Enhanced antibacterial activity of amino acids-functionalized multi walled carbon nanotubes by a simple method," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 92, pp. 196–202, 2012, doi: 10.1016/j.colsurfb.2011.11.045.
- [356] I. Jerman, M. Koželj, and B. Orel, "The effect of polyhedral oligomeric silsesquioxane dispersant and low surface energy additives on spectrally selective paint coatings with self-cleaning properties," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 2, pp. 232–

245, 2010, doi: 10.1016/j.solmat.2009.09.008.

- [357] K. Chhouk, W. Diono, H. Kanda, and M. Goto, "Micronization for enhancement of curcumin dissolution via electrospraying technique," *ChemEngineering*, vol. 2, no. 4, pp. 1–10, 2018, doi: 10.3390/chemengineering2040060.
- [358] C. Léonard, J. L. Halary, and L. Monnerie, "Crystallization of Poly(vinylidene fluoride)-Poly(Methyl Methacrylate) Blends: Analysis of the Molecular Parameters Controlling the Nature of the Poly(Vinylidene Fluoride) Crystalline Phase," *Macromolecules*, vol. 21, no. 10, pp. 2988–2994, 1988, doi: 10.1021/ma00188a016.
- [359] X. Zhao, J. Cheng, J. Zhang, S. Chen, and X. Wang, "Crystallization behavior of PVDF/PMMA blends prepared by in situ polymerization from DMF and ethanol," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 8, pp. 3720–3728, 2012, doi: 10.1007/s10853-011-6221-1.
- [360] J. Sheth, D. Kumar, V. K. Tiwari, and P. Maiti, "Silicon carbide-induced piezoelectric β -phase in poly(vinylidene fluoride) and its properties," *J. Mater. Res.*, vol. 27, no. 14, pp. 1838–1845, Jul. 2012, doi: 10.1557/jmr.2012.117.
- [361] M. Li *et al.*, "Ferroelectric phase diagram of PVDF:PMMA," *Macromolecules*, vol. 45, no. 18, pp. 7477–7485, 2012, doi: 10.1021/ma301460h.
- [362] J. Sun *et al.*, "Modification on crystallization of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) by solvent extraction of poly(methyl methacrylate) (PMMA) in PVDF/PMMA blends," *Front. Mater. Sci.*, vol. 5, no. 4, pp. 388–400, Dec. 2011, doi: 10.1007/s11706-011-0152-2.
- [363] C. Singh *et al.*, "Carboxylated multiwalled carbon nanotubes based biosensor for aflatoxin detection," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 185, pp. 258–264, 2013, doi: 10.1016/j.snb.2013.04.040.
- [364] H. M. Heise, R. Kuckuk, A. K. Ojha, A. Srivastava, V. Srivastava, and B. P. Asthana, "Characterisation of carbonaceous materials using Raman spectroscopy: A comparison of carbon nanotube filters, single- And multi-walled nanotubes, graphitised porous carbon and graphite," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 40, no. 3, pp. 344–353, 2009, doi: 10.1002/jrs.2120.

- [365] R. J. Gregorio and N. NCP de Souza, "Effect of PMMA addition on the solution crystallization of the α and β phases of poly(vinylidene fluoride) (PVDF)," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 28, no. 2, pp. 432–436, Feb. 1995, doi: 10.1088/0022-3727/28/2/028.
- [366] Q. Meng, W. Li, Y. Zheng, and Z. Zhang, "Effect of poly(methyl methacrylate) addition on the dielectric and energy storage properties of poly(vinylidene fluoride)," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, p. NA-NA, 2010, doi: 10.1002/app.31777.
- [367] Kap Jin Kim, Yong Ju Cho, and Young Ho Kim, "Factors determining the formation of the β crystalline phase of poly(vinylidene fluoride) in poly(vinylidene fluoride)-poly(methyl methacrylate) blends," *Vib. Spectrosc.*, vol. 9, no. 2, pp. 147–159, 1995, doi: 10.1016/0924-2031(94)00092-U.
- [368] S. Mohamadi, N. Sharifi-Sanjani, and A. Foyouhi, "Evaluation of graphene nanosheets influence on the physical properties of PVDF/PMMA blend," *J. Polym. Res.*, vol. 20, no. 1, 2013, doi: 10.1007/s10965-012-0046-8.
- [369] Y. P. Mahant, S. B. Kondawar, M. Bhute, and D. V. Nandanwar, "Electrospun Poly (Vinylidene Fluoride)/Poly (Methyl Methacrylate) Composite Nanofibers Polymer Electrolyte for Batteries," *Procedia Mater. Sci.*, vol. 10, no. Cnt 2014, pp. 595–602, 2015, doi: 10.1016/j.mspro.2015.06.011.
- [370] R. J. Gregorio, "Determination of the α , β , and γ crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 100, no. 4, pp. 3272–3279, 2006, doi: 10.1002/app.23137.
- [371] W. Eisenmenger, H. Schmidt, and B. Dehlen, "Space charge and dipoles in polyvinylidene fluoride," *Brazilian J. Phys.*, vol. 29, no. 2, pp. 295–305, Jun. 1999, doi: 10.1590/S0103-97331999000200011.
- [372] R. Gregorio and D. S. Borges, "Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride)," *Polymer (Guildf.)*, vol. 49, no. 18, pp. 4009–4016, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.polymer.2008.07.010.
- [373] Y. K. A. Low, N. Meenubharathi, N. D. Niphadkar, F. Y. C. Boey, and K. W. Ng, " α - and

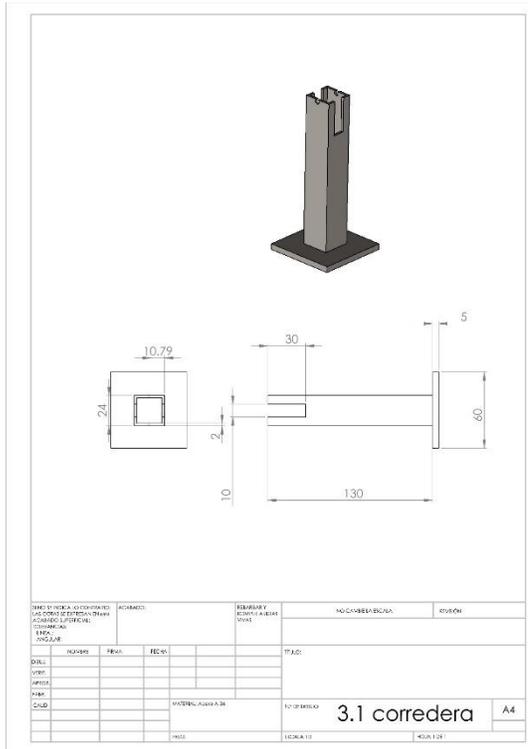
- β -Poly(Vinylidene Fluoride) Evoke Different Cellular Behaviours,” *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, vol. 22, no. 12, pp. 1651–1667, Jan. 2011, doi: 10.1163/092050610X519471.
- [374] A. J. Lovinger, D. D. Davis, R. E. Cais, and J. M. Kometani, “The role of molecular defects on the structure and phase transitions of poly(vinylidene fluoride),” *Polymer (Guildf.)*, vol. 28, no. 4, pp. 617–626, 1987, doi: 10.1016/0032-3861(87)90478-2.
- [375] S. Mishra, L. Unnikrishnan, S. K. Nayak, and S. Mohanty, “Advances in Piezoelectric Polymer Composites for Energy Harvesting Applications: A Systematic Review,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 304, no. 1, p. 1800463, Jan. 2019, doi: 10.1002/mame.201800463.
- [376] R. Gregorio and R. C. Capitão, “Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized poly(vinylidene fluoride),” *J. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 2, pp. 299–306, 2000, doi: 10.1023/A:1004737000016.
- [377] P. Kuivalainen, H. Stubb, H. Isotalo, P. Yli-Lahti, and C. Holmström, “Electrical and optical properties of FeCl₃-doped polyparaphenylene [(p-C₆H₄)_x],” *Phys. Rev. B*, vol. 31, no. 12, pp. 7900–7909, Jun. 1985, doi: 10.1103/PhysRevB.31.7900.
- [378] Z. F. Li, G. H. Luo, W. P. Zhou, F. Wei, R. Xiang, and Y. P. Liu, “The quantitative characterization of the concentration and dispersion of multi-walled carbon nanotubes in suspension by spectrophotometry,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 15, pp. 3692–3698, Aug. 2006, doi: 10.1088/0957-4484/17/15/012.
- [379] C. Zeng, N. Hossieny, C. Zhang, and B. Wang, “Synthesis and processing of PMMA carbon nanotube nanocomposite foams,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 51, no. 3, pp. 655–664, 2010, doi: 10.1016/j.polymer.2009.12.032.
- [380] A. C. Zaman and C. Kaya, “Determination of Quantity of Materials in Suspensions and in Electrophoretic Coatings by UV-Visible Absorption Spectroscopy,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 11, pp. D3109–D3111, 2015, doi: 10.1149/2.0261511jes.
- [381] M. S. Strano *et al.*, “The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 3, no.

- 1–2, pp. 81–86, 2003, doi: 10.1166/jnn.2003.194.
- [382] Y. Huang, Y. Zheng, W. Song, Y. Ma, J. Wu, and L. Fan, “Poly(vinyl pyrrolidone) wrapped multi-walled carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composite hydrogels,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 42, no. 10, pp. 1398–1405, 2011, doi: 10.1016/j.compositesa.2011.06.003.
- [383] N. Kocharova, T. Ääritalo, J. Leiro, J. Kankare, and J. Lukkari, “Aqueous dispersion, surface thiolation, and direct self-assembly of carbon nanotubes on gold,” *Langmuir*, vol. 23, no. 6, pp. 3363–3371, 2007, doi: 10.1021/la0631522.
- [384] J. Zhang, J. K. Lee, Y. Wu, and R. W. Murray, “Photoluminescence and electronic interaction of anthracene derivatives adsorbed on sidewalls of single-walled carbon nanotubes,” *Nano Lett.*, vol. 3, no. 3, pp. 403–407, 2003, doi: 10.1021/nl025952c.
- [385] V. C. Moore *et al.*, “Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants,” *Nano Lett.*, vol. 3, no. 10, pp. 1379–1382, Oct. 2003, doi: 10.1021/nl034524j.
- [386] Aldrich, “Carbon nanotube, multi-walled, carboxylic acid functionalized thin, extent of labeling: 8% carboxylic acid functionalized, avg. diam. \times L 9.5 nm \times 1.5 μ m,” *sigmaaldrich.com*, 2018.
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/755125?lang=es®ion=MX> (accessed Mar. 28, 2020).
- [387] M. El Achaby, F. Z. Arrakhiz, S. Vaudreuil, E. M. Essassi, and A. Qaiss, “Piezoelectric β -polymorph formation and properties enhancement in graphene oxide - PVDF nanocomposite films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 19, pp. 7668–7677, 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.04.118.
- [388] T. U. Patro, M. V. Mhalgi, D. V. Khakhar, and A. Misra, “Studies on poly(vinylidene fluoride)-clay nanocomposites: Effect of different clay modifiers,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 49, no. 16, pp. 3486–3499, 2008, doi: 10.1016/j.polymer.2008.05.034.
- [389] C. McClory, T. McNally, M. Baxendale, P. Pötschke, W. Blau, and M. Ruether, “Electrical and rheological percolation of PMMA/MWCNT nanocomposites as a

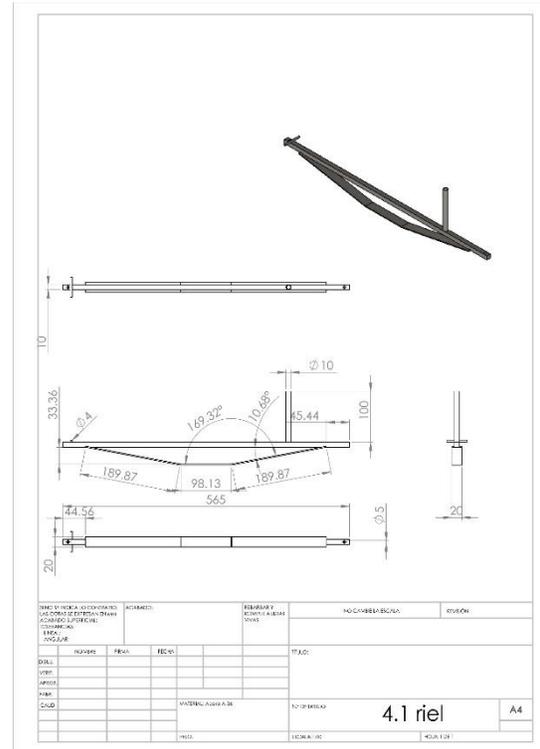
function of CNT geometry and functionality," *Eur. Polym. J.*, vol. 46, no. 5, pp. 854–868, 2010, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2010.02.009.

- [390] G. Zamfirova, V. Gaydarov, F. Faraguna, E. Vidović, and A. Jukić, "Influence of carbon nanotubes functionalization on the mechanical properties of polymethacrylate nanocomposites," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 510, pp. 169–175, 2016, doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.08.031.
- [391] O. Zhou *et al.*, "Defects in Carbon Nanostructures," *Science (80-.)*, vol. 263, no. 5154, pp. 1744–1747, Mar. 1994, doi: 10.1126/science.263.5154.1744.

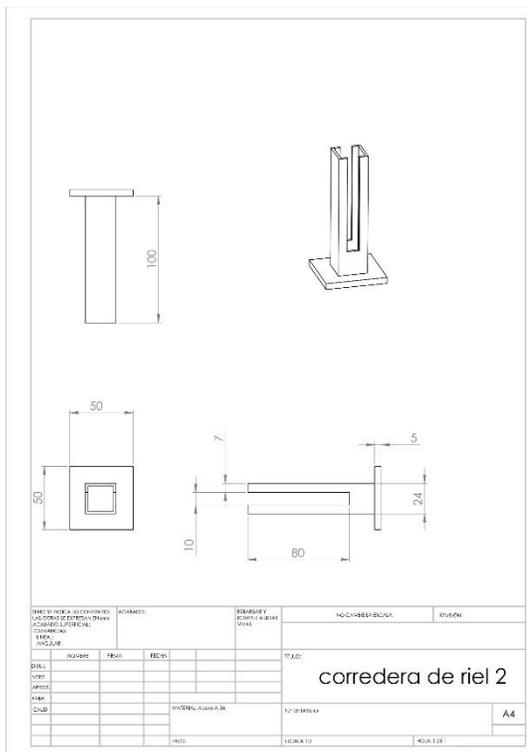
A-1.3 CORREDERA



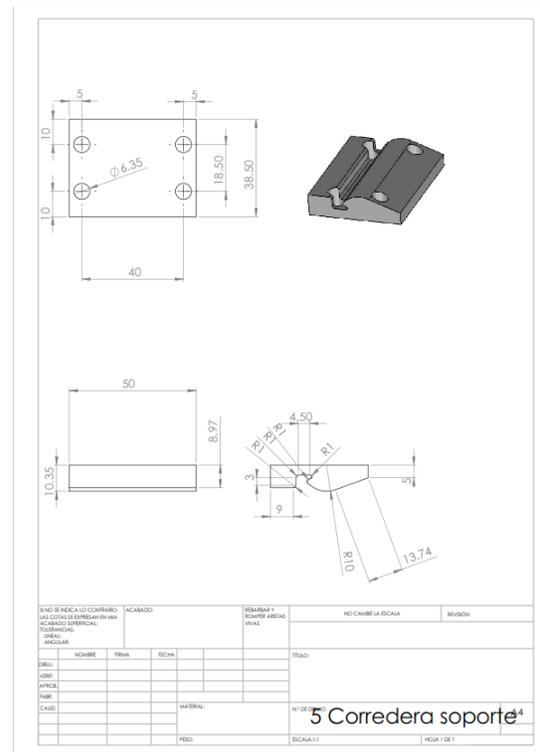
A-1.5 RIEL



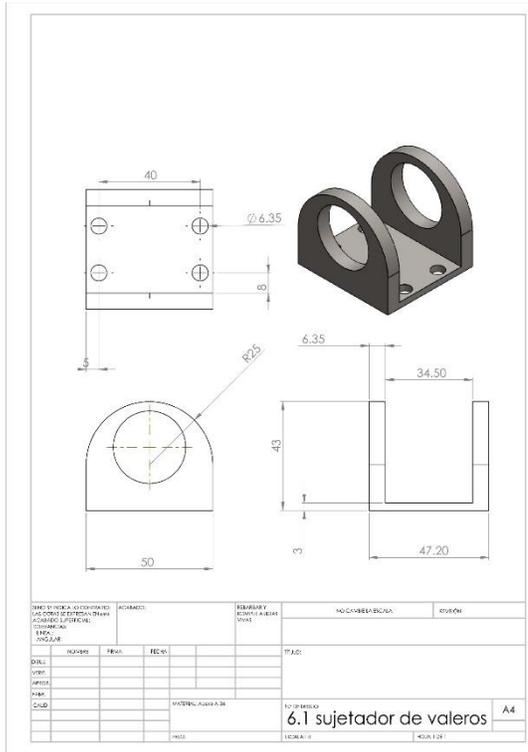
A-1.4 CORREDERA DE RIEL



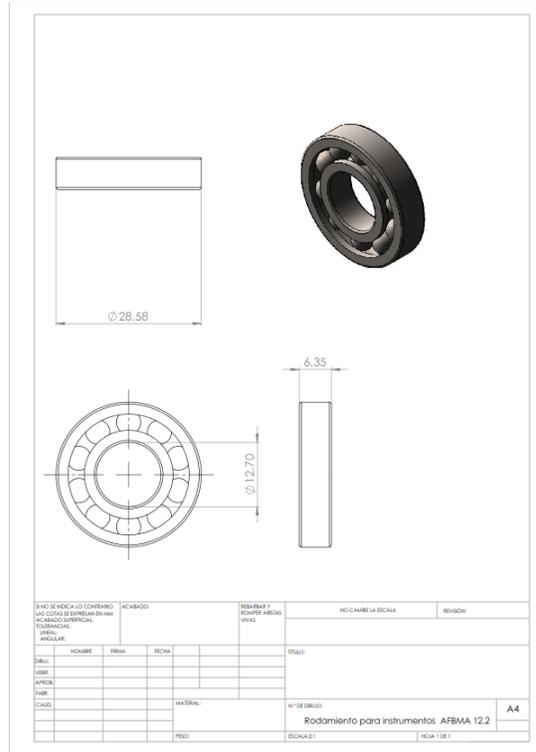
A-1.6 CORREDERA SOPORTE



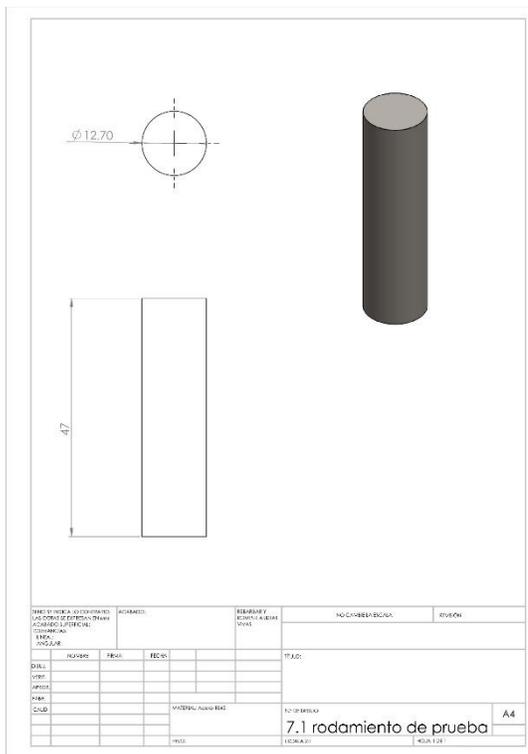
A-1.7 SUJETADOR DE VALEROS



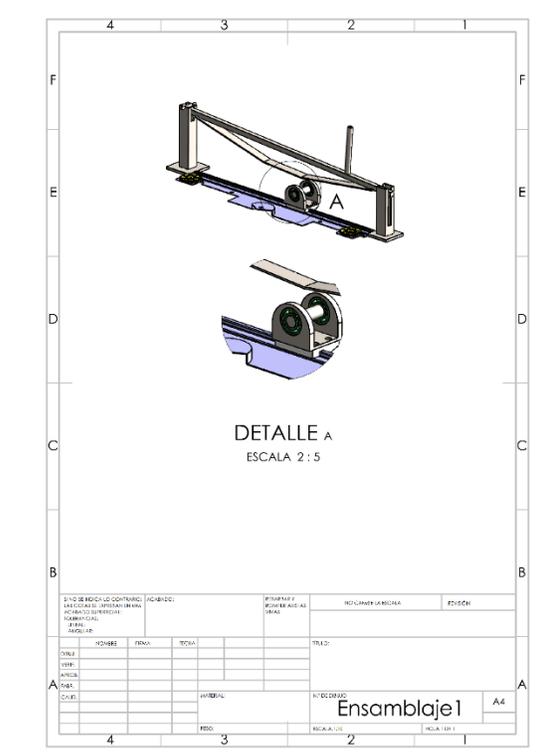
A-1.9 RODAMIENTO AFBMA 12.2



A-1.8 RODAMIENTO DE PRUEBA



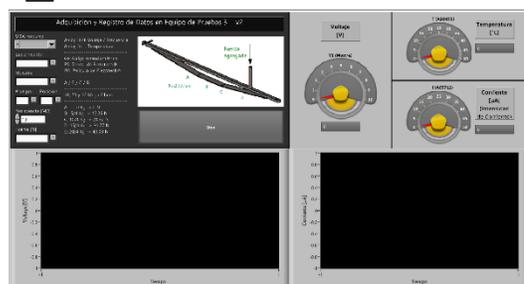
A-1.10 ENSAMBLAJE



A-2: DOCUMENTACIÓN APDEP3

ARDEP3 v2.09A.vi
 C:\Users\ACER\OneDrive - Universidad Autónoma del Estado de Morelos\DI\CA\Proyecto\laboratorios\ Sensores de Fibra Óptica (Dr. Basurto)\ARDEP3\v2 ARDEP3 (DICA)\ARDEP3 v2.09A.vi
 Last modified on 22/01/2020 at 15:13
 Printed on 24/02/2020 at 10:09

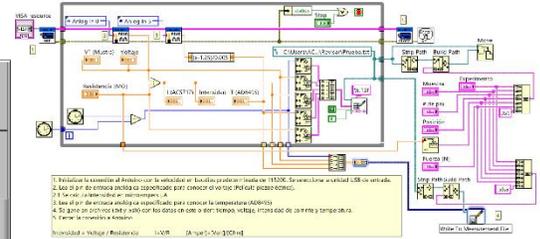
ARDEP3 v2.09A.vi



Stop
 VISA resource
 VISA resource name specifies the resource to be opened. The VISA resource name control also specifies the session and class.
 Fuerza [N]
 Posición
 Muestra
 # de pru
 Resistencia [MO][Resistencia [MO]]
 Experimento
 V1 (Muestra)
 Voltaje [graf][Voltaje]
 T (AD8495)
 Intensidad
 I (ACS712)

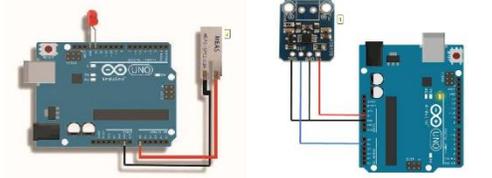
ARDEP3 v2.09A.vi
 C:\Users\ACER\OneDrive - Universidad Autónoma del Estado de Morelos\DI\CA\Proyecto\laboratorios\ Sensores de Fibra Óptica (Dr. Basurto)\ARDEP3\v2 ARDEP3 (DICA)\ARDEP3 v2.09A.vi
 Last modified on 22/01/2020 at 15:13
 Printed on 24/02/2020 at 10:09

Page 1  ARDEP3 v2.09A.vi
 C:\Users\ACER\OneDrive - Universidad Autónoma del Estado de Morelos\DI\CA\Proyecto\laboratorios\ Sensores de Fibra Óptica (Dr. Basurto)\ARDEP3\v2 ARDEP3 (DICA)\ARDEP3 v2.09A.vi
 Last modified on 22/01/2020 at 15:13
 Printed on 24/02/2020 at 10:09

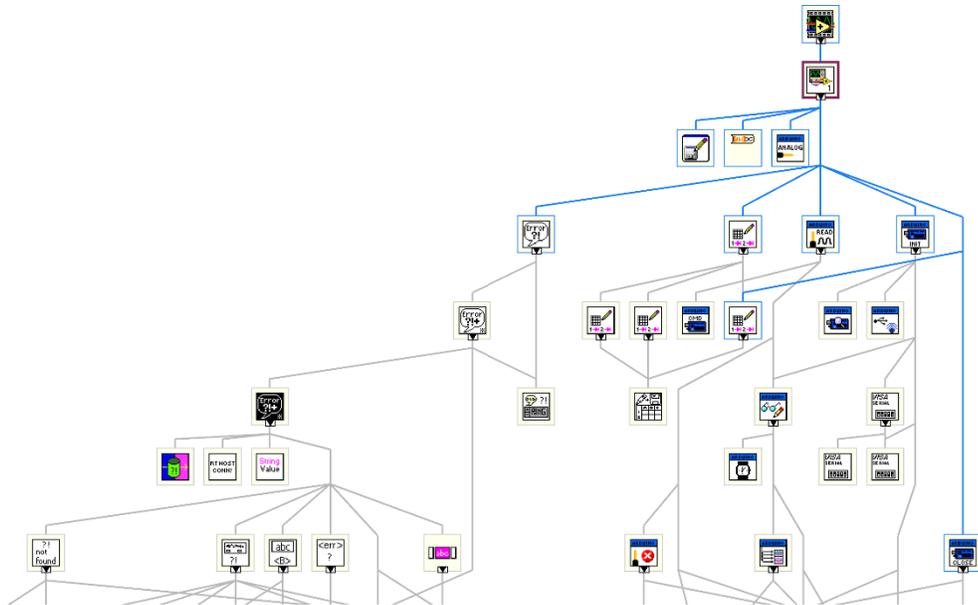


1. Realizar la conexión al módulo con la velocidad en función de la tensión de trabajo de 1150V. Se recomienda un cable USB de 2 metros.
2. Se debe utilizar un cable de conexión para conectar el voltaje por cable (puede ser de 2 metros).
3. Se debe utilizar un cable de conexión para conectar la temperatura (AD8495).
4. Se debe utilizar un cable de conexión para conectar la corriente (ACS712).
5. Tener la revisión a mano.

Voltaje = Voltaje / Resistencia = I (V) / (A) (I = V / R) (V)



Page 3  ARDEP3 v2.09A.vi
 C:\Users\ACER\OneDrive - Universidad Autónoma del Estado de Morelos\DI\CA\Proyecto\laboratorios\ Sensores de Fibra Óptica (Dr. Basurto)\ARDEP3\v2 ARDEP3 (DICA)\ARDEP3 v2.09A.vi
 Last modified on 22/01/2020 at 15:13
 Printed on 24/02/2020 at 10:10

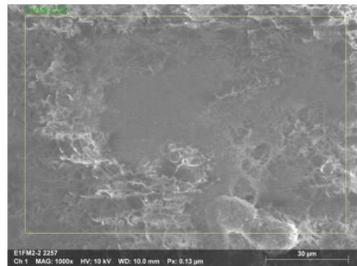


APÉNDICE B: EDS

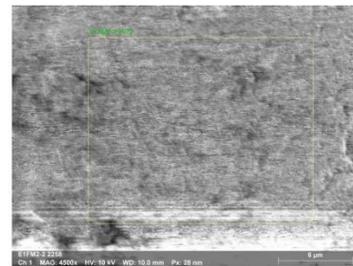
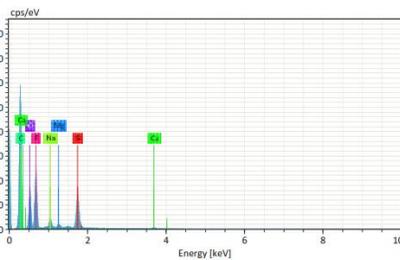
B-1: E1

B-1.1 E1M50

Application Note



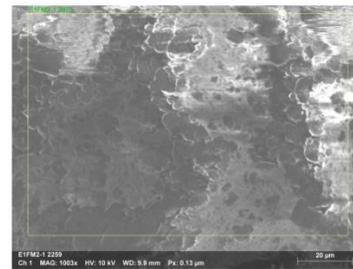
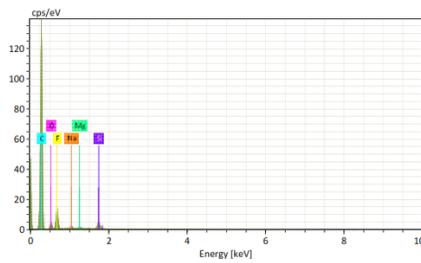
Element	At. No.	Netto [%]	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom. abs. error [%]	rel. error [%]
					(1 sigma)	(1 sigma)
Carbon	6	82598	69.93	51.25	62.42	7.99
Fluorine	9	39830	29.52	21.63	16.66	3.57
Oxygen	8	24221	23.16	16.97	15.52	2.94
Silicon	14	29405	10.10	7.40	3.86	0.44
Sodium	11	4517	2.17	1.59	1.01	0.16
Magnesium	12	2368	0.65	0.48	0.29	0.06
Calcium	20	1466	0.92	0.68	0.25	0.07
Sum		136.46		100.00	100.00	



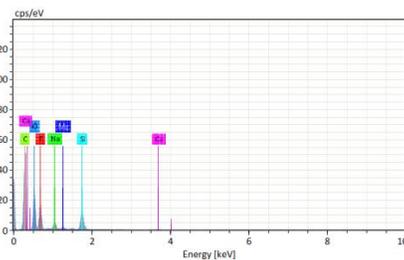
9/3/2019

Page 1 / 10

Page 2 / 10



Element	At. No.	Netto [%]	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom. abs. error [%]	rel. error [%]
					(1 sigma)	(1 sigma)
Carbon	6	159058	79.15	79.35	85.75	8.73
Fluorine	9	18381	11.48	11.51	7.86	1.51
Oxygen	8	5732	5.96	5.97	4.84	0.94
Silicon	14	8522	2.35	2.36	1.09	0.13
Sodium	11	2116	0.54	0.54	0.31	0.06
Magnesium	12	1266	0.27	0.27	0.15	0.04
Sum		99.75		100.00	100.00	

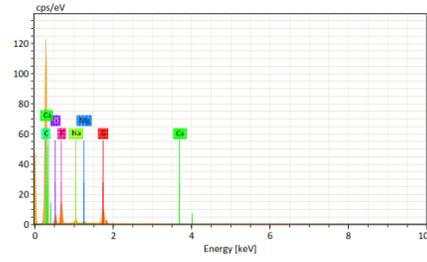


Page 3 / 10

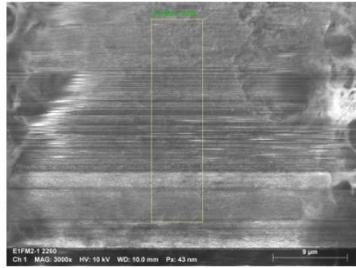
Page 4 / 10



Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%]	rel. error [%]
						(1 sigma)	(1 sigma)
Carbon	6	70749	66.41	43.73	54.25	7.66	11.54
Oxygen	8	43929	41.25	27.16	25.30	4.94	11.97
Fluorine	9	32660	28.46	18.74	14.70	3.50	12.30
Silicon	14	28418	10.60	6.98	3.70	0.46	4.38
Sodium	11	9759	3.55	2.34	1.52	0.24	6.81
Magnesium	12	3089	0.93	0.62	0.38	0.08	8.41
Calcium	20	689	0.66	0.44	0.16	0.06	9.39
		Sum	151.87	100.00	100.00		

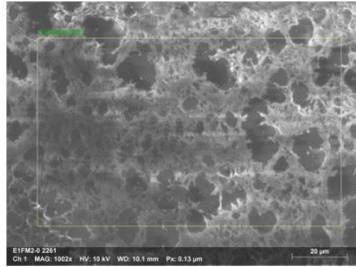


Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%]	rel. error [%]
						(1 sigma)	(1 sigma)
Carbon	6	141078	74.74	74.74	82.77	8.30	11.10
Fluorine	9	19743	11.74	11.74	8.22	1.53	13.06
Oxygen	8	7385	7.12	7.12	5.92	1.07	15.01
Silicon	14	17641	4.62	4.62	2.19	0.22	4.74
Sodium	11	4064	0.98	0.98	0.57	0.09	8.95
Magnesium	12	1657	0.34	0.34	0.19	0.05	13.60
Calcium	20	794	0.46	0.46	0.15	0.05	10.86
		Sum	100.00	100.00	100.00		

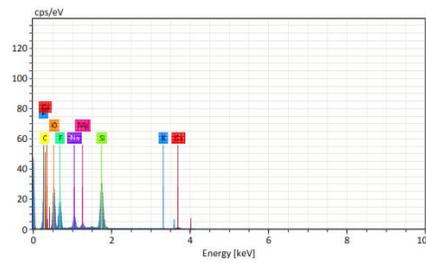


Page 5 / 10

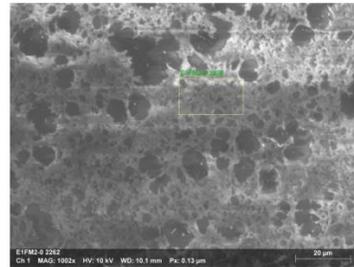
Page 6 / 10



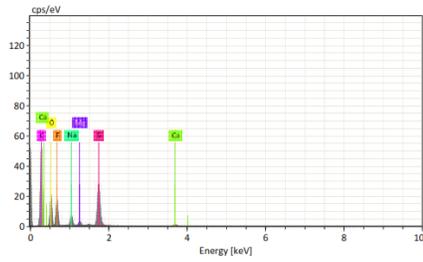
Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%]	rel. error [%]
						(1 sigma)	(1 sigma)
Carbon	6	44880	50.00	38.48	50.46	5.97	11.94
Oxygen	8	36370	32.44	24.96	24.57	3.95	12.17
Fluorine	9	26140	20.87	16.06	13.31	2.63	12.59
Silicon	14	55417	19.29	14.84	8.32	0.82	4.24
Sodium	11	11650	3.86	2.97	2.04	0.26	6.72
Magnesium	12	4450	1.24	0.96	0.62	0.09	7.56
Calcium	20	2833	2.01	1.55	0.61	0.11	5.29
Potassium	19	427	0.23	0.18	0.07	0.04	17.41
		Sum	129.94	100.00	100.00		



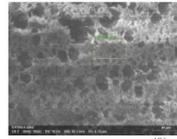
Page 7 / 10



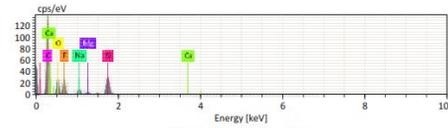
Page 8 / 10



Element	At. No.	Netto [%]	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%]	rel. error [%]
						(1 sigma)	(1 sigma)
Carbon	6	61714	61.34	48.49	60.87	7.15	11.65
Oxygen	8	24291	25.09	19.84	18.69	3.15	12.57
Fluorine	9	21484	16.32	12.90	10.24	2.10	12.88
Silicon	14	53367	17.47	13.81	7.41	0.74	4.25
Sodium	11	10430	3.20	2.53	1.66	0.22	6.88
Calcium	20	2799	2.04	1.61	0.61	0.11	5.28
Magnesium	12	4052	1.05	0.83	0.52	0.08	7.97
		Sum	126.49	100.00	100.00		



Name Date Time HV Mag WD
 E1FM2-0 2262 9/3/2019 1:35:51 PM 10.0 keV 1002x 10.1 mm

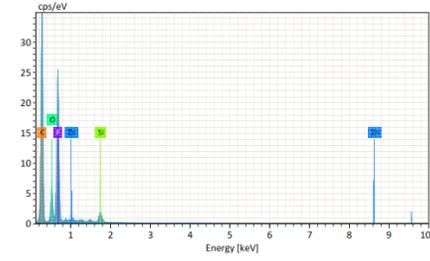
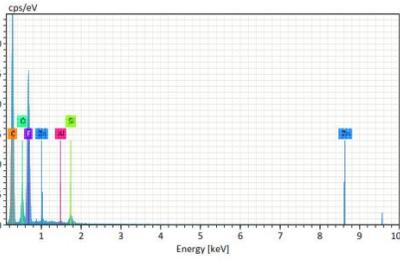
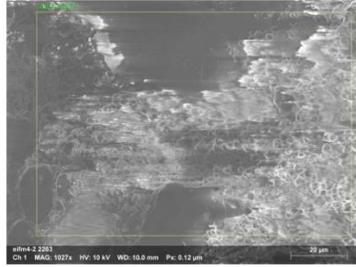


Name	Date	Time	HV [kV]	Real time [s]	Dead time [%]	Pulses [cps]
E1FM2-2 2971	9/3/2019	1:27:13 PM	10.0	24.056	13	12.013
E1FM2-2 2972	9/3/2019	1:29:23 PM	10.0	19.710	16	15.195
E1FM2-1 2973	9/3/2019	1:31:26 PM	10.0	28.920	11	9.704
E1FM2-1 2974	9/3/2019	1:33:25 PM	10.0	19.753	16	15.137
E1FM2-0 2975	9/3/2019	1:35:14 PM	10.0	20.296	16	14.703
E1FM2-0 2976	9/3/2019	1:36:09 PM	10.0	20.053	16	14.907

Spectrum	C	O	F	Na	Mg	Si	K	Ca
E1FM2-2 2971	62.42	15.52	16.66	1.01	0.29	3.86	0.25	
E1FM2-2 2972	85.75	4.84	7.86	0.31	0.15	1.09		
E1FM2-1 2973	54.25	25.30	14.70	1.52	0.38	3.70	0.16	
E1FM2-1 2974	82.77	5.92	8.22	0.57	0.19	2.19	0.15	
E1FM2-0 2975	50.46	24.57	13.11	2.04	0.62	3.32	0.07	0.61
E1FM2-0 2976	60.87	18.69	10.24	1.66	0.52	7.41	0.61	
Mean	66.09	15.81	11.83	1.18	0.36	4.43	0.07	0.35
Sigma	14.77	8.87	3.61	0.67	0.19	2.87	0.00	0.23
SigmaMean	6.03	3.62	1.47	0.27	0.08	1.17	0.00	0.10

B-1.2 E1M70

Application Note

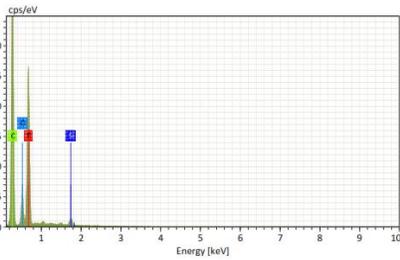
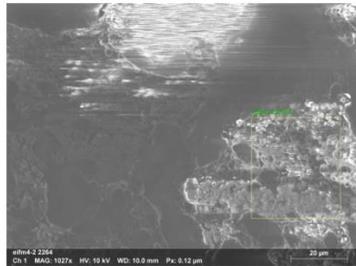


Element	At. No.	Netto [%]	Mass Norm. [%]	Atom. [%]	abs. error [% (1 sigma)]	rel. error [% (1 sigma)]
Carbon	6	699489 51.71	52.17	62.65	5.85	11.32
Fluorine	9	73183 34.69	35.00	26.57	4.01	11.55
Oxygen	8	16652 10.91	11.01	9.93	1.45	13.33
Silicon	14	6276 1.54	1.55	0.80	0.09	6.05
Zinc	30	610 0.26	0.26	0.06	0.05	18.27
Sum		99.12	100.00	100.00		

9/4/2019

Page 1 / 2

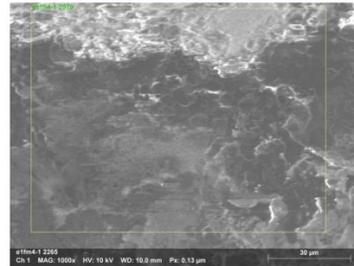
Page 2 / 2

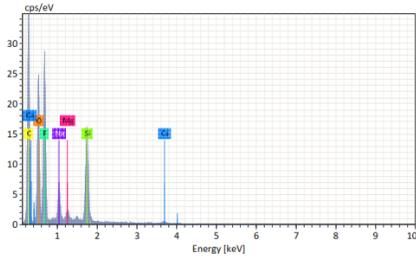


Element	At. No.	Netto [%]	Mass Norm. [%]	Atom. [%]	abs. error [% (1 sigma)]	rel. error [% (1 sigma)]
Carbon	6	113298 56.02	56.43	66.44	6.29	11.23
Fluorine	9	64191 31.00	31.23	23.25	3.61	11.66
Oxygen	8	15300 10.50	10.58	9.35	1.41	13.47
Silicon	14	4650 1.16	1.17	0.59	0.08	6.69
Sodium	11	2384 0.59	0.60	0.37	0.06	10.95
Sum		99.28	100.00	100.00		

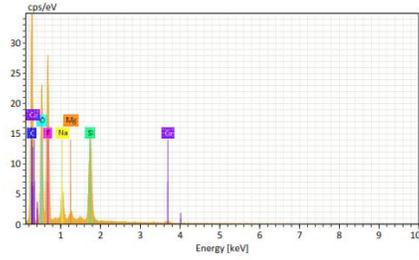
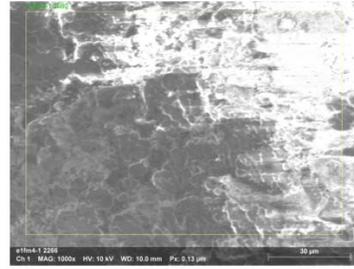
Page 3 / 11

Page 4 / 11

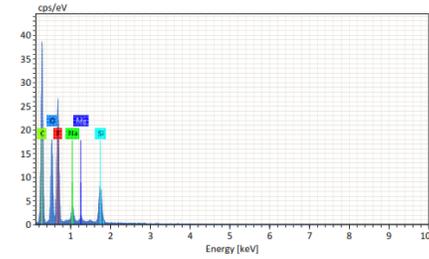
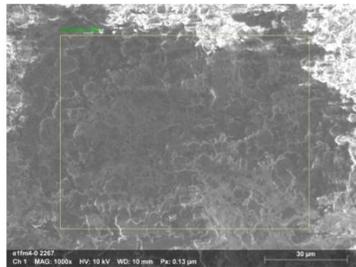




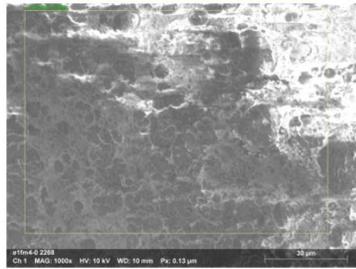
Element	At. No.	Netto [%]	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom. [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Carbon	6	50534	53.81	36.80	47.70	6.36	11.82
Oxygen	8	38844	34.75	23.77	23.13	4.21	12.10
Fluorine	9	47774	39.03	26.69	21.87	4.64	11.89
Silicon	14	34547	13.11	8.97	4.97	0.57	4.32
Sodium	11	9445	3.55	2.43	1.65	0.24	6.82
Magnesium	12	3179	0.99	0.68	0.43	0.08	8.25
Calcium	20	1080	0.58	0.67	0.26	0.07	7.50
Sum		146.22	100.00	100.00			



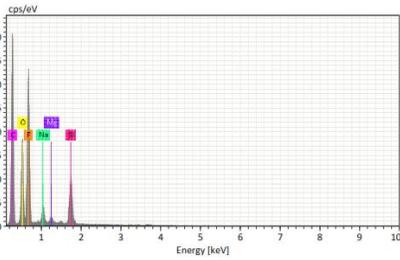
Element	At. No.	Netto [%]	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom. [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Carbon	6	58631	57.97	39.71	50.70	6.78	11.70
Oxygen	8	37632	33.45	22.91	21.96	4.06	12.14
Fluorine	9	47332	37.45	25.65	20.71	4.46	11.91
Silicon	14	33044	12.09	8.28	4.52	0.52	4.34
Sodium	11	9057	3.27	2.24	1.50	0.23	6.89
Magnesium	12	3025	0.90	0.62	0.39	0.08	8.52
Calcium	20	1021	0.86	0.59	0.22	0.07	7.93
Sum		145.99	100.00	100.00			



Element	At. No.	Netto [%]	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom. [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Carbon	6	69800	42.29	42.46	53.12	4.89	11.57
Fluorine	9	54285	28.13	28.24	22.34	3.32	11.81
Oxygen	8	35412	21.13	21.22	19.93	2.59	12.24
Silicon	14	22707	5.56	5.58	2.99	0.26	4.62
Sodium	11	8079	1.97	1.98	1.29	0.15	7.42
Magnesium	12	2575	0.52	0.53	0.32	0.06	10.70
Sum		99.60	100.00	100.00			



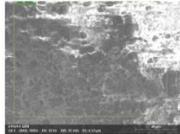
Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [1-sigma]	rel. error [%]
Carbon	6	65206	41.22	41.47	52.33	4.79	11.63
Fluorine	9	58336	29.97	30.16	24.06	3.52	11.74
Oxygen	8	32430	19.59	19.71	18.67	2.42	12.35
Silicon	14	24794	6.17	6.21	3.35	0.28	4.56
Sodium	11	7697	1.91	1.92	1.27	0.14	7.48
Magnesium	12	2553	0.52	0.52	0.33	0.06	10.66
Sum		99.39		100.00	100.00		



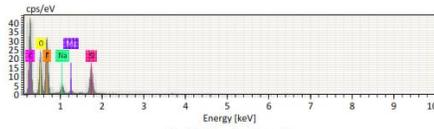
Page 9 / 11

Page 10 / 11

Application Note



Name	Date	Time	HV [kV]	MAG	WD [mm]
e1f1m4-0 2268	9/4/2019	11:51:06 AM	10.0	1000x	10.0



Name	Date	Time	HV [kV]	Real time [s]	Dead time [%]	Pulses [cps]
e1f1m4-2 2977	9/4/2019	11:43:19 AM	10.0	42.744	7	6.305
e1f1m4-2 2978	9/4/2019	11:45:25 AM	10.0	46.134	7	5.821
e1f1m4-1 2979	9/4/2019	11:47:23 AM	10.0	25.066	13	11.457
e1f1m4-1 2980	9/4/2019	11:48:21 AM	10.0	25.947	13	11.293
e1f1m4-0 2981	9/4/2019	11:50:12 AM	10.0	31.965	10	8.686
e1f1m4-0 2982	9/4/2019	11:51:24 AM	10.0	27.929	11	10.104

Spectrum	C	O	F	Na	Mg	Si	Ca	Zn
e1f1m4-2 2977	62.65	9.93	26.57		0.80	0.06		
e1f1m4-2 2978	66.44	9.35	23.25	0.37	0.59			
e1f1m4-1 2979	47.70	23.13	21.87	1.65	0.48	4.97	0.26	
e1f1m4-1 2980	50.70	21.96	20.71	1.50	0.39	4.52	0.22	
e1f1m4-0 2981	53.12	19.93	22.34	1.29	0.32	2.99		
e1f1m4-0 2982	52.33	18.67	24.06	1.27	0.33	3.35		
Mean	55.49	17.16	23.13	1.21	0.37	2.87	0.24	0.06
Sigma	7.36	6.03	2.04	0.50	0.05	1.84	0.02	0.00
SigmaMean	3.00	2.46	0.83	0.20	0.02	0.75	0.01	0.00

9/4/2019

11. Page

