

Euskal Herriko Unibertsitatea/Universidad del País Vasco

Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Bilbao

**Departamento de Ingeniería Minero-Metalúrgica y Ciencia de
los Materiales**



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

**PROCESADO, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES
DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ
TERMOPLÁSTICA Y NANOREFUERZOS DE
CARBONO**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR:**

BLADIMIR AZDRUBAL RAMON VALENCIA

BAJO LA DIRECCIÓN DEL DOCTOR

JOSE RAMON SARASUA

Bilbao, 2011

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis ha sido realizada en el *Grupo de Investigación de Biopolímeros y Materiales Termoplásticos* (BMTP) en el Departamento de Ingeniería Minera y Metalúrgica y Ciencia de los Materiales de la E.T.S. de Ingeniería de Bilbao bajo la dirección del profesor Dr. Jose Ramon Sarasua Oiz a quien reconozco la confianza en mí depositada para la realización de esta tesis doctoral. Agradezco su continua ayuda y consejos que sin duda han hecho mejorar mi formación tanto académica como investigadora.

Agradecer a los profesores del Departamento y en especial a mis compañeros de laboratorio quienes contribuyeron a perfeccionar este trabajo, además de reconocer el trato y la hospitalidad que me brindaron a lo largo de estos años, dejando en mí un bonito recuerdo de simpatía y amistad.

Reconocer el apoyo económico de la Universidad de Pamplona Colombia así como de la Universidad del País Vasco

Dar las gracias al Departamento de Ingeniería Mecánica por dejarme trabajar en el taller mecánico donde inicie mis primeras prácticas relacionadas con la fabricación de probetas moldeadas por inyección. Una mención especial a Eduardo Sasía Boya por el apoyo tanto en lo profesional como en lo personal.

Extender también mis agradecimientos al centro tecnológico (Tekniker de Eibar) por brindarme la oportunidad de realizar el estudio de tribología de algunos de los compuestos. De igual forma a los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la Universidad del País Vasco, principalmente en el análisis de muestras a través de microscopía electrónica de barrido y de transmisión.

Expresar un reconocimiento especial a mi familia por estar siempre en los buenos y malos momentos por los que he atravesado a lo largo de estos años, en especial a mi señora madre a quien le dedico de todo corazón la siguiente tesis doctoral, a mi padre y hermanos sin dejar aún lado a Harold Andres mi hijo amado, de seguro que sin este apoyo me sería casi imposible llevar a cabo este trabajo.

Finalmente, a todas aquellas personas con las que compartí momentos inolvidables trayendo conmigo una amistad sincera e incondicional. Espero algún día acogerlos en Colombia con el mismo cariño y entrega que recibí de ustedes.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS	1
1.1.1. Consideraciones iniciales	2
1.1.2. Consumo y futuro de los termoplásticos.....	2
1.1.3. Aplicaciones de los termoplásticos de ingeniería y de alto rendimiento	5
1.2. ESTRUCTURA SUPRAMOLECULAR DE POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS	9
1.2.1. Cristalinidad	9
1.2.1.1. Cinética de cristalización de polímeros.....	11
1.2.2. Estado amorfo.....	16
1.2.2.1. Fracción amorfa móvil (MAF).....	16
1.2.2.2. Fracción amorfa rígida (RAF).....	18
1.2.2.3. Fragilidad dinámica de polímeros.....	20
1.3. CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON FIBRAS DE CARBONO	22
1.3.1. Generalidades	22
1.3.2. Fibras de carbono.....	23
1.3.3. Nanorrefuerzos de tipo carbonoso: CNF Y CNT	27
1.3.3.1. Definición de nanocomposite.....	27
1.3.3.2. Nanofibras de carbono CNF.....	30
1.3.3.3. Nanotubos de carbono CNT.....	34
1.3.4. Mecanismos de deformación en composites de fibra corta	37
1.4. ANTECEDENTES DE POLÍMEROS REFORZADOS CON NANOFIBRAS DE CARBONO Y NANOTUBOS DE CARBONO	41
1.5. POSIBLES APLICACIONES TECNOLÓGICAS Y ESTRUCTURALES DE COMPOSITES BASADOS EN MATRICES POLIMÉRICAS UTILIZANDO NANOFILAMENTOS DE CARBONO COMO MATERIAL DE REFUERZO	47
1.6. OBJETIVOS DE LA TESIS	56
2. PARTE EXPERIMENTAL	58
2.1. MATERIAS PRIMAS	58

2.1.1.	Polisulfuro de fenileno (PPS)	58
2.1.2.	Poliéteréter cetona (PEEK)	60
2.1.3.	Poliéteréter cetona (PEEK) / 30% fibras de carbono.....	62
2.1.4.	Poliéter Sulfona (PES)	63
2.1.5.	Nanofibras de carbono (CNF)	65
2.1.6.	Nanotubos de carbono (CNT)	67
2.2.	PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS Y FABRICACIÓN DE PROBETAS.....	68
2.2.1.	Mezclado mecánico, amasado, moldeo por compresión y troquelado	68
2.2.2.	Mezclado mecánico mediante extrusión seguido de moldeo por inyección.....	70
2.2.2.1.	Mezclado mecánico mediante extrusión en estado fundido.....	70
2.2.2.2.	Obtención de probetas moldeadas por inyección.....	71
3.	MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN	74
3.1.	CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.....	75
3.1.1.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	74
3.1.2.	Análisis dinámico mecánico (DMA)	76
3.1.3.	Termogravimetría (TGA).....	78
3.2.	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.....	79
3.2.1.	Ensayos de tracción	79
3.2.2.	Ensayos de resistencia al impacto Charpy	81
3.2.3.	Ensayos tribológicos de fricción y desgaste.....	82
3.3.	CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL	83
3.3.1.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	83
3.3.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	84
3.3.3.	Microscopía de fuerzas atómicas (AFM).....	86
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	88
4.1.	CARACTERIZACIÓN FÍSICO-MECÁNICA DE COMPOSITOS DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA DE PEEK REFORZADA CON FIBRAS CORTAS DE CARBONO (FC) Y NANOFIBRAS DE CARBONO (CNF)	90
4.1.1.	Análisis térmico mediante DSC	91

4.1.2.	Cinética de cristalización isotérmica	92
4.1.3.	Comportamiento a tracción	98
4.1.4.	Análisis dinámico-mecánico (DMA).....	102
4.1.5.	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	103
4.1.6.	Ensayos tribológicos de fricción y desgaste.....	106
4.1.7.	Conclusiones	112
4.2.	MATERIALES COMPUESTOS DE POLISULFURO DE FENILENO (PPS) REFORZADO DE NANOFIBRAS DE CARBONO (CNF): PROCESADO, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES.....	114
4.2.1.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	115
4.2.2.	Análisis dinámico-mecánico (DMA).....	124
4.2.3.	Comportamiento mecánico en tracción	127
4.2.4.	Microscopía de fuerzas atómicas (AFM).....	130
4.2.5.	Análisis comparativo de las propiedades mecánicas y térmicas de compuestos obtenidos a través de los procesos de amasado-moldeado por compresión (A-MC) y extruido- moldeado por inyección (E-MI)	132
4.2.5.1.	Relación entre las propiedades térmicas por (DSC).....	133
4.2.5.2.	Comportamiento de la propiedades mecánicas.....	137
4.2.5.3.	Análisis de la dispersión de nanofibras de carbono.....	138
4.2.6.	Conclusiones	140
4.3.	ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ POLIETER SULFONA (PES) EN FUNCIÓN DEL TIPO DE REFUERZO: NANOTUBOS DE CARBONO (CNT) vs. NANOFIBRAS DE CARBONO (CNF).....	141
4.3.1.	Preparación de los compuestos.....	144
4.3.2.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	146
4.3.3.	Análisis dinámico-mecánico (DMA).....	149
4.3.4.	Análisis termogravimétrico (TGA).....	155
4.3.5.	Comportamiento a tracción	157
4.3.6.	Ensayos Charpy	162

4.3.7.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	168
4.3.8.	Conclusiones.	173
4.4.	RELACIÓN ENTRE LA ESTRUCTURA Y LAS PROPIEDADES FISICOMECAÑICAS DE LAS RESINAS TERMOPLÁSTICAS (PEEK), (PPS) Y (PES), CON NANOFIBRAS DE CARBONO	176
4.4.1.	Comparación de las propiedades mecánicas	177
4.4.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	180
4.4.3.	Análisis comparativo de las propiedades térmicas.	183
4.4.4.	Medida de la fracción amorfa móvil (MAF) y rígida (RAF) del PPS y sus compuestos con nanofibras de carbono	186
4.4.5.	Cálculo del parámetro de fragilidad dinámica.	189
4.4.6.	Conclusiones.	194
5.	CONCLUSIONES GENERALES	196
6.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	199

1 INTRODUCCIÓN

Durante varias décadas, uno de los objetivos principales de la ciencia y tecnología de materiales ha consistido en desarrollar nuevos materiales con mejores propiedades que determinen un aspecto importante dentro las exigencias del consumo de la sociedad actual. Dentro de este gran grupo encontramos a los polímeros que ocupan un lugar significativo dentro de los materiales de ingeniería y que en el último siglo han tenido un crecimiento acelerado con respecto a los materiales tradicionales (cerámicos y metales).

Con el paso de los años y debido al progreso de los programas de investigación y desarrollo, los investigadores han seguido perfeccionando las propiedades de los polímeros añadiendo diferentes tipos de cargas o refuerzos de tipo inorgánico que de alguna u otra manera alteran las propiedades del material base. Como consecuencia de esta modificación se abre la vía a los materiales compuestos (*composites*), que a diferencia de los demás pueden contener entre dos y más fases con propiedades físicas y químicas diferentes, pero que al mezclarlos deben cumplir funciones específicas arrojando como resultado un material nuevo con propiedades muy distintas a los materiales por independiente.

Actualmente toda la atención de las investigaciones esta puesta en una nueva clase de materiales a escala nanométrica, que en la última década ha revolucionado el mundo de de los materiales dando origen a los nanocomposites. Los nanorefuerzos como las nanoarcillas, los nanotubos y las nanofibras de carbono contienen una relación L/D (longitud/diámetro) mayor comparado con las fibras micrométricas, por lo tanto han demostrado tener propiedades semejantes o superiores a las fibras tradicionales, además se han convertido en el material por excelencia para la investigación con matrices poliméricas demostrando un gran potencial con respecto a los materiales compuestos tradicionales de fibras largas y cortas.

1.1 POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS

1.1.1 Consideraciones iniciales

Los polímeros se pueden dividir en dos grupos dependiendo de su comportamiento frente al calor en termoplásticos y termoestables, los primeros se reblandecen con el calor y se pueden conformar y reutilizar de nuevo, mientras que los termoestables son lo contrario, se vuelven rígidos y duros al ser calentados porque forman una estructura de red durante el curado y por lo tanto prácticamente no son reciclables [1].

Haciendo referencia a una determinada clasificación para los termoplásticos en general encontramos en la bibliografía diferentes formas de ordenamientos. Reuniendo toda esta información de diferentes autores los podemos organizar de acuerdo a dos parámetros fundamentales, por un lado al desempeño del polímero y por otro el consumo o el nivel de demanda en el mercado, (Figura 1). En primer lugar tenemos el grado de alto rendimiento (*high-performance*) son termoplásticos que poseen propiedades mecánicas, térmicas y químicas muy superiores al resto de termoplásticos. Entre las características que ofrecen los varios grados de termoplásticos de alto desempeño o rendimiento tenemos: resistencia a elevada temperatura, resistencia mecánica, rigidez y estabilidad química. De este selecto grupo hacen parte el grupo de las polisulfonas (PSU, PES), las policetonas (PEEK), polímeros de cristal líquido (LCP) y el polisulfuro de fenileno (PPS). Otra clasificación de termoplásticos con propiedades intermedias entre los de alto rendimiento y los *commodities* son los denominados polímeros de ingeniería, haciendo parte de este grupo los poliésteres (PBT, PET), el grupo de las poliamidas (PA), y los policarbonatos (PC) entre otros. Por último el grado de plásticos comunes o de uso comercial (*commodities*), se diferencian de los demás por su alto volumen de consumo. Se encuentran aquí entre otros el polipropileno (PP), la familia de los polietilenos (PE), el poliestireno (PS) y el acronitrilo butadieno estireno (ABS) [2].

1.1.2 Consumo y futuro de los termoplásticos.

En términos de volumen los plásticos de ingeniería y de alto rendimiento se venden en menores cantidades y son más caros por unidad de peso que los *commodities*. No obstante, en nuestros días son muy utilizados en muchos productos de uso cotidiano.

INTRODUCCIÓN



Figura 1 Clasificación general de los termoplásticos [2]

La Figura 2 muestra un estudio realizado en 1999 sobre la tendencia del consumo de plástico a nivel mundial. Se observa que la velocidad de crecimiento anual en el mundo es del 7.8% desde el año 1960 hasta el año 1997, es decir, se pasa de producir 8 millones de toneladas métricas en 1960 a 125 millones de toneladas métricas en 1997, mientras que para el año 2020 se tiene proyectado una producción alrededor de 400 millones de toneladas métricas de plásticos en el mundo, a una velocidad de crecimiento anual del 5% [3].

Los plásticos de ingeniería y los de alto de rendimiento experimentaron un dinámico crecimiento durante la segunda mitad de los años 90. Se estima que los plásticos de ingeniería crecerán a un ritmo del 6.5% mientras los plásticos de alto rendimiento lo harán a una velocidad del 9.5% entre 1997 y 2020. La causa de este incremento se debe al desarrollo de nuevos materiales, principalmente a la elevada demanda de productos para las telecomunicaciones y componentes en el sector del automóvil, así como la sustitución de materiales tradicionales como los metales y cerámicos.

INTRODUCCIÓN

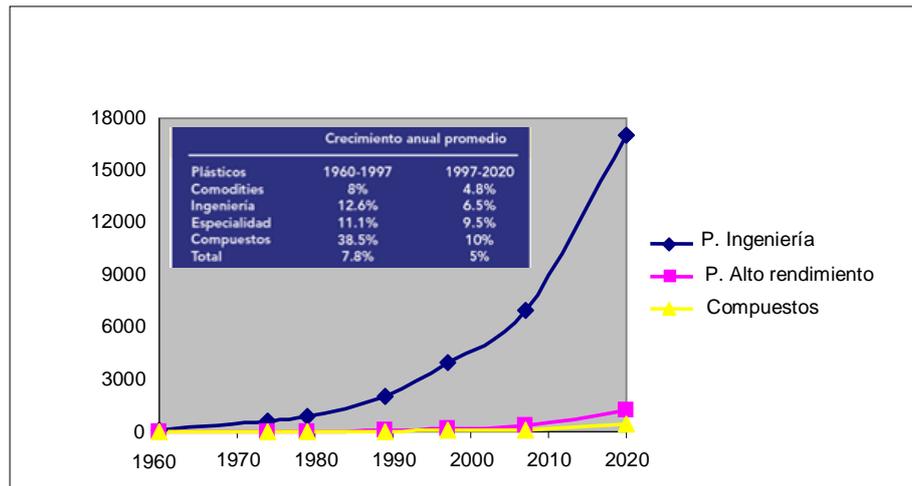


Figura 2 Proyección del consumo mundial de plásticos de ingeniería y de alto rendimiento o especialidad y compuestos en miles de toneladas métricas [4]

Un informe donde se resumen las principales aportaciones de investigadores del gobierno incluyendo la American Chemistry Council de la División de Plásticos, prevé que para el año 2020, los coches serán en promedio 50% más ligeros que los coches de hoy debido a la utilización de plásticos y compuestos de matriz polimérica [5].

De acuerdo con la proyección del consumo de plásticos para el año 2020 (Figura 3) se observa que prácticamente el 92,10% será de plásticos comunes, aproximadamente 350.000 toneladas métricas. Mientras el restante 7,9% será consumido por los plásticos de ingeniería, de alto rendimiento y los compuestos de matriz polimérica [4].

Los cambios económicos están ocurriendo a escala mundial a un paso cada vez más apresurado, conducido por comunicaciones globales instantáneas y acceso a mejores ingresos para un mayor número de gente y demandas crecientes de infraestructura como carreteras, redes de telecomunicaciones, de distribución de energía y de agua. Un estudio sobre el inmediato futuro de los termoplásticos, se realizó teniendo en cuenta el número de patentes publicadas en el año 2004, demostrando que los termoplásticos de ingeniería representan una cantidad significativa de número de patentes. En este sentido las poliamidas encabezan la lista, debido a sus aportes como fuente de materia prima en la industria textil. De igual forma los policarbonatos representan aplicaciones diversas para la fabricación de piezas en la industria del automóvil [6].

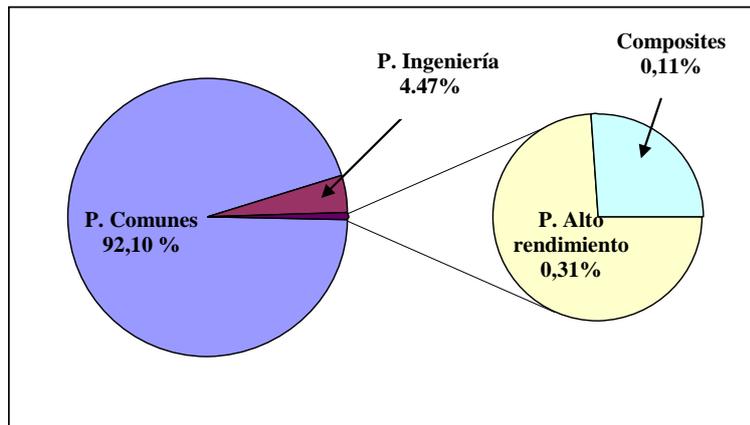


Figura 3 Proyección del consumo de plásticos para el año 2020 [4]

1.1.3 Aplicaciones de los termoplásticos de ingeniería y de alto rendimiento

Típicamente, un plástico de ingeniería o de alto rendimiento se elige debido a su gama de características físicas sobresalientes, por ejemplo el policarbonato es altamente resistente a los impactos y las poliamidas son muy resistentes a la abrasión. En estos tipos de aplicaciones, los diseñadores continuamente están buscando plásticos que puedan sustituir a los materiales tradicionales como cristal, madera o metal. La ventaja ganada es la facilidad de transformación inherente de los plásticos en comparación con los procesos de metalurgia o carpintería.

La introducción de aleaciones y mezclas entre varios polímeros han permitido adaptar características para hacer caber ciertos requisitos de funcionamiento que un solo tipo de plástico no podría proporcionar. Por ejemplo, el ABS se utiliza en la fabricación de piezas para automóvil.

El policarbonato (PC) se usa en cascos para motociclistas; los poliacetales (POM) son preferidos para mecanismos de aparatos electrodomésticos; los poliésteres

(PET & PBT) se emplean en carcasas y dispositivos eléctricos y las poliamidas (PA) o nylon se utilizan en los asientos de válvulas, engranajes en general, cojinetes, rodamientos etc. Además, en la última década han crecido en importancia los polímeros

INTRODUCCIÓN

de alto rendimiento como las políetonas (PEEK), la poliéter sulfona (PES), y el polisulfuro de fenileno (PPS), que son objeto de estudio en esta tesis doctoral.

Como mencionamos anteriormente la industria automovilística, así como la industria eléctrica y electrónica son las principales fuentes de aplicación de los termoplásticos de ingeniería y de alto rendimiento, sin dejar a un lado otras aplicaciones de menor escala como por ejemplo la industria aeronáutica. También es preciso mencionar los adelantos en investigación en los últimos años en aplicaciones médicas como implantes para prótesis.

Los principales sectores de aplicación en el mercado para los termoplásticos en general, los podemos agrupar en 8 grandes categorías. Como se indica en la Tabla 1 y la Figura 4 el mayor porcentaje de aplicación se concentra en el sector de los envases y empaques con un 40% de media, este sector lo conforman los plásticos comunes como el polipropileno, el polietileno entre otros.

Otros sectores que representan un alto índice de consumo, lo representa el sector de la construcción y los bienes de consumo entendiéndose este sector como enceres, utensilios empleados en el hogar y accesorios para la oficina. Por otro lado se pueden incluir dentro de este grupo de materiales termoplásticos, la fabricación de accesorios deportivos.

Los valores de consumo para la industria del automóvil se encuentran entre el 5 y 13 % del consumo total plásticos aunque estos valores varían sustancialmente de acuerdo con el área geográfica.

Dado a que los plásticos y los compuestos se utilizan en gran medida para aplicaciones de seguridad interior (bolsas de aire, espuma de relleno), la industria automotriz sigue mejorando cada vez más, proyectándose en las próximas dos décadas a un crecimiento sustancial con el propósito de reducir el peso neto del vehículo y mejorar los impactos medio-ambientales en respuesta a las presiones de los consumidores, beneficiándose de los rápidos avances de la ciencia y la tecnología de los materiales.

INTRODUCCIÓN

MERCADO	%
Empaques, envases	33-48
Construcción	19
Bienes de consumo	16
Automotriz y transporte	5-13
Eléctrica y electrónica	3-8
Muebles	1-4
Medicina	2
Industrial	1
Otros	4-6
Total	100

Tabla 1 Principales aplicaciones de los termoplásticos en el mercado [6]

Otro sectores menos representativos lo conforman la industria de los muebles, el sector industrial y el campo de la medicina que representan conjuntamente el 5.5% [6].

En la Figura 4, podemos ver con más claridad las porciones que representan para cada una de las aplicaciones de los termoplásticos en el mercado destacando la industria automovilística y el sector de la eléctrica y la electrónica, como principales áreas de consumo de los termoplásticos de ingeniería.

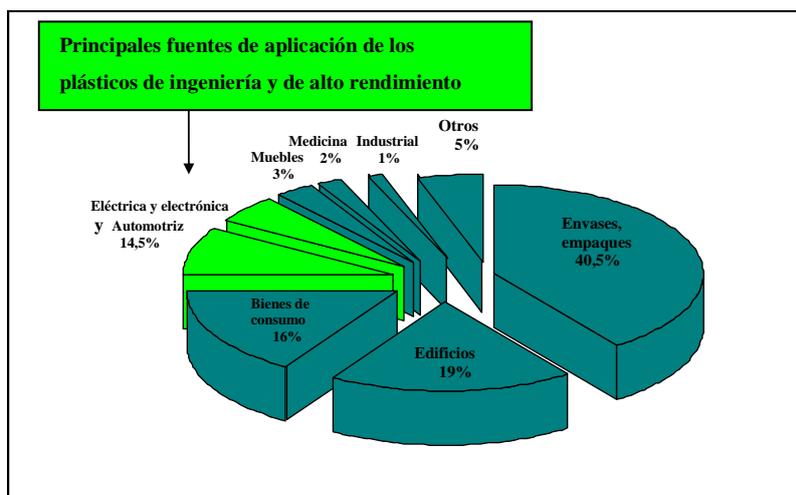


Figura 4 Principales sectores de aplicación de los termoplásticos en el mercado [6]

INTRODUCCIÓN

Diferentes aplicaciones de los termoplásticos de ingeniería podemos encontrar haciendo parte de nuestro uso cotidiano como por ejemplo las poliamidas (PA) o comercialmente hablando el nylon. El consumo de poliamidas para Europa, USA y Japón excede las 2 millones de toneladas. El sector del transporte con un 32% son sus principales proveedores para la fabricación de partes para coches como por ejemplo rejillas, adornos para las rueda, cubierta del motor los pedales del embrague, filtros de aire y agua y partes decorativas. Por otro lado la industria eléctrica y electrónica ocupa el segundo lugar con un 19%, haciendo parte de aparatos eléctricos para el hogar, así como de porta fusiles, conectores, entradas y salidas de cable para canales. Otras áreas de menor aplicación se encuentran en la producción de láminas, tubos, barras, filamentos y fibras para la industria textil [6].

Otra gran familia de los polímeros de ingeniería son los policarbonatos (PC). Se caracterizan por sus buenas propiedades al impacto, resistencia al calor y estabilidad térmica, además son transparentes. Debido a la combinación de las diferentes propiedades que poseen los policarbonatos, sus aplicaciones se encuentran formando parte en varios sectores de la industria eléctrica y electrónica, como por ejemplo teléfonos móviles, computadoras, cajas de fusible, interruptores de seguridad, enchufes. Con referencia a los medios ópticos, la producción de los discos compactos (CD's), DVD, C-Rom. En la industria automotriz, se emplean componentes de policarbonato en cubiertas del espejo, luces traseras, direccionales, luces de niebla y faros. Otro sector de gran importancia en donde utilizan los PC son los dispositivos médicos, como incubadoras plásticas, dializadores de riñón, oxigenadores de sangre, conectores de tubo, tubos respiradores, lentes para visión correcta etc [6].

La poliéteréter cetona (PEEK) es un plástico de alto rendimiento con excelentes propiedades a elevadas temperaturas, su buena resistencia química, mecánica, lo destacan entre los polímeros por sus aplicaciones ampliamente utilizadas en la industria química, automovilística, aeronáutica y electrónica [7]. Sus propiedades tribológicas sobresalen dentro del grupo de los termoplásticos por su buen comportamiento frente al desgaste y la fricción [8].

INTRODUCCIÓN

El polisulfuro de fenileno (PPS) es un termoplástico de alto rendimiento, ampliamente utilizado para la fabricación de productos que son propensos al ataque de agentes químicos, de igual forma posee una combinación de excelentes propiedades mecánicas y térmicas que ofrecen una buena estabilidad dimensional a elevadas temperaturas. El consumo más importante del PPS lo encontramos en la industria automovilística, electrónica y eléctrica también en menor escala en la industria aeronáutica. Otra aplicación del PPS se halla como componente para la fabricación de composites de matriz polimérica [9-11].

1.2 ESTRUCTURA SUPRAMOLECULAR DE POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS

1.2.1 Cristalinidad

Todos los materiales sólidos pueden clasificarse de acuerdo a su estructura molecular en cristalinos y amorfos. En los sólidos cristalinos, las moléculas se encuentran ordenadas en las tres dimensiones. Esto es lo que se llama ordenamiento periódico de largo alcance y lo pueden tener los sólidos cristalinos constituidos por moléculas pequeñas.

En el caso de los polímeros, las cadenas son muy largas y fácilmente se enmarañan y además, en el estado fundido se mueven en un medio muy viscoso, así que no puede esperarse en ellos un orden tan perfecto, pero de todas maneras, algunos polímeros exhiben ordenamiento parcial en regiones llamadas cristalitas.

En un proceso de cristalización desde el fundido, el ordenamiento molecular tiene lugar a través de la formación de estructuras de cadenas plegadas en formas denominadas cristalitas o lamelas que a menudo se conforman junto con cadenas desordenadas en estado amorfo que las conectan unas con otras en una supraestructura denominada esferulita. Estas esferulitas pueden ser vistas como agregados esféricos de lamelas que se originan a partir de un centro común o núcleo y crecen en forma radial, tal y como se muestra en la Figura 5. El crecimiento de las esferulitas se detiene cuando entran en contacto con esferulitas adyacentes. La forma esférica es el resultado de la ramificación

INTRODUCCIÓN

de las lamelas en puntos de dislocación. Las dimensiones típicas de las esferulitas son del orden de micras y en algunos casos de milímetros, por lo que pueden ser observadas mediante microscopía óptica.

La cristalinidad de los polímeros depende sobre todo de la regularidad de la estructura del polímero, es decir, de la simetría de la cadena, así los polímeros isotácticos y sindiotácticos generalmente tienen la tendencia a cristalizar, mientras que los polímeros atácticos con unas pocas excepciones no pueden. Otro factor influyente en el ordenamiento de las cadenas está determinado por la atracción entre las cadenas principales debido a los fuertes enlaces secundarios, que estando menos distanciados que en las regiones amorfas favorecen la cristalinidad. La flexibilidad de la cadena principal juega un papel importante, y cuanto menor sea la flexibilidad mayor será la tendencia a la cristalinidad. Por último la velocidad de enfriamiento desde el fundido afecta directamente a la formación de una estructura regular principalmente controlada por velocidades de enfriamiento menores y tiempos prolongados de cristalización.

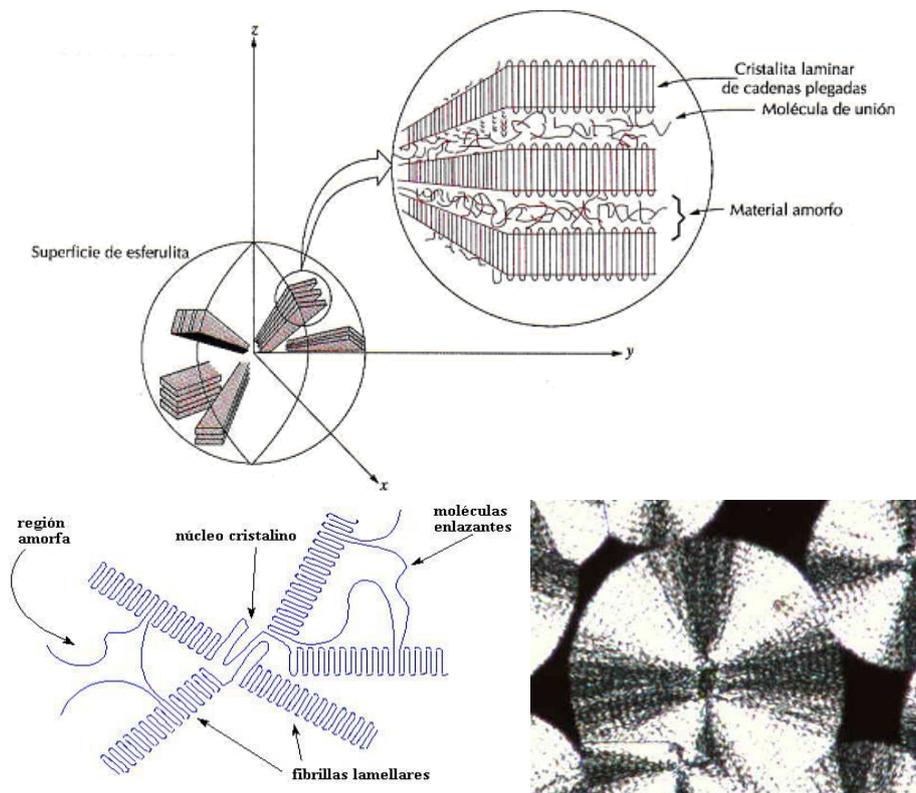


Figura 5 Representación esquemática de la formación de una esferulita [12]

INTRODUCCIÓN

Los polímeros cristalizables son por lo tanto parcialmente cristalinos. El parámetro que mide la fracción cristalina de un polímero o grado de cristalinidad X_c (%) se puede determinar por calorimetría diferencial de barrido como se muestra en la siguiente ecuación:

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m + \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (\text{Ecuación 1})$$

Siendo:

- ΔH_m la variación de entalpía de fusión cristalina. $\Delta H_m > 0$ ya que la fusión es un proceso endotérmico.
- ΔH_c la variación de entalpía de cristalización. $\Delta H_c < 0$ puesto que en la cristalización se desprende energía al pasar el material a un estado más ordenado o de menor energía (proceso exotérmico).
- ΔH_m^0 la variación de entalpía estándar de fusión considerando al polímero 100% cristalino

1.2.1.1 Cinética de cristalización de polímeros

Normalmente el comportamiento térmico de los polímeros está determinado por las diferentes transiciones cuando experimenta relajaciones estructurales, estos movimientos están representados por reacciones que implican liberación o absorción de calor, las reacciones que liberan calor son llamadas reacciones de tipo exotérmico como en el caso de la cristalización y por otro lado están las reacciones que absorben calor o llamadas reacciones endotérmicas como por ejemplo el punto de fusión. Con base a estos criterios tenemos que la evolución de la fracción cristalina es directamente proporcional al calor desprendido a una determinada temperatura T_c cuando a transcurrido un tiempo (t), de acuerdo con lo anterior podemos obtener una igualdad que nos identifique la fracción cristalina en función del tiempo.

INTRODUCCIÓN

$$X(t) = \frac{\int_0^t (dh/dt) dt}{\int_0^\infty (dh/dt) dt} \quad (\text{Ecuación 2})$$

En donde $X(t)$ representa la fracción cristalina en función del tiempo (t), dh/dt determina el valor de la entalpía de cristalización durante un intervalo de tiempo infinitesimal dt . Los límites t y ∞ son respectivamente para delimitar el intervalo de tiempo de la fracción cristalina y el final de la cristalización.

Al igual que en los metales, el mecanismo de cristalización de los polímeros cristalinos consta de dos procesos llamados nucleación y crecimiento. El primero consiste en la formación de núcleos estables a partir de una de una fase madre de líquido subenfriado. Podemos distinguir dos tipos de nucleación, la homogénea en donde los núcleos se forman desde el líquido subenfriado, y la heterogénea que tiene lugar sobre impurezas o superficies extrañas al medio que por lo general son de distinta naturaleza al material que se va a cristalizar. El segundo proceso que sucede a la nucleación consiste en el crecimiento de los núcleos, estos pueden desarrollarse en una, dos o tres dimensiones, hasta que como consecuencia de su tamaño choquen unos con otros, dando por terminado esta fase [13]. Entre los planteamientos más utilizados para estudiar los fenómenos relacionados con la cinética de cristalización de los polímeros mencionados anteriormente se encuentra la teoría de Avrami, que relaciona el incremento de la fracción cristalina en función del tiempo mediante la siguiente ecuación [14,15].

$$X_t = 1 - \exp(-kt^n) \quad (\text{Ecuación 3})$$

Aplicando logaritmo a cada lado tenemos:

$$\log[-\ln(1 - X_t)] = n \log t + \log K \quad (\text{Ecuación 4})$$

INTRODUCCIÓN

En donde n es una constante llamada exponente de Avrami y nos proporciona información sobre el proceso de nucleación y el crecimiento, mientras que K es una constante dependiente de la temperatura y está relacionada con la velocidad del crecimiento radial de las esferulitas, así como la densidad de los núcleos formados desde el fundido.

Otro parámetro importante que relaciona directamente las constantes de Avrami descritas anteriormente, es el tiempo medio de cristalización o $\tau_{1/2}$ y se define como el tiempo necesario para alcanzar el 50% de la fracción cristalina.

$$\tau_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{K} \right)^{1/n} \quad \text{(Ecuación 5)}$$

Las propiedades de los polímeros termoplásticos dependen en gran medida del grado de cristalinidad y la morfología de la estructura molecular que a su vez se ven influenciadas por las condiciones del proceso de fabricación. Estos cambios posteriormente alteran el ordenamiento cristalino del material, y por tanto afectan a las propiedades mecánicas del composite [16-18].

La presencia de un agente de refuerzo constituyente de una fase separada en los materiales poliméricos puede causar alteraciones en la estructura cristalina, desde entonces varios trabajos de investigación relacionados con la influencia de un segundo componente de tipo orgánico o inorgánico sobre la cinética de cristalización de polímeros termoplásticos han sido reportados en la literatura [19-21].

Estudios relacionados sobre el comportamiento a la cristalización de termoplásticos reforzados con fibras de carbono como el polisulfuro de fenileno (PPS) [22] demostraron un incremento en el tiempo medio de cristalización. Este aumento puede ser atribuido al obstáculo ejercido por las fibras de carbono al crecimiento de las esferulitas. Estos resultados son comparables con los obtenidos en la referencia [23] para el sistema PEEK/fibra de carbono, arrojando valores bajos en la velocidad de

INTRODUCCIÓN

cristalización y por tanto disminuyendo el grado de cristalinidad con respecto al PEEK puro. Según el autor la causa del descenso en la velocidad de cristalización se debe al alto contenido de fibras de carbono aproximadamente 68% en peso restringiendo el crecimiento de las esferulitas y por tanto limitando la cinética de cristalización.

Sin embargo, los resultados presentados por otros autores permitieron demostrar el efecto contrario, determinando que las cinéticas de cristalización de las matrices como el PPS y el PEEK presentaban valores inferiores de cristalización con respecto a los compuestos con fibras de carbono. Como aporte a sus investigaciones llegaron a la conclusión que las fibras de carbono controlaban el mecanismo de cristalización incrementando la velocidad y por efecto disminuyendo los tiempos [24,25]

Sarasua y su grupo colaboradores [26-28], concentraron sus esfuerzos científicos en el comportamiento mecánico y microestructural del PEEK reforzado con fibras cortas de carbono. Las contribuciones de sus trabajos investigativos, demostraron el efecto de la longitud de las fibras de carbono en la cristalinidad del PEEK para varios ciclos de moldeo por inyección. En primer lugar, observaron un incremento de la cristalinidad del PEEK para los compuestos reforzados con 10% de fibra de carbono con respecto al PEEK puro. En segundo lugar, reportaron que el grado de cristalinidad se ve afectado al incrementar el número de ciclos de moldeo, debido a que el número de fibras ha aumentado significativamente durante el reciclado. Estos resultados sugieren que para un contenido de fibra, el incremento de las mismas produce nuevos sitios para la cristalización de PEEK. Por lo tanto, los autores concluyen que el efecto de la longitud de la fibra se hace visible en la cristalinidad del PEEK.

Mezclas de PPS/PES fueron analizadas en un rango de temperaturas entre 240-260°C favoreciendo la velocidad de cristalización hasta contenidos del 10% de PES [24].

En la actualidad todos los fenómenos asociados sobre la cinética de cristalización en relación con la influencia de cargas o refuerzos a escala micro-macrométrica en matrices poliméricas se encuentran bien desarrollados. Sin embargo en los últimos años se ha hecho un gran esfuerzo por comprender el comportamiento cinético de composites

INTRODUCCIÓN

termoplásticos reforzados con partículas nanométricas [30]. Los resultados presentados por K. Lozano et al. [31] sobre la influencia de CNF (nanofibras de carbono) en la estructura cristalina del polipropileno demostraron aumentos tanto el grado de cristalinidad como en la velocidad de cristalización. Principalmente esta variación en la estructura cristalina del PP se debe al mayor número de sitios de nucleación aportados por las nanofibras de carbono en la matriz.

Nanocomposites de nylon/nanoarcillas fueron investigados por T.D. Fornes y D.R. Paul [32] los resultados de su investigación comprobaron que a bajas concentraciones de refuerzo incrementaba drásticamente la cinética de cristalización, sin embargo para elevados porcentajes de nanoarcilla retrasan el proceso.

Wu et al. [33] analizó el efecto nucleante para contenidos entre 1 y 7% en peso de nanotubos de carbono en una matriz de polibutileno de tereftalato (PBT). Los resultados obtenidos en su investigación demuestran un efecto nucleante para contenidos de carga del 1% en peso de CNT determinado por un tipo de nucleación heterogénea característica del modelo de Avrami. Claramente este fenómeno se ve reflejado en una temprana temperatura de cristalización de los sistemas que contienen nanotubos de carbono con respecto a PBT sin refuerzo durante un enfriamiento no continuo desde el estado fundido.

Diferentes tipos de nanofibras de carbono se mezclaron en una matriz de polietileno de baja densidad con el propósito de estudiar su efecto sobre el comportamiento en la cristalización [34]. La diferencia reportada entre los tres tipos de nanofibras son principalmente la distribución de tamaños y el área superficial en (m^2/g). Los resultados encontrados demuestran que para los dos tipos de CNF con características semejantes con respecto a las condiciones de producción, los valores del exponente de Avrami son similares entre el régimen 2 y 3 para contenidos de carga del 1% en peso. Sin embargo para el tercer tipo de nanofibras denominado MJ se observan dos pendientes que influyen en el valor del exponente de Avrami, el primer valor para $n=2.6$ se da de forma similar a los tipos de CNF anteriores pero el segundo valor de $n=1.13$ indica la formación de cristales a una velocidad menor.

1.2.2 Estado amorfo

1.2.2.1 Fracción amorfa móvil (MAF)

La temperatura de transición vítrea, T_g , es aquella por debajo de la cual el polímero es un sólido rígido vítreo, como consecuencia de que el movimiento de las cadenas poliméricas es muy restringido. A temperaturas superiores, la movilidad de las cadenas hace que el polímero sea deformable con un comportamiento plástico o elástico.

Algunos factores que afectan a la temperatura de transición vítrea son [35]:

- a) El peso molecular o grado de polimerización, a mayor peso molecular corresponde mayor T_g , ya que un polímero de menor peso molecular posee un mayor número de segmentos finales de cadena que disponen de mayor movilidad que los segmentos intermedios.
- b) El tamaño, posición y rigidez de los grupos sustituyentes y cadenas laterales, la T_g aumenta con sustituyentes más voluminosos, cadenas laterales más o menos flexibles, de mayor polaridad e incluso por la simetría de la sustitución.
- c) La flexibilidad o rigidez de la cadena principal, las moléculas formadas por segmentos C-C y C-O son flexibles, mientras que la introducción de anillos en la cadena principal aumentan considerablemente la rigidez por impedimento estérico para la rotación de los segmentos dentro de la cadena.
- d) El entrecruzamiento o reticulación entre las cadenas, dificultan la movilidad de los segmentos de las cadenas, ocasionando un incremento en el valor de la T_g .
- e) Mediante la adición de elementos aditivos como plastificantes disminuye el valor de la T_g .

INTRODUCCIÓN

Existen dos caminos mediante los cuales el polímero puede pasar de la fase sólida a la fase líquida, dependiendo de la organización interna de las cadenas en la muestra de polímero. La respuesta térmica se representa en la Figura 6.

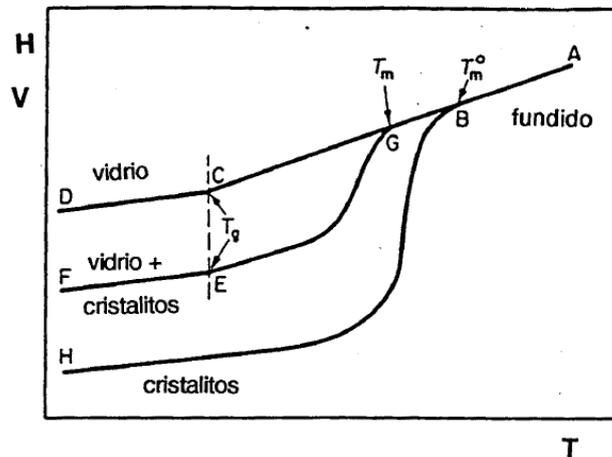


Figura 6 Representación del volumen específico frente a la temperatura para un polímero amorfo (DCA), semicristalino (FGA) y Cristalino (HBA)

Los cambios en el volumen o la entalpía de un polímero amorfo siguen la curva DCA. En la región DC el polímero es un vidrio, pero si la muestra se calienta pasa a través de un rango de temperaturas en el cual se producen un cambio en la en la pendiente de la curva y que viene caracterizado por la temperatura denominada “Temperatura de transición vítrea” T_g. A temperaturas por encima de T_g el polímero se ablanda adquiriendo una textura de goma.

La temperatura de transición vítrea, es importante ya que marca el punto donde se producen cambios en las propiedades del polímero como son la ductilidad o la elasticidad del mismo. Si se continúa aumentando la temperatura a lo largo CBA el polímero pasa al estado de líquido viscoso.

En la práctica no es posible encontrar polímeros totalmente cristalino y lo que existe son polímeros con cantidades variables de zonas ordenadas y zonas desordenadas. Los polímeros cristalinos presentan las dos temperaturas características: T_g y T_m dichos polímeros siguen la curva representada por la línea FEGA. El valor de T_m suele ser

menor que el correspondiente a un polímero perfectamente cristalino, dependiendo su disminución de la historia previa a la que ha estado sometida la muestra del polímero.

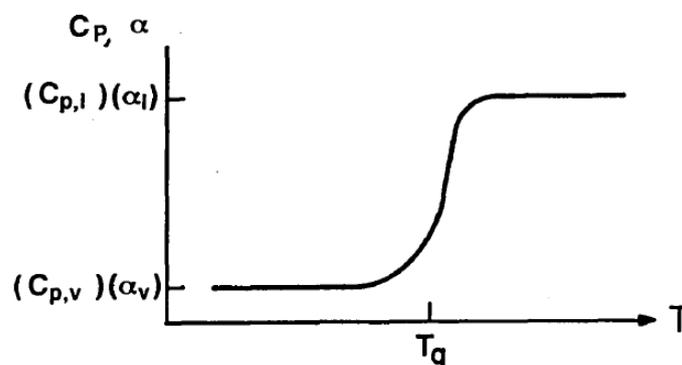


Figura 7 Representación del coeficiente de expansión α , y de la capacidad calorífica C_p , frente a la temperatura.

Otra característica de la transición vítrea se observa si se representa el coeficiente de dilatación térmica, α , o la capacidad calorífica, C_p , frente a la temperatura, (Figura 7). Al calentar un sólido amorfo se producen un cambio en la pendiente del volumen o en la entalpía en la zona de la transición vítrea, esto se traduce en el hecho de que en la representación de α o C_p frente a la temperatura se puede observar la aparición de una discontinuidad de estas propiedades frente a la temperatura en la zona de la transición vítrea; se ha de destacar así mismo que los valores de α y de C_p para el vidrio son inferiores que para el líquido.

1.2.2.2 Fracción amorfa rígida (RAF)

Los polímeros semicristalinos durante muchos años se han caracterizado por contener dos fases con diferentes propiedades y estructuras. Una de ellas es la fase cristalina, donde las moléculas se disponen en forma de lamelas y que posteriormente están asociadas a reordenamientos de mayor tamaño, como por ejemplo, las esferulitas. De igual forma, la otra fase la constituye la fase amorfa, representada por un desorden molecular situada en regiones amorfas de tipo inter-esferulítico e intra-esferulítico [36].

INTRODUCCIÓN

Sin embargo, se ha demostrado en muchos polímeros la existencia de una tercera fracción, descrita como una fracción amorfa rígida de la fase amorfa, RAF. RAF puede determinarse cuantitativamente por calorimetría diferencial de barrido (DSC), como una deficiencia de la capacidad calorífica, ΔC_p , en la temperatura de transición vítrea, que a menudo es observada, indicando la existencia de una fase amorfa que no contribuye a la relajación típica de las cadenas [37].

La fase amorfa rígida no contribuye en la formación de calor de los cristales ni al cambio en la capacidad calorífica en la temperatura de transición vítrea. Generalmente el espesor de la lamina que conforma el (RAF) es muy delgada normalmente 2-4 nm, en comparación con los de MAF (normalmente 10-200 nm) [38].

Restricciones dinámicas debido al confinamiento de la fase cristalina dando lugar a una fase amorfa rígida han sido reportados previamente en polímeros semicristalinos como el poli(sulfuro de fenileno) (PPS) [39-41], la poli(éteréter cetona) (PEEK) [42], el poliestireno sindiotáctico [43], el policarbonato [44], o los biodegradables de poli (L-lactida) [45].

La cantidad de fracción cristalina (χ_c), así como las fracciones amorfas móvil y rígida (χ_{MA}) y (χ_{RA}) respectivamente, se puede cuantificar por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC), mediante las siguientes ecuaciones [46].

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - (\Delta H_c + \Delta H_{rc})}{\Delta H_m^0} \quad (\text{Ecuación 6})$$

$$\chi_{RA} = 1 - \chi_c - \frac{\Delta C_p}{\Delta C_p^0} \quad (\text{Ecuación 7})$$

$$\chi_{MA} = 1 - \chi_c - \chi_{RA} \quad (\text{Ecuación 8})$$

INTRODUCCIÓN

Donde ΔH_m es la entalpía de fusión, ΔH_c es la entalpía de cristalización en frío, ΔH_{rc} es la entalpía de cristalización y ΔH_m^0 es el valor de la entalpía teórico para cuando la fracción cristalina corresponde al 100%, en este caso al valor para el PPS es 76,5 J/g [10], ΔC_p es el cambio del calor específico en la Tg, mientras ΔC_p^0 es el valor de la capacidad calorífica para cuando el PPS es totalmente amorfo.

1.2.2.3 Fragilidad dinámica de polímeros

La transición vítrea de un de polímero líquido sobreenfriado es un proceso cinético, en el que el tiempo de relajación de las moléculas que la constituyen, puede aumentar en muchos órdenes de magnitud en un rango estrecho de temperatura. La fragilidad dinámica [47] explica la facilidad con la que se completa la transición vítrea. Según Angell [48] un polímero se define dinámicamente frágil cuando no hay impedimento para la relajación de las cadenas, llevando rápidamente a un cambio drástico en las propiedades (viscosidad, módulo, etc) en la Tg. Durante los últimos años el dilema de la fragilidad de líquidos ha suscitado esfuerzos de investigación y los intereses particulares se han llevado a cabo para sistematizar los diferentes polímeros de acuerdo con el parámetro de fragilidad [49-51].

El estado vítreo es considerado como un estado meta-estable, es decir, las propiedades del material cambian con el tiempo, y van hacia el equilibrio. Este hecho se puede analizar mediante el concepto de fragilidad dinámica. El parámetro fragilidad (m) concreta la transición vítrea y con qué facilidad (fragilidad) y fortaleza se producen los cambios de conformación en el polímero.

La fragilidad dinámica de los polímeros tiene un desarrollo matemático. El comportamiento se basa en los comportamientos que están lejos de la temperatura de Arrhenius del proceso de relajación.

Los comportamientos que se desvían del comportamiento de Arrhenius se suelen describir con varias ecuaciones. Una de ellas es la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse (VFTH) [52,53].

INTRODUCCIÓN

$$\tau = \tau_0 * e^{\left(\frac{B}{T-T_0}\right)} \quad (\text{Ecuación 9})$$

En donde τ_0 , B y T_0 son constantes positivas. Según la ecuación VFTH, el parámetro de fragilidad (m) se define del siguiente modo:

$$m = \left. \frac{d \log \tau}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g} = \frac{BT}{(T_g - T_0)^2} \quad (\text{Ecuación 10})$$

El parámetro de fragilidad dinámica (m) se toma como índice del cambio de la transición vítrea. Cuando (m) tiene un valor grande, el material es frágil, y cuando tiene un valor pequeño, corresponde al líquido dinámicamente duro.

Otra de las bases teóricas para determinar el parámetro de fragilidad dinámica (m) es por medio de la ecuación de Williams-Landel-Ferry (WLF) [54]. Esta expresión es muy parecida a la ecuación de VFTH mencionada anteriormente, donde desaparece la factor preexponencial de VFHT. La ecuación de (WLF) se representa de la siguiente forma:

$$\log \frac{\tau}{\tau_0} = \log a_T = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \quad (\text{Ecuación 11})$$

En la ecuación de (WLF), C_1 y C_2 son constantes del material que se obtienen mediante el ajuste de los valores de una función hipérbola, obtenidos mediante la representación gráfica de los valores $-(\log a_T)$ Vs $T-T_g$. De este modo podemos calcular el parámetro de fragilidad (m) mediante la siguiente expresión:

$$m = \frac{d(\log a_T)}{d(T_g/T)} \Big|_{T=T_g} = \frac{T_g C_1}{C_2} \quad (\text{Ecuación 12})$$

1.3 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON FIBRAS DE CARBONO

1.3.1 Generalidades

La definición de material compuesto desafortunadamente no está ampliamente aceptada, puesto que algunos autores lo definen como algo constituido de distintas partes o constituyentes. La dificultad en definir un material compuesto radica en las limitaciones de tamaño que imponemos a los componentes de los que está hecho el material. En ingeniería de diseño se entiende normalmente que un material compuesto está formado por un sistema integrado de una mezcla o combinación de dos o más micro o macroconstituyentes que difieren en forma y composición química y que son esencialmente insolubles entre sí [55]. Sin embargo esta definición no es del todo completa, porque el término micro y macroconstituyentes no involucra a los materiales a escala nanométrica que en los últimos años ha permitido abrir pasó a una nueva familia de materiales llamados nanocomposites y por tanto el término nanoconstituyente se puede sugerir formando parte de una definición global de material compuesto.

Los materiales compuestos de matriz polimérica se caracterizan por las propiedades que componen el sistema, principalmente una de las fases del compuestos es discontinua, rígida y resistente llamada refuerzo y tiene como finalidad soportar la resistencia mecánica o modificar algún otro parámetro que de alguna manera mejore el comportamiento del material, este tipo carga puede ser de tipo inorgánico, orgánico, natural, sintético. Por otro lado la fase menos rígida y débil es continua llamada matriz y tiene como finalidad transmitir los esfuerzos entre las fibras. Adicionalmente la reacción química entre los dos materiales da origen a una nueva fase que está compuesta por la interacción entre el refuerzo y la matriz denominada interfase, siendo esta fase la que controla la transmisión de esfuerzos a través de la intercara y por lo tanto se puede decir

INTRODUCCIÓN

que es la más importante desde el punto de vista de que serán cruciales las condiciones de la interfase para la obtención de buenas propiedades mecánicas finales.

Las propiedades finales de los compuestos dependen en gran medida sobre las propiedades de los constituyentes, de su geometría y de la distribución de las fases, así como de la distribución uniforme del material de refuerzo.

En los materiales que contienen partículas, las propiedades mecánicas no solo dependen en gran medida de la matriz polimérica sino de varios parámetros en los que pueden influir el tipo de carga, la proporción y el tamaño de la misma, por tanto la eficiencia de la fibra en el compuesto está directamente relacionada entre la variación de la longitud sobre el diámetro de la fibra (l/d).

Actualmente existen muchos tipos de fibra de refuerzo usada en materiales compuestos. Las fibras de vidrio son las más utilizadas como refuerzo de compuestos de matriz polimérica, por su bajo coste y alta resistencia, además por su elevada relación resistencia/peso, son materiales que pueden competir en el mercado con otros materiales como los metales. Por esta y otras razones los compuestos de fibra de vidrio son muy utilizados particularmente en la industria automovilística. Una de las principales desventajas de este tipo de fibras son su relativamente bajo módulo y su pobre resistencia a la abrasión, el cual decrece su resistencia y su pobre adhesión en resinas de matriz polimérica, especialmente en presencia de humedad. Otro tipo de compuestos reforzados con fibras de alto módulo son las fibras de carbono, boro, y aramida.

1.3.2 Fibras de carbono

Las fibras de carbono fueron utilizadas por Edinson en el siglo XIX como filamentos para bombillas. La investigación que dio como resultado el uso de las fibras de carbono en los materiales compuestos modernos, se atribuye a los trabajos de principios de los años sesenta de Shindo en Japón, Watt en Inglaterra y Bacon y Singer en los estados Unidos. Aunque se ha investigado una gran cantidad de materiales como precursores de

INTRODUCCIÓN

las fibras de carbono, el poliacrilonitrilo (PAN), una mesofase de alquitrán y la celulosa son los tres precursores que actualmente se utilizan para fabricar las fibras de carbono. Las fibras que están basadas en el PAN tienen diámetros que oscilan entre las 5 y 7 μm , y aquellas cuyo precursor es el alquitrán están entre las 10 y 12 μm [56].

El material más utilizado para la obtención de fibras de carbono es la fibra de poliacrilonitrilo (PAN). En todos los procesos de obtención de la fibra de carbono se obtiene una oxidación controlada y una carbonización (proceso de pirolisis controlada en varias fases) de las fibras precursoras a elevadas temperaturas. En función de la temperatura final alcanzada durante el proceso (desde 1200°C hasta 3000°C), se obtienen fibras de mayor resistencia y módulo elástico más elevado [57].

Las fases para la obtención de una fibra de carbono procedentes de PAN son las siguientes:

- 1- *Estabilización y oxidación:* Las fibras son estiradas para alinear sus redes internamente; luego se produce un calentamiento en atmosfera oxidante desde temperaturas de 200°C hasta 250°C manteniendo la tensión sobre las fibras.
- 2- *Carbonización:* Calentamiento en atmosfera inerte a temperaturas de hasta de 1500°C. Se elimina principalmente el H y N de las fibras originales transformándose en fibras de carbono.
- 3- *Grafitización:* Calentamiento en una atmosfera no oxidante hasta temperaturas de 2500°C – 3000°C para obtener un módulo de elasticidad mayor, a expensas de una alta resistencia a la tracción.

Los productos primarios resultantes del proceso anterior son fibras continuas con un contenido de carbono de entre 95 y 100% carbono, según sean las propiedades que se persigan, todos los demás productos, por ejemplo fibras de filamentos discontinuos, se obtiene de operaciones secundarias.

INTRODUCCIÓN

Una vez el proceso de obtención de las fibras de carbono ha terminado se prosigue a modificar las superficie de las mismas por medio de proceso de oxidación con el propósito de incrementar los grupos reactivos y mejorar así las fuerzas de interacción de la interfase entre las fibras y el polímero.

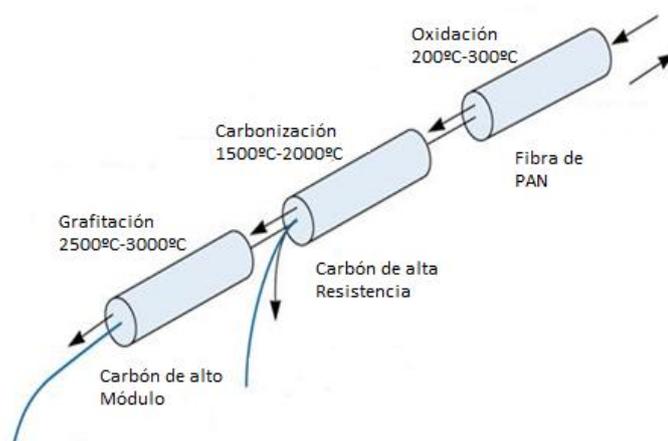


Figura 8 Esquema general para producción de fibras de carbono a partir del precursor PAN [58]

Según la temperatura de tratamiento, podemos distinguir diferentes tipos de fibra de carbono [59].

- *Fibras de carbono de alto módulo (HM ó tipo I)* derivadas de la demanda de alta rigidez, de piezas aeroespaciales y aeronáuticas, estas fibras de carbono presentan un alto módulo de elasticidad, costo elevado, bajo alargamiento a la rotura.
- *Fibras de carbono de alta resistencia (HT ó tipo II)* su resistencia es alta y su tenacidad es superior a la de tipo I, su costo es moderado y su campo de aplicación es muy amplio.

INTRODUCCIÓN

- *Fibras de carbono intermedio (IM ó tipo III)*: son las menos rígidas que las dos anteriores y las menos costosas. Este tipo de fibra tiene la temperatura más baja en el tratamiento.

Designación	Tipo I	Tipo II	Tipo III
Diámetro del hilo (μm)	7	8	7-8
Densidad (Kg/m^3)	1810-1870	1740-1760	1820
Módulo de elasticidad (GPa)	390	230	290
Resistencia a tracción (GPa)	2,1-2,7	2,6-2,5	3,1
Elongación a la rotura (%)	0,7	2	1,1
C. exp. Térmica ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	2,56	2,56	2,56

Tabla 2 Propiedades de diferentes fibras de carbono provenientes de PAN [56]

Debido a su elevada resistencia mecánica y sumada a su baja densidad, las fibras de carbono se han convertido en un material de refuerzo por excelencia para materiales poliméricos [60].

Se ha comprobado que las fibras de carbono incrementan las propiedades mecánicas de resinas poliméricas tanto en resinas de tipo termoestables como en resinas de tipo termoplástico. El sistema que ha representado mejores resultados en aplicaciones de mayor exigencia mecánica está el conformado por resinas epoxi y fibras de carbono [61-63].

Otras aportaciones de las fibras de carbono han demostrado en compuestos de matriz poliméricas su implicación para mejorar las propiedades térmicas [64], eléctricas [65] y tribológicas [66,67].

Entre las aplicaciones más importantes de las fibras de carbono podemos señalar sectores con características de máxima exigencia mecánica y en donde el coste pueda justificar su funcionamiento. La industria militar, la industria aeroespacial y la industria del deporte de alta competición o el biomédico son algunos ejemplos de sectores en

donde se pueden incorporar piezas diseñadas para fabricación de accesorios en fibra de carbono [68].

Las fibras de carbono han demostrado responder ante las exigencias que demanda cada vez más el consumo de materiales con densidades menores a la de los metales y con propiedades mecánicas iguales ó superiores a los materiales tradicionales.

1.3.3 Nanorefuerzos de tipo carbonoso: CNF Y CNT

1.3.3.1 Definición de nanocomposite

Los nanocompuestos son materiales que comprenden una dispersión de partículas a escala nanométrica. Principalmente las nanopartículas cumplen la función de mejorar las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y conductivas de una matriz. Dependiendo de la naturaleza de la matriz, los nanocompuestos pueden ser asignados en una de las tres categorías. a) Polimérica (PNC) b) Cerámica (CNC) y c) Metálica (CNC). Mientras tanto las nanopartículas se pueden clasificar de acuerdo a la geometría en laminares, tubulares, esféricas, y otros [69].

De acuerdo a la clasificación anterior, los nanocompuestos de matriz polimérica (PNC) son actualmente el sistema de nanocompuestos más estudiado a nivel de investigación por el mundo científico, precisamente por las ventajas que han representado frente a los materiales actuales. Por tanto existen varios métodos para clasificar los (PNC), una de ellas es considerando el número de dimensiones que se encuentran a escala nanométrica (Figura 9) [70].

- **Nanopartículas.** Cuando las tres dimensiones están del orden de los nanómetros. Estas son principalmente denominadas partículas iso-dimensionales, como por ejemplo la sílice.
- **Nanotubos y nanofibras.** Cuando dos de sus dimensiones están en el rango de los nanómetros y la tercera magnitud pueden estar en orden de las micras,

INTRODUCCIÓN

generalmente forman estructuras alargadas. Como por ejemplo nanotubos de carbono, nanofibras de carbono siendo objeto de estudio en el presente trabajo de investigación.

- **Nanolaminas.** Estas partículas se caracterizan por tener solo una dimensión a escala nanométrica. Estas partículas se presenta en forma de hojas de uno a unos pocos nanómetros de espesor a cientos de miles de nanómetros de largo. Como ejemplo en esta categoría encontramos los silicatos laminados que son un tipo de arcilla.

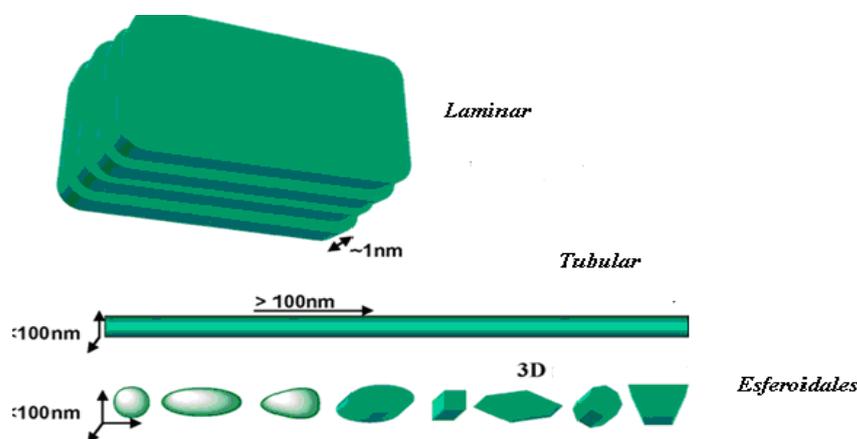


Figura 9 Clasificación de las nanopartículas de acuerdo al número de dimensiones en el rango nanométrico [70]

Una característica fundamental de los nanocompuestos de matriz polimérica es que para comprender las relaciones existentes entre las propiedades y la estructura, la variación entre el área de superficie/volumen es un parámetro determinante en las propiedades finales. Por consiguiente cuanto menores son las dimensiones del refuerzo, el número de intercaras y de área interfacial entre los constituyentes se hará mayor, aumentando el número de interacciones por unidad de volumen entre la matriz y el refuerzo. Esto nos con lleva a concluir que la relación entre la longitud/diámetro (l/d) es un parámetro que juega un papel muy importante en la eficiencia del nanocompuestos con respecto a los sistemas reforzados a escala micro-macrométricos [71] ya que no sólo afecta a las

INTRODUCCIÓN

propiedades intrínsecas del material compuesto (materiales compuestos de fibra continua versus composites de fibra corta), sino también a la elucidación de las propiedades del material en términos de nanoestructuración y nanoescala.

La Figura 10 muestra la variación entre el área de superficie sobre el volumen para las diferentes formas de nanopartículas.

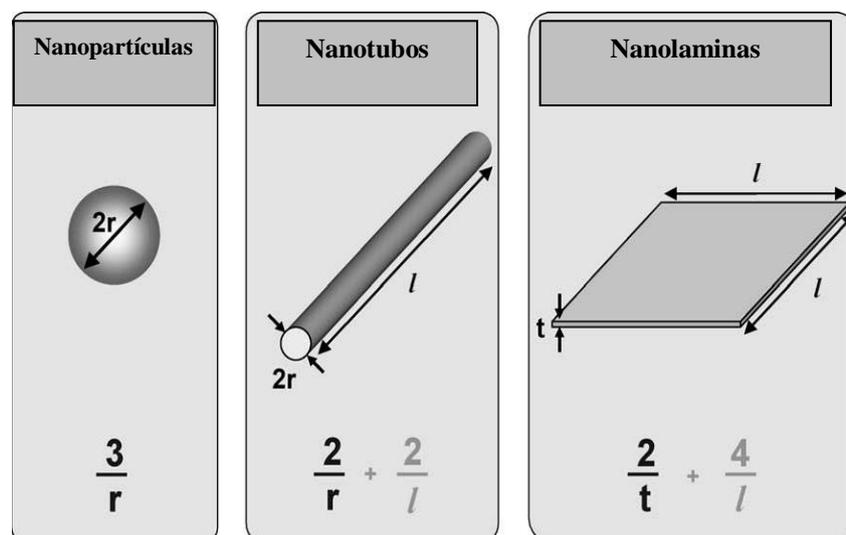


Figura 10 Variación entre el área de superficie/Volumen para varias geometrías de refuerzos [72]

Tanto los nanotubos como las nanofibras de carbono son materiales que se producen a partir de una fuente de carbono en fase vapor (CVD del inglés *carbon vapor deposition*), que en otras palabras significa que se forman de una fase sólida de carbono a partir del craqueo, descomposición y posterior recondensación. La formación de hollín es un proceso típico de formación de carbono por CVD, que en ese caso no es catalizado. Sin embargo, en el caso de las nanofibras y nanotubos de carbono este proceso es catalítico, por lo que se le añade c-CVD para distinguirlo del no catalítico (p-CVD, p de pirolítico).

La separación existente entre los CNT y CNF consiste básicamente, en el diferente origen y diferente aplicación y escala de quienes los desarrollaron, más que en su estructura propiamente dicha. Los CNT fueron descubiertos y desarrollados por grupos de investigación que trabajaban sintetizando fullerenos, vaporizando grafito en la escala de microgramos. Por otro lado, las CNF fueron desarrollados en el ámbito de producir

unas fibras de carbono alternativas, más económicas a las obtenidas por hilado, a partir de precursores carbonosos en forma de vapor, denominadas fibras de carbono crecidas en fase de vapor (VGCF), siendo el fin su uso en materiales compuestos [73]

Aunque los nanotubos de carbono de pared simple contiene diámetros de algo más de 1 nm y los múltiple pared diámetros de algo más de 5nm, las nanofibras de carbono tienen diámetros que comprenden entre 70 y 200 nm, debido a una pared más gruesa. A diferencia de los nanotubos, que se conforman en capas de grafito enrollados en cilindros, las nanofibras están dispuestas en forma de conos apilados. Sin embargo, no existe una definición clara de lo que son las nanofibras de carbono (CNF), por lo que la terminología empleada es confusa aún dentro de la propia comunidad científica. La tendencia es a considerar las nanofibras de carbono unos materiales intermedios entre las fibras micrométricas de carbono (producidas por hilado) y los nanotubos de carbono [74].

Una de las principales ventajas de estos materiales con respecto a las fibras de carbono, es su facilidad de procesado, permitiendo una excelente superficie de acabado, y estructuras finas como fibras y filmes.

La eficiencia de los refuerzos en materiales poliméricos depende sobre la proporción del refuerzo y su tamaño. Los nuevos refuerzos nanocarbonosos, ofrecen unas proporciones extremadamente altas (más de 1000) debido a su tamaño nanométrica, esto influye en una mayor área interfacial entre la matriz y la fibra alcanzando valores entre 100 y 1000 m² /g

1.3.3.2 Nanofibras de carbono (CNF)

Las nanofibras de carbono también conocidas como fibras de carbono de crecimiento en fase vapor (VGCFs), son relativamente una nueva clase de fibras de carbono y que en la actualidad son producidas por la descomposición de hidrocarburos como el benceno y el metano con la presencia de hidrogeno [75,76].

INTRODUCCIÓN

El crecimiento de la fibra es iniciado por partículas catalizadoras como los metales de transición que por lo general son depositados sobre un sustrato (método de catálisis) o directamente es inyectado en el gas (método de catálisis por flotación). Este último método consiste en introducir partículas metálicas como Fe, Co, o Ni o aleaciones entre ellos de una manera continua por el extremo superior de una cámara de reacción (Figura 11). Los catalizadores descienden por el horno a una temperatura entre 950 y 1200°C y las fuentes de carbón como el benceno, el metano o acetileno son descompuestos en la superficie de los catalizadores dando origen en crecimiento y grosor a las nanofibras de carbono [77,78].

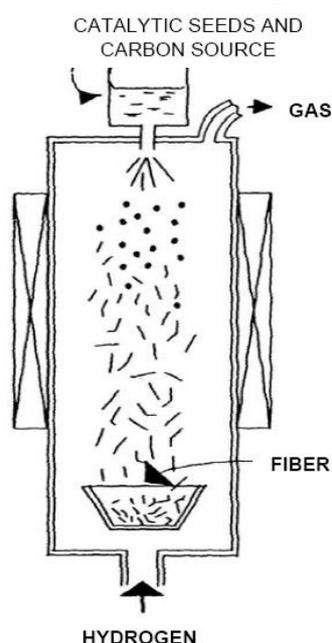


Figura 11 Esquema general de la producción de nanofibras de carbono por medio de la técnica de catálisis por flotación

Las nanofibras de carbono son fibras de carbono, altamente gráficas discontinuas que se fabrican en longitudes comprendidas entre las 20 y las 220 micras y con diámetros entre 30 y 400 nanómetros, cuentan con excelentes propiedades entre las que se destacan, su alta resistencia mecánica así como sus buenas propiedades eléctricas y térmicas. Las propiedades mecánicas de las nanofibras se pueden medir empleando varios métodos de caracterización como la microscopía de fuerzas atómicas (AFM), ensayos de flexión en tres puntos y la nanoindentación [79].

INTRODUCCIÓN

Una particularidad que podemos remarcar de las CNF con respecto a los CNT es su bajo coste de fabricación, beneficiándose la producción a escala industrial. La calidad de las nanofibras de carbono como refuerzo en materiales compuestos, así como la capacidad de impartir propiedades mecánicas eléctricas y térmicas en materiales poliméricos es presumiblemente inferior a los nanotubos de carbono, sin embargo la capacidad de producir nanofibras de carbono en mayor escala es del orden de varias magnitudes que la producción de nanotubos de carbono, por tanto la fabricación de nanofibras de carbono en grandes cantidades es una propuesta atractiva a nivel industrial a la hora de fabricar materiales compuestos por la disponibilidad y el precio de las CNF comparado con los nanotubos de carbono.

Hasta el momento se han descubierto un total de cuatro tipos diferentes de nanofibras de carbono (Figura 12), que se clasifican de acuerdo a la orientación de los planos de grafito en dirección al eje [80].

- **Platelet.** Los planos gráficos son perpendiculares al eje, por lo que la conducción eléctrica no está favorecida en la dirección del eje del nanofilamento. Suelen obtenerse a partir de mezclas de CO/H₂, tanto con catalizadores de Fe como de Ni, pudiendo dar los mismos reactivos otras estructuras dependiendo de la temperatura. Pueden ser tanto rectos con respecto al eje, como helicoidales, denominándose en ocasiones nanocoils a estos últimos. El metal suele estar en medio de la fibra, para un crecimiento bidireccional.

- **Fishbone o Herringbone.** Los planos gráficos están inclinados respecto al eje, siendo su sección poligonal por la geometría de la partícula catalítica. Pueden ser macizos o huecos. En el primer caso, la partícula suele estar en el centro (bidireccional), mientras que en el segundo suele estar en la punta. Estas nanofibras suelen obtenerse con Ni con cualquier fuente de hidrocarburos o CO.

- **Ribbon.** Es un tipo de estructura de planos gráficos paralelos al eje, que puede confundirse fácilmente con los MWNT cuando es el TEM el elemento de

INTRODUCCIÓN

análisis. Por ello, no se conoce con exactitud cuando se obtienen, especialmente si la fuente de carbón es etileno o metano.

- **Stacked cup.** Semejante a la estructura Fishbone, excepto que son siempre huecas, el canal es siempre muy ancho y la sección de la nanofibra es circular. Existe una discrepancia sobre si la estructura es de conos apilados o si es un enrollamiento continuo en espiral.

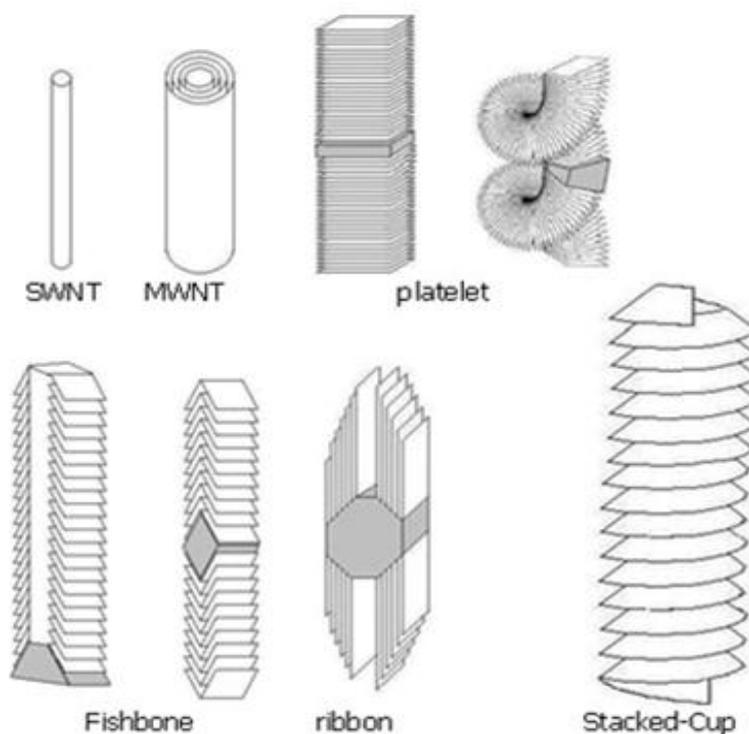


Figura 12 Diagrama de las diferentes estructuras de CNT y CNF [80]

Como se mencionó anteriormente una de las principales aplicaciones de las nanofibras de carbono se encuentran como refuerzo de matrices poliméricas. Entre los dos materiales existe una fase intermedia llamada interfase que juega un papel importante en las propiedades finales del composite. Esta interfase es solamente una reacción química entre los dos constituyentes (carga/matriz) que permite adherir la superficie exterior de los componentes en contacto, por tanto, entre mayor sean los grupos reactivos de los dos materiales mejor es la adhesión.

M. Weisenbergera et al. [81] realizó un estudio sobre la influencia en las condiciones óptimas para funcionalizar nanofibras de carbono de tipo helical-ribbon. Probaron varios tratamientos de recocido a diferentes temperaturas determinando una superficie libre de impurezas inorgánicas en las muestras tratadas por encima de los 2400 °C, obteniendo una estructura sólo de elementos de hidrogeno y exclusivamente de carbono. La importancia de estos tratamientos de purificación de las fibras radica principalmente en el aumento de la naturaleza del grafito, posiblemente para mejorar el comportamiento de las nanofibras de carbono en aplicaciones tales como en pilas de combustible o en la fabricación de materiales compuestos.

1.3.3.3 Nanotubos de carbono CNT

Los nanotubos de carbono (CNT), son materiales formados únicamente por carbono y se considera una forma alotrópica del mismo. La unidad básica de un nanotubo de carbono es un plano grafitico enrollado que forma un cilindro, cuyo diámetro es del orden de 1-2 nanómetros, denominándose nanotubo de pared simple, SWCNT (*single wall nanotube*). También existen los denominados MWCNT (*multi wall carbon nanotube*) donde los cilindros de carbono son concéntricos, con diámetros entre 15-60 nm, con un hueco central de unos 5 nm. (Figura 13).

Los primeros reportes sobre nanotubos de carbón fueron registrados por Lijima [82] en 1991. Sin embargo, el primer uso como refuerzo en composites de matrices poliméricas fue en 1994 por Ajayan. Por tanto, el uso de refuerzos a escala nanométrica como el negro de carbón, sílices, las arcillas y las nanofibras de carbón mejoran la eficiencia de los polímeros aumentando sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas.

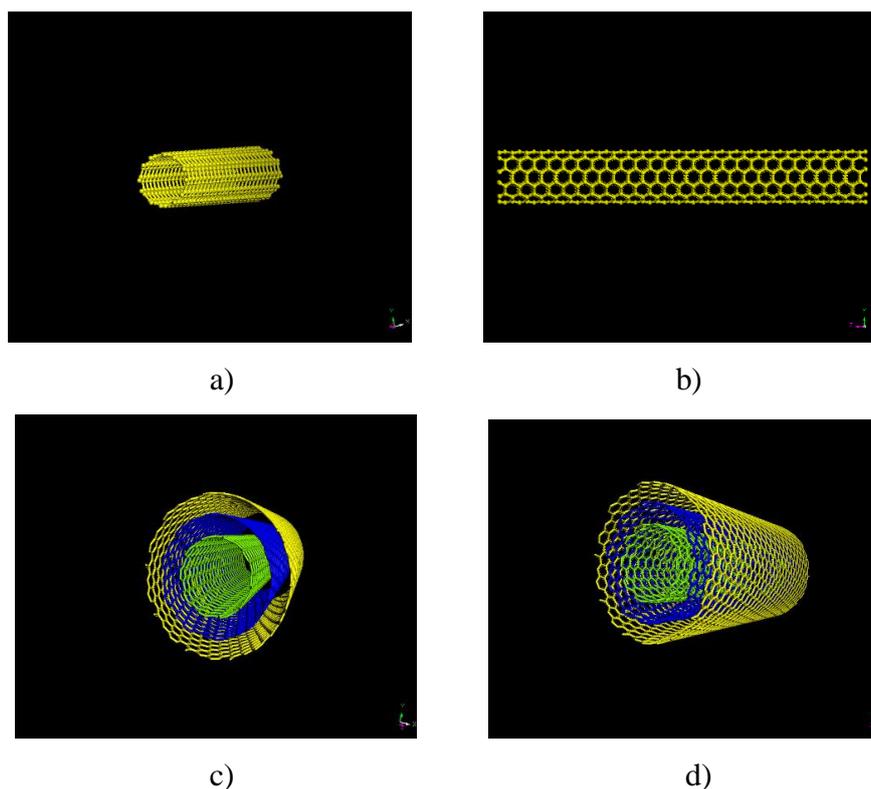


Figura 13 Estructura típica de los Nanotubo de carbono a) y b) pared simple (SWCNT) *single wall carbon nanotube*) c) y d) múltiple pared MWCNT (*multi-wall carbon nanotube*)

Los nanotubos de carbono poseen alta flexibilidad, baja densidad y una elevada relación de aspecto entre 300 y 1000. Los CNT contienen una única combinación de propiedades mecánicas, térmicas que hacen de ellos un material por excelencia para sustituir otros materiales convencionales a escala nanométrica en compuestos de matriz polimérica.

Estudios sobre el comportamiento mecánico de nanotubos de carbono muestran módulos de elasticidad de entre 640 y 1000 GPa (frente a los 70 del aluminio o los 200 del acero) y resistencias a tracción superiores a los aceros. Además, de estas inigualables propiedades mecánicas, también se combinan con propiedades eléctricas superiores a las del cobre.

Desde el punto de vista estructural un nanotubo se puede definir como un microcristal tubular, constituido por una o más hojas de grafito, donde los átomos de grafito trivalentes forman una red hexagonal de carbonos, curvadas o cerradas, es decir cada átomo está unido a tres átomos de carbono vecinos a través de una hibridación sp^2 .

INTRODUCCIÓN

Mediante el plegamiento de la capa de grafito se obtiene un cilindro abierto a sus extremos. En los derivados en los que el tubo está cerrado por media esfera de fullereno; es necesario que en algún momento de su crecimiento, se cree en la red hexagonal, siguiendo el teorema de Euler, una curvatura positiva que mediante 12 pentágonos cierre la red hexagonal del tubo [83].

De acuerdo a la forma de cómo se enrollen las láminas de grafito se pueden obtener tres tipos de estructuras de nanotubos de carbono (Figura 14).

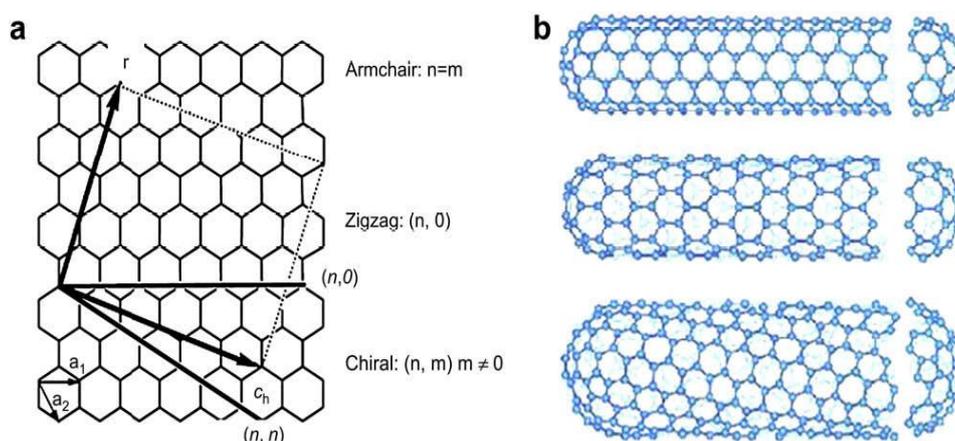


Figura 14 Representación esquemática de algunas posibles estructuras de nanotubos de carbono. a) Estructura de brazo de silla. b) estructura de zig-zag y c) estructura quiral

Los métodos de fabricación existentes de los nanotubos de carbono se pueden obtener de varias maneras. Una de la formas es por medio de la evaporación láser en donde un tubo de cuarzo con argón gaseoso y un blanco de grafito se calientan a 1200°C . Otra de la técnicas utilizadas en la fabricación, es mediante arcos de carbono, para ello se aplica un potencial de 20-25V a los electrodos de 5-20 micras de diámetro y separados entre sí por 1 mm, a una presión de 500 torr de flujo de helio. Los átomos de carbono salen despedidos del electrodo positivo y se forman nanotubos en electrodo negativo. El método de deposición química de vapor que implica la descomposición de un gas, como el metano a 1100°C . A medida que se descompone el gas, los átomos de carbono formados se van condensando sobre un sustrato más frío que puede contener varios catalizadores como el hierro [84-86].

1.3.4 Mecanismos de deformación en composites de fibra corta

Varias son las teorías reportadas sobre el comportamiento elástico de los composites de fibra corta. Una de las primeras fue descrita por Cox [87], en 1952 sobre el modelo de transferencia del esfuerzo elástico. En donde Cox asume que la fibra y la matriz se comportan de manera elástica y que las transferencias del esfuerzo en la interfase de la fibra a la matriz no se producen deslizamientos [88].

Según la referencia [89], La eficacia de las fibras cortas en los composites es menor, comparada en composites con fibras largas, por tanto se deduce que el módulo elástico efectivo de los materiales compuestos de fibra corta será también menor.

El método más empleado para la determinación de las propiedades elásticas está basado en la ley de la mezclas, Una primera aproximación del valor del módulo de Young puede realizarse con la ley de las mezclas, considerando que las propiedades del compuesto se situarán entre las respuestas de dos modelos básicos. En el primer caso, se asume que las dos fases están sometidas a las mismas condiciones de deformación (caso isodeformación), mientras que en el segundo caso se consideran condiciones de isotensión (Figura 15)

La aplicación de estos modelos proporciona los límites superior e inferior, entre los cuales se encontrará el módulo de Young. Las expresiones matemáticas para ambos límites son las siguientes:

Limite Superior (isodeformación):

$$E_C = E_f V_f + E_M (1 - V_f) \quad (\text{Ecuación 13})$$

INTRODUCCIÓN

Límite Inferior (isotensión)

$$\frac{1}{E_C} = (1 - V_f) \frac{1}{E_M} + V_f \frac{1}{E_f} \quad (\text{Ecuación 14})$$

Donde E_c , E_m y E_f son respectivamente los módulos de Young del compuesto, de la matriz y de la fibra, mientras que V_f es la fracción en volumen de fibras.

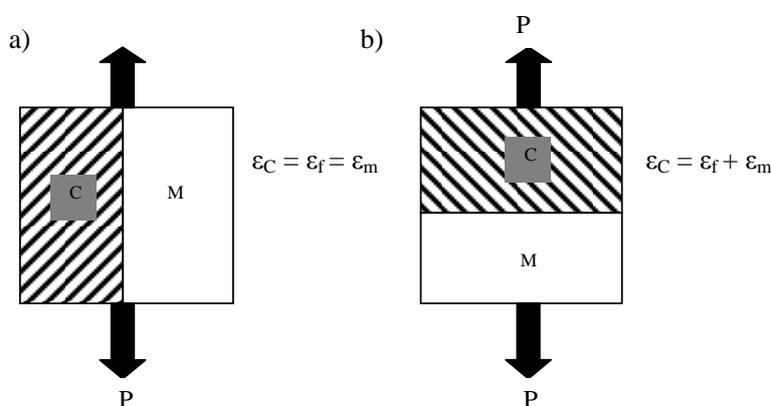


Figura 15 Modelos simples para la predicción del módulo elástico mediante la ley de las mezclas a) isodeformación b) isotensión. M y C se refieren a la matriz y a la carga respectivamente

El comportamiento mecánico de los composites de fibra corta en cuanto a rigidez y resistencia a tracción se explica a menudo en la literatura especializada a partir del comportamiento de las láminas de fibra continua. En el caso general un material tiene una distribución tridimensional de orientación de las fibras y una distribución longitudinal de la distribución de las fibras y no hay una descripción satisfactoria de las propiedades elásticas en función de estos parámetros.

Por tanto la ecuación de mezclas para el caso de isodeformación fue modificada por (COX), añadiéndole un factor de correlación de longitud η_1 de tal forma que:

INTRODUCCIÓN

$$Ec = \eta_1 E_f V_f + E_m (1 - V_f) \quad (\text{Ecuación 15})$$

Cox (1952) dedujo la siguiente expresión para η_1 :

$$\eta_1 = \frac{1 - (\tan \frac{1}{2} \beta l)}{\frac{1 \beta l}{2}} \quad (\text{Ecuación 16})$$

Donde β viene dado por la ecuación:

$$\beta = \sqrt{\frac{2G_m}{E_f r^2 \ln(\frac{R}{r})}} \quad (\text{Ecuación 17})$$

Donde $2R$ es el espacio entre las fibras y r el radio de la fibra.

Si combinamos las expresiones (13), (15) y (16) podemos demostrar que cuando el módulo de la fibra es mucho mayor que el modulo de la matriz $E_f \gg E_m$ el módulo elástico efectivo del material de fibra corta comparado con un material de fibra continua es:

$$\eta_1 = \frac{E_1(\text{fibras _ cortas})}{E_1(\text{fibras _ Continuas})} \quad (\text{Ecuación 18})$$

Las ecuaciones de Halpin-Tsai, proponen un modelo para predicción del módulo transversal de composites unidireccionales. Estos conceptos son de gran utilidad para determinar el módulo transversal y longitudinal de composites de fibra corta cuando el comportamiento isotópico de los compuestos de fibra corta no tienen una orientación

INTRODUCCIÓN

determinada (orientación al azar), finalmente se combinan los valores de los módulos transversal y longitudinal para obtener un único módulo isotrópico [90].

Las ecuaciones de Halpin-Tsai para el módulo longitudinales se pueden representar de la siguiente forma.

$$\frac{E_L}{E_m} = \frac{1 + (2l/d)\eta_L V_f}{1 - \eta_L V_f} \quad (\text{Ecuación 19})$$

Para el módulo transversal:

$$\frac{E_T}{E_M} = \frac{1 + 2\eta_T V_f}{1 - \eta_T V_f} \quad (\text{Ecuación 20})$$

Donde

$$\eta_L = \frac{(E_f / E_m) - 1}{(E_f / E_m) + 2(l/d)} \quad (\text{Ecuación 21})$$

Y

$$\eta_T = \frac{(E_f / E_m) - 1}{(E_f / E_m) + 2} \quad (\text{Ecuación 22})$$

m y f hacen referencia a la matriz y la fibra respectivamente, mientras l y d representan la longitud y el diámetro de la fibra.

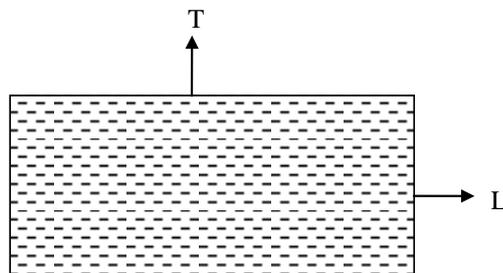


Figura 16 Modelo de un alineamiento de las fibras cortas en un composite

INTRODUCCIÓN

Finalmente, se reseña en la misma referencia, la importancia de la transferencia de carga entre fibra y matriz en las fibras cortas. En fibras continuas (del orden de 1 metro de longitud frente a cientos de micras de diámetro), la longitud requerida para transmitir la totalidad del esfuerzo admisible por la fibra a la matriz es muy pequeña en comparación con la longitud total de la fibra. En cambio, en fibras cortas, es importante tener en cuenta esta longitud de transmisión de esfuerzos, que no está trabajando al cien por cien en el refuerzo de la matriz, y que hace que la longitud efectiva (y por tanto el % de fibra útil) a tener en cuenta en los cálculos de rigidez y resistencia sea menor. Por tanto, en este tipo de composites, la calidad de la interfaz fibra-matriz cobra gran relevancia en el rendimiento final del refuerzo.

En general, este tipo de aproximaciones en base a las reglas de mezclas y criterios como los de Halpin-Tsai dan bastante buenos resultados, siempre y cuando se consigan buenas adherencias fibra/matriz, y no han sido objeto de un estudio más detallado en el presente trabajo.

1.4 ANTECEDENTES DE POLÍMEROS REFORZADOS CON NANOFIBRAS DE CARBONO Y NANOTUBOS DE CARBONO

Con el descubrimiento de los nanotubos (CNTs) y las nanofibras (CNFs) de carbono se abre un nuevo horizonte en el campo de los materiales que complete el panorama previo existente con los materiales compuestos tradicionales, como la fibra de vidrio y de carbono. Este nuevo tipo de refuerzos de escala nanométrica han revolucionado el mundo de los materiales compuestos mejorando sustancialmente las propiedades del polímero. Se ha demostrado en varios trabajos relacionados con sistemas poliméricos el potencial que representa esta nueva clase de refuerzos a escala nanométrica, principalmente en las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de resinas tanto termoplásticas como termoestables reforzadas con pequeñas cantidades que no sobrepasan el 10% en peso de nanofibras de carbono (CNF) y nanotubos de carbono (CNT), como el polipropileno, polietileno tereftalato PET policarbonato, ABS, resinas epoxi y elastómeros como butadieno-estireno [91-97].

INTRODUCCIÓN

K. Lozano et al [31] estudió el comportamiento mecánico en tracción del polipropileno con varios contenidos de nanofibras de carbono. Los resultados de su investigación mostraron un incremento solo del 16% del valor de la resistencia a tracción para contenidos del 5% en peso de CNF, sin embargo, los resultados de las propiedades dinámico-mecánicas en relación al módulo de almacenamiento confirmaron un aumento del 350% para valores de nanofibras del 60%. De igual forma P. Hine et al. [98] demostró el incremento en las propiedades mecánicas del polipropileno con la adición del 10 % en peso de nanofibras de carbono. Un aspecto importante a tener en cuenta sobre los efectos de las CNF en la morfología de muestras fracturadas de composites de CNF/ polipropileno es la formación de laminillas alrededor de las fibras, evidenciando una zona transcristalina. Por tanto, el autor sugiere que las nanofibras activan desde el fundido la formación de núcleos estables en la cristalización del PP.

Finalmente las matrices poliméricas de uso común como el polipropileno y el polietileno son resinas utilizadas ampliamente para el estudio de las propiedades físico-químicas y mecánicas de composites reforzados con nanorefuerzos de tipo carbonoso como las nanofibras y los nanotubos [99-104].

Ahora estudiaremos alguno de los aportes más importantes, que hasta el momento se han llevado a cabo con polímeros de ingeniería y de alto rendimiento, destacando los aspectos más sobresalientes que hasta el momento han llamado la atención de la comunidad científica sobre el potencial que representa incorporar fibras de carbono de tamaño nanométrico en las propiedades finales del compuesto.

Comenzaremos nuestro estudio con el trabajo realizado por Shui y Chung [105] ellos analizaron el comportamiento mecánico en tensión de la polieter sulfona (PES) con diferentes proporciones de CNF determinando un ligero aumento del módulo hasta contenidos del 7% en volumen de fibra, mientras que la deformación a la fractura disminuye con el incremento de nanofibras de carbono.

Cooper et al [106] prepararon diferentes mezclas en una mezcladora-extrusora con diferentes cantidades de nanotubos de carbono y nanofibrillas de carbono diámetros

INTRODUCCIÓN

comprendidos entre 150 y 200 nm en una matriz de poli(metil metacrilato) PMMA. Los resultados de su trabajo, demostraron incrementos del módulo en tracción para contenidos de fibra entre 4 y 10% en peso para el sistema PMMA/nanofibras. Así mismo para los composites de PMMA/CNT no se encontró mejoras significativas del módulo de Young, probablemente se debe a una pobre interacción química entre la fibra y la matriz o posiblemente los nanotubos de carbono no sean tan efectivos para transferir la carga entre las fibras.

Diferentes proporciones de nanofibras de carbono se mezclaron en una matriz de policarbonato (PC) para establecer cómo influyen las CNF en las propiedades térmicas y mecánicas del conjunto en su totalidad [107]. En primer lugar se realizaron ensayos de termogravimetría (TGA) a todas las muestras, se observaron incrementos de la estabilidad térmica por encima del valor de la temperatura de descomposición del material puro. El autor sugiere la posibilidad de interacciones entre fibras que absorban radicales libres en la superficie de las fibras.

En la misma referencia 107, las propiedades viscoelásticas fueron estudiadas para los composites de PC/VGCF (fibras de carbono de crecimiento enfase vapor). Con respecto al módulo de almacenamiento E' se observa un incremento para contenidos hasta de un 25% en peso de CNF por debajo de la temperatura de transición vítrea T_g mientras el pico de la $\tan \delta$ disminuye en la medida que el volumen de la carga aumenta, el motivo de este descenso se debe a la disminución de la fracción polimérica en el composite.

Sandler et al. [108,109] encaminaron sus principales contribuciones científicas al estudio de las propiedades mecánicas, térmicas, y tribológicas de composites termoplásticos reforzados principalmente con CNF. En ellos se revela un incremento lineal de la rigidez para los composites de PEEK con cantidades de nanofibra hasta el 15% en peso, pasando de un módulo de 4 GPa para el PEEK puro hasta 5.6 GPa para el sistema PEEK/15%CNF.

En la misma referencia se analizaron los efectos en las propiedades mecánicas del polipropileno y sus composites con nanofibras de carbono. Los resultados demostraron

INTRODUCCIÓN

incrementos del módulo de Young de 0.9 GPa para el PP puro a 1.9 GPa para los composites PP/7%CNF. En el caso de los valores de resistencia no se observó ningún cambio con respecto al PP. Sin embargo para los composites PEEK/15%CNF la resistencia a la tracción se observa incrementada de 80MPa a 120MPa con respecto al PEEK puro. Con respecto a la ductilidad de la matriz PEEK se ve afectada para contenidos de CNF por encima del 10%. Sus resultados son atribuidos en primer lugar a las interacciones entre la fibra y matriz y en segundo lugar a la buena dispersión de las partículas en la matriz [110].

Continuando con los estudios de Sandler et al [111] analizó las consecuencias que conlleva de incorporar nanofibras de carbono en la fase cristalina del PEEK por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los resultados de su investigación demuestran que los parámetros de cristalización del PEEK no se ven afectados por la presencia de CNF, es decir, que las nanofibras no actúan como agentes de nucleación. Estos resultados se contrastan con los obtenidos por Lozano y Barrera [31] en donde las nanofibras actúan como sitios de nucleación de la fase cristalina del polipropileno evidenciado por el decrecimiento en el tiempo para completar la cristalización isotérmica.

Un estudio comparativo para determinar el efecto nucleante entre las nanofibras y los nanotubos de carbono en un matriz polimérica de polipropileno permitió demostrar que los nanotubos de carbono ejercen un mayor efecto nucleante en la cristalización isotérmica del PP que las nanofibras de carbono como consecuencia de su menor diámetro.

Con relación a las propiedades dinámico-mecánicas J. Sandler y su grupo de colaboradores [111] experimentaron en mezclas de PEEK con nanofibras de carbono. Los resultados arrojaron incrementos moderados del módulo de almacenamiento E' para los composites PEEK/CNF con relación al PEEK sin refuerzo por debajo de la temperatura de transición vítrea (alrededor 164°C). Mientras tanto en la $\tan \delta$ no se presenta ningún efecto en cuanto al desplazamiento del pico de la $\tan \delta$ con respecto a la temperatura para los sistemas con nanofibras de carbono. Sin embargo se observa una

INTRODUCCIÓN

disminución de la altura del pico de la $\tan \delta$ en la medida que incrementamos el contenido de CNF achacado principalmente a la disminución de la fracción polimérica en el composite.

Otro aspecto sobresaliente en la misma referencia en los termogramas de la $\tan \delta$ a temperaturas por debajo de -50°C es la presencia de una segunda transición llamada beta β , esta relajación es atribuida a movimientos moleculares de los anillos fenólicos restringidos por la presencia de las nanofibras de carbono. Esta transición se manifiesta solo para contenidos mayores del 15% en peso de CNF.

Las propiedades al desgaste y rozamiento para el PEEK y composites de PEEK/CNF fueron consideradas por P. Werner y V. Altstadt [112,113]. Dentro de sus averiguaciones desarrollaron composites entre 5 y 15% en peso de nanofibras de carbono en una matriz de poli(éter éter cetona). Los aportes tribológicos en sistemas de PEEK/CNF demostraron una reducción al desgaste del PEEK debido a la presencia de las CNF. Este mecanismo no es cierto del todo, pero es probable que CNFs se comporten como lubricantes sólidos, debido a su pequeño tamaño, disminuyendo el efecto de rugosidad.

Para terminar los principales resultados de algunos autores que han trabajado en distintas matrices de uso tecnológico con nanofibras carbono, comentaremos el alcance de los de S. Agarwal y su grupo de colaboradores [114] empleando una resina de policarbonato. Su investigación está basada en mezclas de fibras de carbono convencionales con nanofibras de carbono en una matriz de PC con el propósito de examinar el comportamiento térmico de los composites. Los valores de la conductividad térmica aumentan conforme los valores de la fracción de refuerzo son mayores para el sistema con fibras convencionales, por tanto, las microfibras se orientan en la dirección del flujo de calor incrementando la conductividad térmica. Para los composites que contienen una mezcla de microfibras y nanofibras de carbono presentan un mejor comportamiento de la conductividad térmica. La principal causa de este incremento se debe al aumento entre los contactos de las microfibras y las nanofibras de carbono.

INTRODUCCIÓN

Como mencionamos anteriormente uno de los principales campos de aplicación de las nanofibras de carbono, lo encontramos como refuerzo para matrices poliméricas. Pero también es preciso mencionar que es utilizado en otro tipo de matrices como por ejemplo en matrices metálicas. E. Hammel et al. [115] utilizó una matriz de aluminio con nanofibras de carbono para estudiar el comportamiento térmico de los composites. En este caso las CNF mejoraban la conductividad térmica del composite comparado con una aleación de AlSiC sin CNF.

Los nanotubos de carbono CNT son considerados nanopartículas con propiedades muy superiores a las nanofibras de carbono, pero su principal desventaja con respecto a las CNFs son su elevado coste de fabricación, por tanto son pocas las aplicaciones a nivel industrial en las que podemos encontrar este tipo de material. Sin embargo en las dos últimas décadas el mundo científico ha querido entender el gran potencial que representa esta clase de material como fuente de aplicación en diversas áreas de nuestro entorno. Todos sus esfuerzos están encaminados a comprender los parámetros que controlan la naturaleza de sus dimensiones en los diferentes campos. A pesar del gran número de publicaciones que han motivado a muchos investigadores en todo el mundo sobre las aplicaciones de los CNT, hoy por hoy no se tiene claro un método que nos permita reproducir a escala industrial una verdadera aplicación de los nanotubos.

Como principal fuente de aplicación de los nanotubos lo encontramos haciendo parte de refuerzo para matrices poliméricas, permitiendo publicar un número importante de artículos en revista especializadas que dan evidencia de su capacidad como reforzamiento estructural y formación de composites. Podemos citar varios artículos sobre matrices poliméricas que han sido analizadas con varios grados de nanotubos de carbono y que tienen como finalidad el estudio de las propiedades mecánicas, eléctricas, y térmicas, como por ejemplo Polipropileno/CNT [116] , [117] PET/CNT [118], poliuretano PU/CNT [119], poliamidas PA/CNT [120], epoxi [121,122].

1.5 POSIBLES APLICACIONES TECNOLÓGICAS Y ESTRUCTURALES DE COMPOSITES BASADOS EN MATRICES POLIMÉRICAS UTILIZANDO NANOFILAMENTOS DE CARBONO COMO MATERIAL DE REFUERZO

A partir del descubrimiento de los nanotubos de carbono por Iijima [82], se abre una nueva era en el mundo, dando origen a un sin número de aportes científicos que nos dan una idea, del gran potencial de los CNT. Especialmente en áreas como la electrónica, instrumentación científica, fotónica, materiales, biotecnología y química, energía y mecánica.

Un informe realizado por el Ministerio de Defensa del Gobierno Español y el Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial sobre aplicaciones de nanotubos de carbono [123] intentaron representar en una gráfica las distintas aplicaciones de los nanotubos de carbono que fueron detectadas a lo largo del estudio.

Por medio de la Figura 17, se han señalado en el informe los sectores con mayor madurez tecnológica. Las aplicaciones con mayor mercado potencial y con un mayor desarrollo son los materiales, la electrónica y los sensores, principalmente los químicos y biológicos. El elevado mercado potencial de las aplicaciones en biotecnología y química es debido a las aplicaciones médicas que, especialmente en el caso de administración de medicamentos, tienen un futuro prometedor, pero se trata de una tecnología muy inmadura. La energía también es de esperar que sea una aplicación con un gran mercado potencial, pero todavía tiene que evolucionar mucho para conseguir la madurez adecuada. La mecánica, la fotónica y la instrumentación científica son tecnologías poco maduras y, además, con menor mercado potencial que todas las aplicaciones mencionadas con anterioridad.

INTRODUCCIÓN

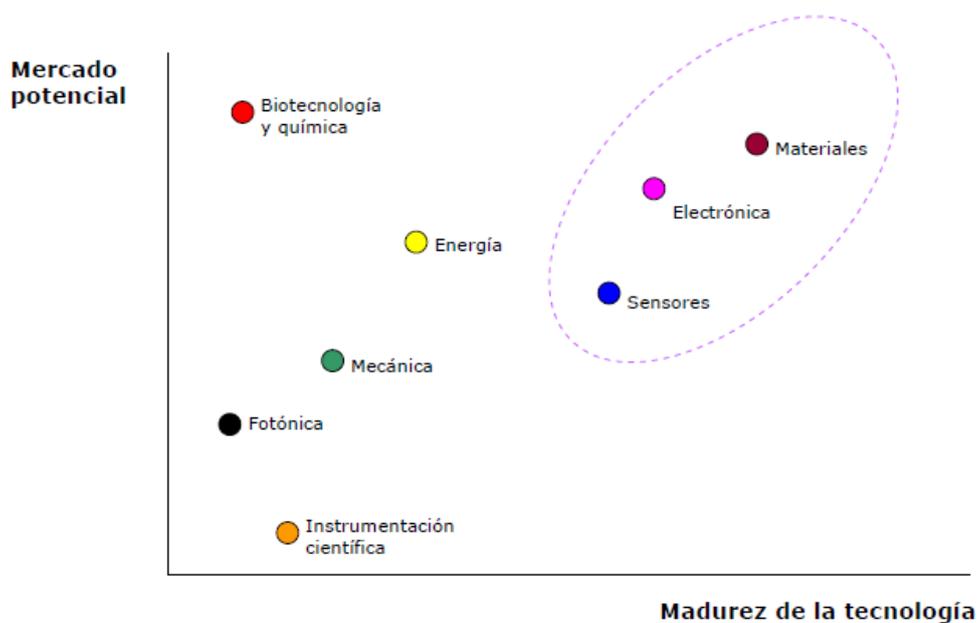


Figura 17 Principales aplicaciones de los nanotubos de carbono [123]

Dentro de las aplicaciones que incorporen nanotubos de carbono y que ya estén presentes en el mercado sólo encontramos compuestos principalmente en el sector deportivo. Hay otras empresas que en algún momento han anunciado el desarrollo de prototipos de productos; en estos casos falta superar ciertas limitaciones que impiden dar el salto a la producción industrial para hacerlos comerciales. Esto demuestra que la revolución de los nanotubos todavía no ha llegado al mercado, aunque las investigaciones pronostican que irán apareciendo paulatinamente dadas las importantes mejoras que aportarán en todos los casos.

Entre los accesorios que en la actualidad se encuentran a la venta para aplicaciones de nanotubos, encontramos una bicicleta diseñada por BMC con la tecnología de EASTON [124].

Por otro lado la empresa Premix Thermoplastics Inc, ha incluido dentro de su variedad de productos, compuestos basados en nanotubos de carbono que pueden ser conductores de electricidad con un mínimo de refuerzo del fibra de 3%. Además, los nanotubos de carbono también pueden crear térmicamente compuestos de polímeros conductivos cuando se utiliza con mayor carga.

INTRODUCCIÓN



Figura 18 Aplicaciones deportivas con materiales que contienen nanotubos de carbono

Al menos cuatro empresas diferentes de raquetas de tenis en todo el mundo ofrecen este producto con materiales reforzados con nanotubos de carbono. Al hacer uso de un material más fuerte, el peso global de la raqueta puede ser reducida, mientras que la rigidez se mantiene o incluso ha aumentado. Estas raquetas pretenden ser más sensibles que sus contrapartes más pesadas. Entre (Wilson, Babolat, Völkl, Yonex).

En la industria automotriz, los nanotubos son ampliamente utilizados para disipar la electricidad en las líneas de combustible y conectores. Fabricado por SAE (Society of Automotive Engineers) (Figura 19) [74]

De igual forma, se ha reportado en la literatura [125,126] sobre aplicaciones en componentes biomédicos utilizando nanotubos de carbono, pero que aún se encuentran en fase de investigación.



Figura 19 Nanotubos de carbono para disipar la electricidad en los componentes del sistema de combustible [74]

INTRODUCCIÓN

En relación a la nanofibras de carbono (CNF), debemos de tener en cuenta varios factores que afectan al rendimiento global de un compuesto cuando se le añade nanofibras de carbono. Estos factores incluyen la funcionalización de las fibras para una mejor adhesión con la matriz seleccionada y la dispersión junto con la orientación de las fibras en los compuestos.

A pesar de los enérgicos esfuerzos de numerosos investigadores por superar los más complejos obstáculos que representa la preparación de nanocompuestos y poder de alguna forma establecer una base para la síntesis de compuestos necesarios para aplicaciones comerciales, aún queda mucho trabajo antes de que la tecnología de los compuestos, se vea reproducida en una práctica industrial estándar.

Prototipos con CNF han sido ya fabricados a partir de termoplásticos, termoestables y elastómeros. Si bien sería deseable alcanzar un rendimiento totalmente multifuncional de la obtención de mejoras en las propiedades mecánicas, así como las características térmicas y eléctricas, hay muchas aplicaciones donde los beneficios térmicos y eléctricos justifican el uso de CNF.

La necesidad de ir más allá en las técnicas de componentes convencionales, se ha formado una cadena de materiales compuestos de matriz polimérica con nanofibras de carbono. Estas resinas están ahora disponibles con cantidades que superan el 20% en peso de carga de CNF, que pueden ser utilizados en una variedad de sistemas como las resinas epoxi. Tales formulaciones están destinadas a ser utilizados en adhesivos conductores con características de alta resistencia, paneles de compuestos estructurales para sustituir el metal y disminuir el peso e incrementar la resistencia a la corrosión, en componentes para la industria aeroespacial, y las aplicaciones en la electrónica [127].

Actualmente son muy pocas las compañías que producen nanofibras de carbono, entre ellas tenemos dos japonesas y dos compañías Americanas que pueden producir CNF en cantidades que comprenden decenas de toneladas por año. A nivel de Europa la compañía Española del Grupo Antolín Ingeniería S.A está involucrada en la producción de nanofibras de carbono. Su capacidad de producción era de media tonelada por año

INTRODUCCIÓN

para el año 2002 y se espera incrementar en los próximos años en 10 toneladas [128]. Por parte del grupo Antolín se han realizado las primeras ventas de nanofibras de carbono, en cantidades en principio testimoniales, pero de gran significado estratégico. Estas primeras ventas han sido realizadas a empresas muy relevantes a escala internacional dedicadas a la fabricación principalmente de plásticos conductores, fabricación de pinturas, recubrimientos industriales y materiales compuestos.

La compañía Española Antolín S.A ha diseñado un esquema (Figura 20) para representar las principales aplicaciones de las nanofibras de carbono. Entre las que podemos mencionar la industria automovilística y aeroespacial, también en el sector de la electrónica, como almacenamiento de energía y por último en la industria textil y química.

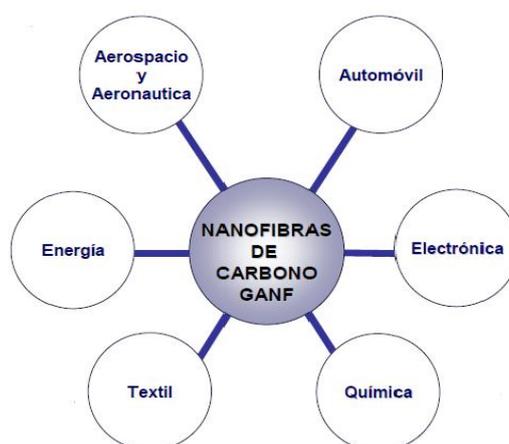


Figura 20 Esquema general de las principales aplicaciones de las nanofibras de carbono del grupo Antolín S.A

Dentro de las principales aplicaciones en la industria del automóvil (Figura 21) las nanofibras de carbono se encuentran haciendo parte del sistema de combustible, como en la líneas de combustible, juntas tóricas, bombas de combustible y el mismo tanque de combustible

INTRODUCCIÓN

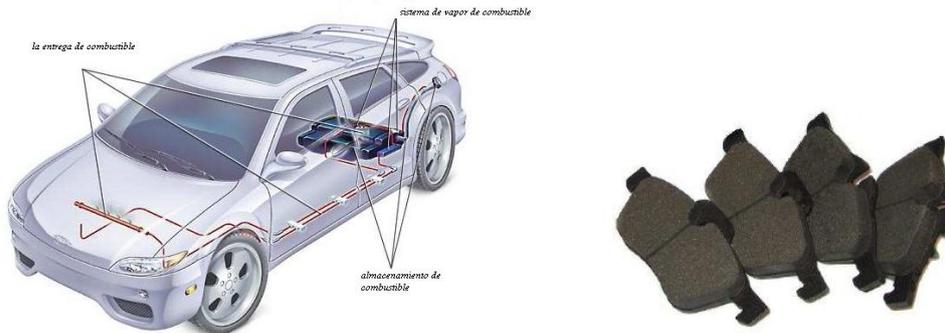


Figura 21 Aplicaciones de nanofibras en la industria automotriz

Las nanofibras de carbono pueden ser utilizadas en discos y pastillas de frenos de altas prestaciones, desde entonces las CNF presenta excelentes propiedades tribológicas.

En el sector de la energía las nanofibras de carbono representan importantes aportes, mejorando la conductividad eléctrica en el ánodo y el cátodo de las baterías de Ion-litio [76]. Este mismo fenómeno se puede ver en los supercondensadores de doble capa eléctrica. Los supercondensadores son sistemas que almacenan energía debido al campo eléctrico creado entre dos placas opuestamente cargadas. La cantidad de energía que el supercondensador puede almacenar se ve incrementada con el aumento de superficie de las placas conductoras, con la disminución de la distancia entre placas, y con el aumento de la constante dieléctrica del material aislante intermedio. La fabricación apropiada de supercondensadores requiere del uso de electrodos basados en materiales de carbono con una superficie específica alta y accesible, con una conductividad eléctrica alta y con alta porosidad. Las CNF son un buen candidato para este tipo de aplicación [129].

En el campo de la electrónica la adición de nanofibras de carbono al adhesivo mejora considerablemente su conductividad térmica. De igual forma la sustitución del contenido metálico en adhesivos comerciales por nanofibras de carbono permite una reducción de peso. Por otro lado el coeficiente de expansión térmica (CTE) de las nanofibras de carbono es mucho menor que el de los metales, esto contribuye a mejorar la estabilidad dimensional de los adhesivos conductores

INTRODUCCIÓN



Figura 22 Adhesivo con nanofibras de carbono para disipación de calor en circuitos electrónicos

Una fuente importante de aplicación de las nanofibras de carbono se concentra como refuerzo de resinas poliméricas, incrementando los valores de resistencia y módulo. La optimización de las características de la superficie permite obtener una buena adhesión con la matriz mejorando la resistencia mecánica del material. Adicionalmente se han observado mejoras en otras propiedades (tribológicas, fatiga y ductilidad) [127].

En la Tabla 3 se resumen las principales propiedades conseguidas y mejoradas en materiales compuestos de matriz polimérica utilizando CNF [130] así como los sectores industriales que podrían estar interesados en el desarrollo de dichos materiales compuestos.

PROPIEDADES DE NANOCOMPOSITES	SECTOR INDUSTRIAL
Incremento de rigidez a baja densidad.	Automóvil, aeronáutico, doméstico, deportivo, defensa, marina
Incremento de resistencia a tracción a baja densidad	Automóvil, aeronáutico, doméstico, deportivo, defensa, marina
Incremento de la temperatura de distorsión térmica a baja densidad	Automóvil, aeronáutico, doméstico, electrónico, industria de componentes de procesos industriales
Estabilidad dimensional a cargas bajas	Automóvil, aeronáutico, eléctrico
Apantallamiento electromagnético con cargas, densidades y precio bajos	Eléctrico, automóvil, aeronáutico, defensa, telecomunicaciones
Reciclabilidad mejorada (cargas bajas, sin fibra de vidrio ni carbonatos)	Todos
Miniaturización (micromoldeado)	Eléctrico, médico, defensa, equipos de precisión.
Materiales con propiedades de transporte térmico diferentes a las de los materiales convencionales	Eléctrico, doméstico, piezas sometidas a rozamiento

Tabla 3 Principales propiedades y usos de nanocomposites con CNF

INTRODUCCIÓN

Como futuras aplicaciones posibles de nanotubos de carbono y las nanofibras de carbono como refuerzos de matrices termoplásticas de tipo ingenieril, podemos reseñar el trabajo realizado en el Departamento de Ingeniería de Materiales sobre aplicaciones para el modelamiento por elementos finitos de herramientas manuales (Figura 23) empleando una serie de polímeros de alto rendimiento como el PPS y el PEEK, así como de sus composites con fibras de vidrio y fibra carbono.

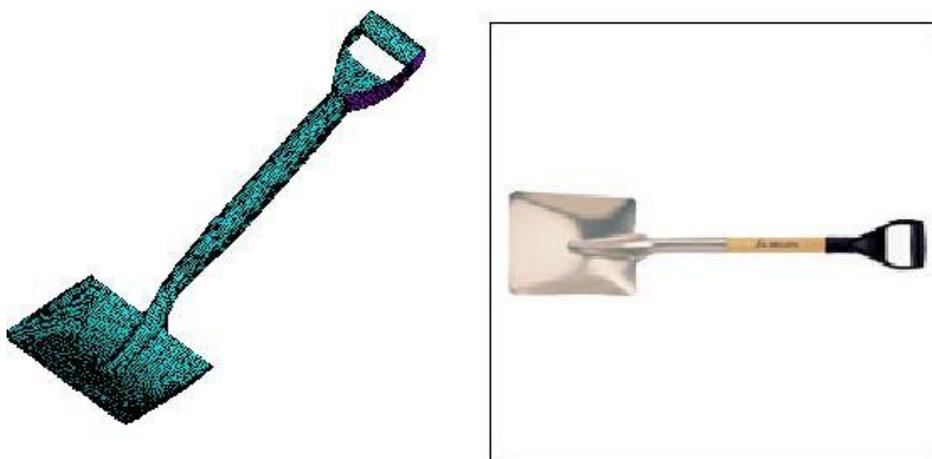


Figura 23 Diseño de una pala por elementos finitos

Inicialmente se utilizaron los criterios de rigidez y resistencia para el diseño de la pala empleando resinas puras. El resultado tanto para el PEEK como para la resina de PPS no represento el comportamiento adecuado, debido a una flexión en los puntos de tensión más críticos (Figura 24).

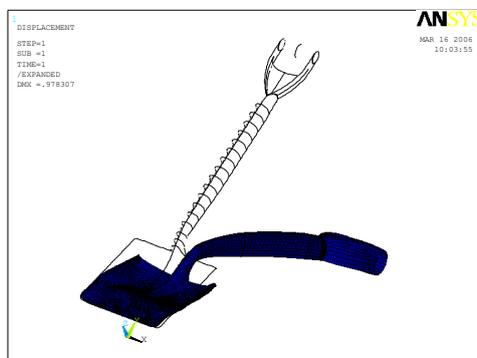


Figura 24 Diseño de la pala utilizando resinas sin refuerzo

INTRODUCCIÓN

Para paliar este problema decidieron trabajar con las mismas resinas PPS y PEEK pero utilizando refuerzos del 30% de fibra de vidrio y 30% de fibra de carbono respectivamente. Los resultados obtenidos fueron mejores con respecto a la resina pura (Figura 25).

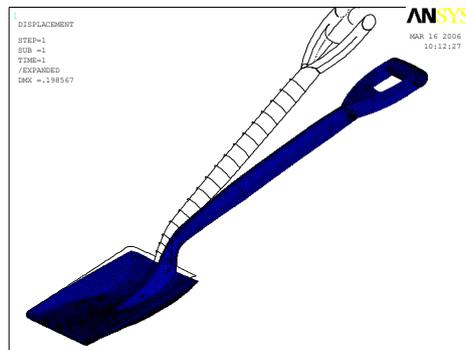


Figura 25 Diseño de una pala utilizando resina con materiales de refuerzo

Generalmente el material base para la fabricación de este tipo de herramientas es el aluminio, que por general son materiales más densos y su coste de fabricación es mayor, por lo que se decidió estudiar su comportamiento con materiales poliméricos reforzados con cierta cantidad de carga. Con esto se pretende obtener una herramienta menos pesada, además los métodos para la fabricación de esta clase materiales no son tan rigurosos como en los metales.

Al reemplazar las fibras de carbono por nanofibras o nanotubos de carbono de carbono empleando PPS Y PEEK como matriz, se pretende en primer instancia obtener los mismos valores o mayores en cuanto a resistencia se refiere, de igual forma ganaríamos en propiedades tribológicas, ya que este tipo de herramientas esta sometidos a fuerzas de rozamiento que desgastan las superficie del material.

1.6 OBJETIVOS DE LA TESIS

Los polímeros industriales son una clasificación muy importante dentro del grupo materiales poliméricos, que por sus características especiales se denominan polímeros de ingeniería o de alto rendimiento. Esta clase de materiales poseen propiedades muy superiores a los polímeros ordinarios, hasta el punto de competir en el mercado con algunos metales como el aluminio y otros. Hoy en día los encontramos mezclados con diferentes tipos de cargas y tamaños con la finalidad de mejorar su rendimiento mecánico y comportamiento a elevadas temperaturas. Uno de esos tipos de carga son denominados nanorefuerzos y que en la actualidad han despertado un gran interés en el mundo científico por sus excelentes propiedades y diversas aplicaciones como refuerzo de matrices poliméricas.

Por tanto se hace indispensable descubrir cada uno de los parámetros físico-químicos y estructurales de estas fibras a escala nanométrica con el propósito de mejorar sustancialmente las propiedades de matrices termoplásticas y que en el siguiente trabajo de tesis doctoral se propone como objetivo principal, *“contribuir al conocimiento sobre las relaciones existentes entre procesos de conformación, estructura y propiedades mecánicas y térmicas de termoplásticos de alto rendimiento mediante la incorporación de nanorefuerzos de carbono.”*

Con base a ese objetivo central de la tesis, se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Realizar un estudio comparativo entre los materiales compuestos reforzados con fibras cortas micrométricas de carbono tradicionales (FC) y nanofibras de carbono (CNF), en una matriz termoplástica de PEEK, con el objeto de valorar la influencia del tamaño y la cantidad de refuerzo sobre la conducta mecánica, dinámico-mecánica y tribológica de los compuestos.
- Desarrollar un proceso de obtención de compuestos de matriz termoplástica (PPS) reforzados con nanofibras de carbono, mediante el uso de métodos

INTRODUCCIÓN

convencionales de mezclado en fundido, con la finalidad de optimizar la dispersión y obtener el mayor rendimiento en las propiedades físico-químicas y mecánicas compuestos.

- Evaluar el efecto del tamaño de partículas sobre los parámetros mecánicos clásicos entre los compuestos con nanotubos de carbono (CNT) y nanofibras de carbono (CNF) en una matriz amorfa de poliéter sulfona (PES) a través de ensayos a bajas y altas velocidades de deformación.
- Analizar la estructura de algunos termoplásticos de alto rendimiento como el PES, PPS, PEEK con la adición de nanofibras de carbono (CNF) sobre las transiciones térmicas y mecánicas, así como la fragilidad dinámica.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAS PRIMAS

2.1.1 Polisulfuro de fenileno (PPS)

El polisulfuro de fenileno (PPS) se caracteriza por una combinación de excelentes propiedades que incluyen buenas condiciones para el procesamiento de piezas moldeadas por inyección. Además de sus buenas propiedades mecánicas se caracteriza por otros factores como su bajo coeficiente de fricción y desgaste. De sus propiedades eléctricas podemos mencionar su alta resistencia dieléctrica. Por su resistencia al ataque de agentes químicos es considerado un material óptimo en la fabricación de bombas para agua y combustible [131].

Su estructura química (Figura 26) está compuesta por un anillo de fenileno y un átomo de azufre.

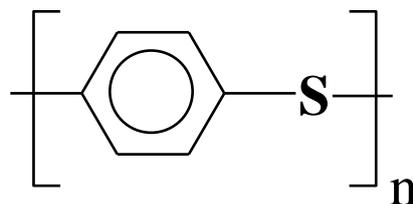


Figura 26 Unidad repetitiva del polisulfuro de fenileno PPS

Su polimerización se produce a partir de 1,4 diclorobenceno con sulfuro de sodio, utilizando como solvente N-metilpirrolidona (Figura 27).

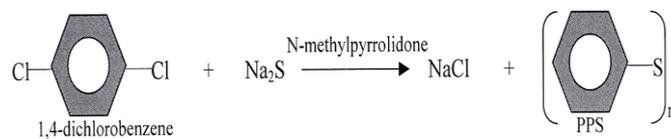


Figura 27 Reacción de polimerización del PPS

PARTE EXPERIMENTAL

El polisulfuro de fenileno para el presente trabajo fue suministrado por la casa Ticona Engineering Polymers con referencia Fortron N° 0320 en forma de granza. Algunas de las propiedades térmicas y mecánicas suministradas por el fabricante las podemos enumerar en la tabla 4.

Propiedad	Valor
Tensión a rotura	90(MPA)
Deformación a rotura	8 (%)
Cristalinidad	60-65%
Tem. de fusión (aprox)	285°C
Tem. Tran. vítrea (aprox)	90°C

Tabla 4 Propiedades mecánicas y térmicas del polisulfuro de fenileno (PPS)

Las siguientes propiedades confieren al PPS su característica de polímero de alto rendimiento:

- Temperaturas de uso de hasta 240°C, puntas de hasta 270°C
- Incombustibilidad inherente (UL 94:V-0, en parte 5 VA)
- Muy buena resistencia a los agentes químicos y a la oxidación
- Alta dureza y rigidez
- Bajísima absorción de agua

El PPS sin refuerzo posee una resistencia al calor media. La adición de fibras de vidrio y mezclas de fibras de vidrio y carga mineral permiten alcanzar al PPS elevadas temperaturas de indeformabilidad al calor y resistencia mecánica. El PPS está altamente cualificado para la fabricación de piezas con elevados requerimientos mecánicos y térmicos. Sus principales áreas de aplicación son la industria del automóvil (por ej. sistemas de succión de aire, bombas para agua y combustible, válvulas, cierres, componentes para sistemas de realimentación) así como para sectores de ingeniería eléctrica/electrónica por ejemplo conectores y enchufes, cuerpos de bobina, piezas de relés, interruptores, cápsulas de condensadores, transistores, tomas de corriente para

lámparas. El PPS es también adecuado para componentes de ingeniería de precisión y construcción de maquinaria [132]

2.1.2 Poliéteréter cetona (PEEK)

La Poliéteréter-cetona PEEK es un termoplástico de alto rendimiento con características comunes a este grupo: duro, rígido, resistente a temperaturas elevadas, con una buena resistencia química y una inflamabilidad y emisión de humos intrínsecamente baja. De color ámbar y normalmente semicristalino y opaco, también tiene una excelente resistencia al desgaste, a la fatiga dinámica y a la radiación y, debido a su elevada resistencia química, es preferido a los metales cuando debe ser esterilizado o limpiado químicamente [133,134]. El PEEK provee a los ingenieros y diseñadores una combinación de propiedades ayudando a los usuarios finales a alcanzar nuevos niveles de reducción de costos, de desempeño y de diferenciación de producto. El polímero PEEK tiene propiedades y beneficios únicos que permiten flexibilidad en su procesamiento, el control de los costos y los más nuevos niveles de desempeño posibles en la actualidad. La gama de productos especializados PEEK llena las lagunas dejadas por otros tipos de termoplásticos, no solamente por su rendimiento a altas temperaturas y presiones extremas, pero también por su resistencia química, a los óleos, al fuego, al humo y a la abrasión.

El PEEK es un polímero semicristalino constituido por una estructura química rígida conformada por anillos bencénicos que transfieren una variedad de propiedades mecánicas y térmicas, incluso a elevadas temperaturas. El PEEK posee una elevada temperatura de transición vítrea así como de fusión, además de una elevada temperatura de servicio, mejorando la facilidad del proceso principalmente en moldeo por inyección. Tiene excelentes propiedades de fricción y desgaste en donde exhiben resistencia sobresaliente al desgaste sobre amplios márgenes de presión, velocidad, temperatura y aspereza contrafacial [135].

La matriz de poliéteréter cetona (PEEK) utilizada en el siguiente trabajo fue un grado Victrex 450G, suministrada en forma de granza por VICTREX® High Performance

PARTE EXPERIMENTAL

PEEK™ Polymers. Su estructura química (Figura 28) consta de una unidad de repetición, el oxi-1,4-fenileneoxi-1,4-fenileno-carbonil-1,4-fenileno. Este polímero aromático lineal es semicristalino, con una temperatura de transición vítrea (T_g) de 143 °C y una temperatura de fusión (T_m) de 343 °C.

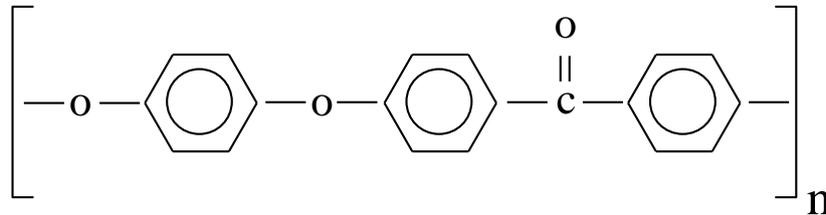


Figura 28 Unidad repetitiva de la poliéteréter cetona. PEEK

Las buenas propiedades mecánicas y térmicas del PEEK se deben a su estructura química, conformada por anillos bencénicos rígidos que le proporcionan la rigidez y la dureza al material, así mismo a sus elevadas temperaturas de transición, y temperaturas de fusión.

Alguna de las propiedades mecánicas del PEEK Victrex 450G suministradas por el proveedor las podemos resumir en la siguiente tabla.

Propiedad	Valor
Tensión a rotura	100 (MPa)
Deformación a rotura	45 (%)
Módulo en tensión	3.7GP
Módulo en flexión	4.1 GPa
Resistencia al impacto Charpy	7.5 KJ. m ⁻²

Tabla 5 Propiedades mecánicas del PEEK

Proporciona una resistencia excelente a la erosión por lluvia en las partes exteriores de las aeronaves. Con respecto a componentes interiores, su inherente retardancia a las

llamas y baja emisión de humo y gases tóxicos reduce los peligros en la eventualidad de un incendio. Las piezas hechas de este material pueden ser manufacturadas mediante una amplia gama de procesos de masa fundida, desde el moldeo por inyección y extrusión a recubrimientos y películas.

Las aplicaciones en la industria automovilística las encontramos en pistones, sellos, arandelas, cojinetes, sistemas de transmisión, freno y aire acondicionado, activadores, engranajes y sistemas electrónicos/sensores. Las partes hechas del material pueden ser fabricadas usando un amplio rango de procesos de masa fundida incluyendo revestimientos y películas.

La industria de la aviación es otra importante fuente de aplicación de las policetonas en lo que se refiere a piezas moldeadas por inyección, sustituyendo cada día más a los componentes. Si hacemos una comparación de una pieza fabricada en aluminio frente a una moldeada por inyección nos encontramos frente a un factor entre cinco y seis en la reducción de costos del PEEK con respecto al aluminio. Aplicaciones en la industria de procesadores semiconductores los encontramos en anillos CMP, portadores de oblea y founs, anillos de grabación, juntas, sujetadores de oblea, componentes de procesamiento final, bandejas de matriz, conectores de prueba, abrazaderas y varillas/mordazas [136].

El PEEK es el biomaterial más comúnmente utilizado en la actualidad para la fabricación de implantes ortopédicos y de columna vertebral [137] en aplicaciones biomédicas por sus características al desgaste y sus propiedades a la fatiga. Los biomateriales como el PEEK ofrecen una nueva alternativa para desarrollar materiales bioactivos, incluso se han desarrollado composites de PEEK con hidroxiapatita [138].

2.1.3 Poliéteréter cetona (PEEK) / 30% fibras de carbono

Dentro de los materiales de partida se utilizó PEEK/30% FC de grado 450CA30 suministrado por VICTREX® High Performance PEEK™ Polymers que, mediante su mezcla con PEEK puro, dio lugar a los compuestos PEEK/FC de distintos contenidos en fibra de carbono de contenidos inferiores al 30 % en peso.

PARTE EXPERIMENTAL

Propiedad	Valor
Tensión a rotura	240 (MPa)
Deformación a rotura	1.7 (%)
Módulo en tensión	25 GPa
Módulo en flexión	23 GPa
Resistencia al impacto Charpy	7.0 KJ. m ⁻²

Tabla 6 Propiedades mecánicas del PEEK/30% FC

2.1.4 Poliéter Sulfona (PES)

Son resinas termoplásticas amorfas que ofrecen resistencia a elevadas temperaturas, su amplia gama de propiedades permite ser moldeadas por cualquier técnica utilizada para la fabricación de termoplásticos. Son materiales que por sus elevadas propiedades pueden sustituir otros materiales como los termoendurecibles, a algunos metales y también a cerámicos. La poliéter sulfona de alto rendimiento es un material que tiene un perfil de temperatura que es único entre los polímeros de ingeniería [139].

Su estructura química consta de dos anillos bencénicos unidos por el grupo sulfona. (Figura 29).

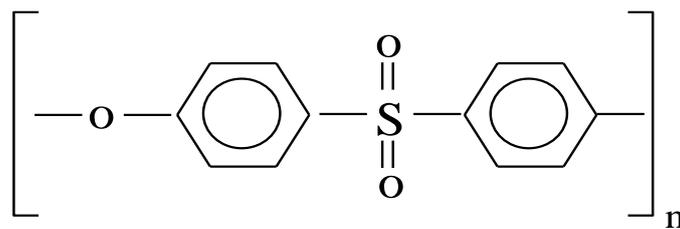


Figura 29 Estructura química de Poliéter Sulfona PES

Algunas de las principales características del PES.

- Excelente rigidez.

PARTE EXPERIMENTAL

- Alta resistencia mecánica.
- Las propiedades dependen muy poco de la temperatura.
- Buenas propiedades de aislamiento térmico.
- Buenas propiedades dieléctricas.
- Buena estabilidad dimensional.

Para el siguiente trabajo de investigación la poliéter sulfona utilizada se denomina Ultrason® E 3010 natural suministrada por la compañía BASF plastics.

Alguna de las propiedades mecánicas proporcionadas por el proveedor de la poliéter sulfona de piezas obtenidas directamente de la granza las podemos resumir en la siguiente tabla.

Propiedad	Valor
Tension de cedencia	90 (MPa)
Módulo en tensión	2700 GPa
Deformación a rotura	40 (%)
Deformación de cedencia	6.7 (%)
Densidad	1.37g/cm ³

Tabla 7 Propiedades mecánicas de la poliéter sulfona PES

La poliéter sulfona es un material amorfo que posee una alta temperatura de transición vítrea alrededor de 225°C por tanto la resistencia a la deformación se encuentra cercana sobre estos valores, el coeficiente de expansión térmica se mantiene constante hasta un punto próximo a la temperatura de transición vítrea. Es un termoplástico transparente, que presenta una buena rigidez, resistencia y ductilidad y que puede absorber grandes cantidades de energía en virtud de su naturaleza amorfa, estos valores se mantienen entre un rango de -50 °C hasta valores muy cercanos a la temperatura de transición vítrea de 225 °C. Al incorporar algún tipo de refuerzo, mejora las propiedades pero disminuye la ductilidad.

PARTE EXPERIMENTAL

Por sus excelentes propiedades de resistencia al calor el PES es un material con unas nuevas características de rendimiento que en el sector de la automoción se han traducido en una serie de aplicaciones como en los faros reflectores, también haciendo parte del sistema de refrigeración y circulación del aceite. En la parte electrónica de los automóviles en áreas sometidas a altas tensiones térmicas como en el sistemas de calefacción. En el área de la electrónica se emplea para la fabricación de conectores, placas de circuitos impresos [140].

2.1.5 Nanofibras de carbono (CNF)

Las nanofibras de carbono (CNF) empleadas en el siguiente trabajo fueron suministradas por el *Grupo Antolín Carbon Nanofibras (GANF, España) S.A.*

Actualmente esta empresa produce nanofibras de carbono de crecimiento en fase vapor en continuo a partir de la descomposición en fase gaseosa de hidrocarburos en presencia de partículas catalíticas metálicas, por medio de la técnica del catalizador flotante a temperaturas cercanas a 1100°C.

En la Figura 30 se representa el esquema general de como el grupo Antolín produce las fibras de carbono en fase vapor.

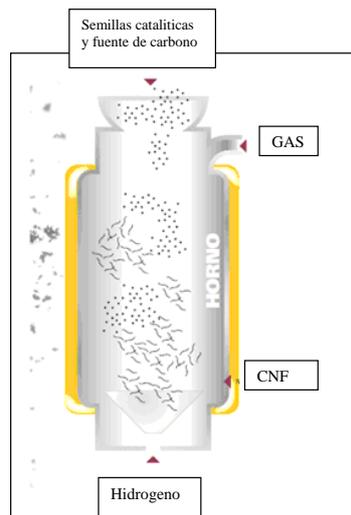


Figura 30 Esquema general de la producción de nanofibras de carbono en fase vapor.
Grupo Antolin S.A

PARTE EXPERIMENTAL

El tipo de nanofibra de carbono obtenida por el grupo Antolín y que es objeto de estudio en el presente trabajo son las denominadas *stacked-cup* (Figura 31). Este tipo de estructura son siempre huecas, el canal es ancho y la sección de la nanofibra es circular, generalmente existe una discrepancia sobre si los anillos están apilados o si se encuentran formando un enrollamiento continuo en espiral conformadas por anillos apilados.

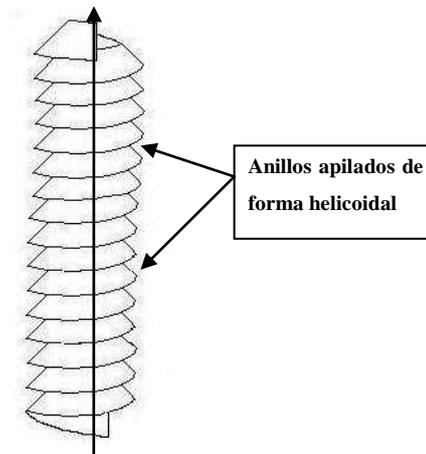


Figura 31 Estructura típica “Stacked-cup”, conformada por anillos apilados en dirección al eje

Algunas propiedades de las CNF.

Propiedad	Valor
Diámetro de la fibra	30-300 nm
Longitud de la fibra	>80 μ m
Densidad real	>1,97g/cm ³
Módulo de Young	230GPa
Resistencia a la tracción	2.7GPa
Grado de gratificación	70%
Resistencia Eléctrica	1x10 ³ Ohm.m

Tabla 8 Especificaciones de las nanofibras de carbono de crecimiento en fase vapor suministradas por *Antolin S.A.*

2.1.6 Nanotubos de carbono (CNT)

Los nanotubos de carbono (CNTs) están constituidos por redes hexagonales de carbono curvadas y cerradas, formando tubos de carbono nanométricos con una serie de propiedades fascinantes que fundamentan el interés que han despertado en numerosas aplicaciones tecnológicas. Son sistemas ligeros, huecos y porosos que tienen alta resistencia mecánica, y por tanto, interesantes para el reforzamiento estructural de materiales y formación de compuestos de bajo peso, alta resistencia a la tracción y enorme elasticidad [141].

Como consecuencia de sus excelentes propiedades mecánicas y eléctricas y conductividad térmica, los nanotubos de carbono se puede utilizar en una variedad de aplicaciones, que van desde de los semiconductores, memorias electrónicas, a los usos de los plásticos, tales como paneles de la carrocería del automóvil, pintura, neumáticos y como productos ignífugos en polietileno y polipropileno [142].

Se ha utilizado nanotubos de carbono de múltiple pared (MWCNT) suministrados por ARKEMA con referencia GRAPHISTRENGTH® C100. Alguno de los datos técnicos facilitados por el fabricante son:

Descripción	CCVD (MWCNT)
Apariencia	Color negro
Densidad aparente	50 – 150 kg/m ³
Tamaño medio del aglomerado	200 – 500 µm
Contenido de carbono	> 90 % en peso
Número medio de las paredes	5 -15
Diámetro medio de las paredes	10 – 15 nm
Longitud	0.1 – 10 µm

Tabla 9 Características de los nanotubos de carbono de múltiple pared (MWVT) suministradas por el proveedor *ARKEMA S.A.*

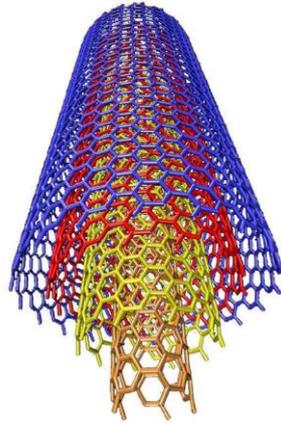


Figura 32. Estructura típica de los nanotubos de carbono de múltiple pared (MWCNT) fabricados por ARKEMA

2.2 PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS Y FABRICACIÓN DE PROBETAS

A lo largo de este apartado se exponen las condiciones de los diferentes métodos que se han tenido en cuenta para la preparación de la mezclas (polímero + fibra) para la obtención de los materiales compuestos, así como las técnicas utilizadas en la fabricación de los compuestos, describiendo con detalle cada uno de los parámetros que se han tenido en cuenta en el proceso.

2.2.1 Mezclado mecánico, amasado, moldeo por compresión y troquelado

El mezclado de la granza de polímero con las diferentes composiciones de carga se llevó a cabo mediante amasado. De este modo, tanto la granza como el material de refuerzo se introducen en una cavidad que comprende dos tornillos especiales cuyo giro contrarrotativo produce el grado de mezcla necesario. Todas las mezclas fueron preparadas en una amasadora BRABENDER modelo 350 E con capacidad para 50grs. Por medio de esta técnica se prepararon los compuestos de polisulfuro de fenileno (PPS) con diferentes contenidos de nanofibras (CNF) que comprendían entre 0.6, 1, 3, 5% en peso de CNF.

Inicialmente las mezclas en seco son precalentadas en una estufa durante 24 horas a 90°C para eliminar la humedad residual, posteriormente las mezclas fueron amasadas a

PARTE EXPERIMENTAL

una temperatura 300°C durante 10 min evitando la degradación de material y consiguiendo una viscosidad óptima para el procesado.

Para la fabricación de las probetas, se utilizó una prensa Collin PL 2000, el material obtenido en la amasadora, es colocado en un molde y puesto en la prensa, en donde por medio de un mecanismo hidráulico, es sometido a una presión inicial de 4 bares y una temperatura de 300°C durante 5 minutos para reblandecer el material y distribuirlo por todo el molde, posteriormente es llevado a una presión final de 240 bares por un tiempo de 2 minutos compactando el material hasta su forma final.

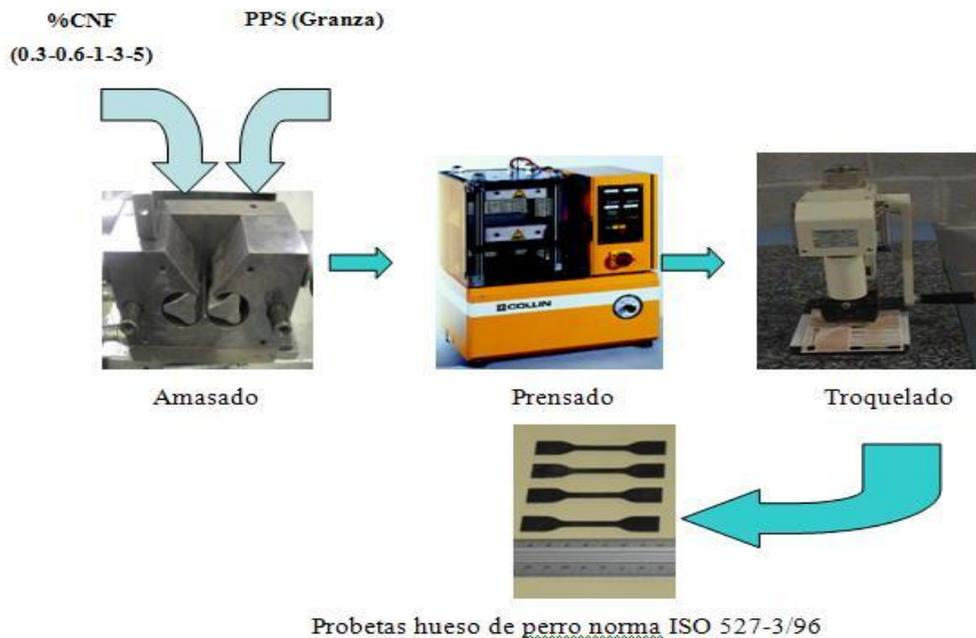


Figura 33 Esquema general para la fabricación de probetas por medio de la técnica de amasado-moldeado por compresión-troquelado

Las dimensiones de los moldes para obtener las planchas son: 100 mm largo x 100 mm ancho x 1 mm de espesor, el material es retirado de la prensa y enfriado rápidamente en agua con el propósito de prevenir la cristalización del material.

Posteriormente las probetas son troqueladas según la forma de hueso de perro según la norma ISO 527-3/96.

2.2.2 Mezclado mecánico mediante extrusión seguido de moldeado por inyección

2.2.2.1 Mezclado mecánico mediante extrusión en estado fundido

Para la preparación de las mezclas el material inicialmente es pesado en cantidades aproximadamente de 600 Kg. El material es secado en una estufa para eliminar la humedad retenida de acuerdo a las especificaciones del fabricante para cada material.

La granza junto con las fibras de carbono son mezclados en una extrusora Brabender Plasticorder PL 2000. La extrusora cuenta con cuatro zonas de calentamiento. Previo al mezclado y debido a la diferencia de densidades entre la granza y los de carbono, se preparan antes del mezclado porciones iguales de granza de acuerdo a la cantidad de refuerzo para ser mezcladas de forma alternativa en partes semejantes en la extrusora, aproximadamente de 100gr de granza más el porcentaje de refuerzo correspondiente. El material obtenido de la extrusora es triturado en un tamiz aproximadamente de 1mm.

Por este método se prepararon mezclas de PEEK/FC, PEEK/CNF, PPS/CNF, PES/CNF, PES/CNT (Figura 34).

A continuación presentamos las dosificaciones utilizadas de acuerdo a los compuestos preparados por este método:

Matriz	FC	CNF	CNT
	Fibras cortas de carbono (%) en peso	Nanofibras de carbono (%) en peso	Nanotubos de carbono (%) en peso
Poliéteréter cetona (PEEK)	0,6 - 1 - 3 - 5	0,6 - 1 - 3 - 5	
Polisulfuro de fenileno (PPS)		1 - 2,5 - 5	
Poliéter sulfona (PES)		2,5 - 5	1 - 3 - 5

Tabla 10 Composiciones de las mezclas extruidas empleadas en relación a la matriz y la fibra utilizada

PARTE EXPERIMENTAL

Las condiciones de mezclado utilizadas en la extrusora, van de acuerdo a los parámetros de procesado de la matriz. Inicialmente se hace pasar por el mezclador el material puro para ajustar las condiciones de temperatura y velocidad de giro del tornillo.

En la siguiente tabla se resumen las condiciones de mezclado en la extrusora de acuerdo al sistema utilizado.

Compuesto	Alimentación (°C)	Zona 2 (°C)	Zona 3 (°C)	Zona 4 (°C)	Boquilla (°C)
PEEK/FC y PEEK/CNF	70	360	370	375	380
PPS/CNF	70	310	315	315	320
PES/CNF y PES/CNT	70	385	380	380	375

Tabla 11 Perfil de temperaturas de extrusión para el mezclado de los diferentes compuestos, velocidad de giro del tornillo 25 r.p.m

El producto obtenido de la mezcladora son filmes de forma continua del orden de 400 micras. Una vez recogidos los filmes se procede a tritúralos en una trituradora RETSCH® SM 100 de tal forma que puedan alimentarse de forma correcta en la inyectora. En nuestro caso y después de probar diferentes granulometrías hemos llegado a la conclusión de utilizar un tamiz aproximadamente de 1mm.

2.2.2.2 Obtención de probetas moldeadas por inyección

La preparación de las probetas se llevó a cabo en una inyectora Battenfeld modelo PL denominación de tipo 35/75 UNILOG B2 que presenta un diámetro del husillo de 22 mm y una relación L/D de 16. Las condiciones de secado y moldeo por inyección para la obtención de probetas son presentadas en las tablas 12 y 13 respectivamente.

Mediante esta técnica se prepararon compuestos de PEEK/FC, PEEK/CNF, PPS/CNF, PES/CNF y PES/CNT.

PARTE EXPERIMENTAL

Antes de procesar el material, las mezclas se sometieron a un tratamiento de pre-secado en la estufa para eliminar la humedad residual. El tiempo y la temperatura de secado se tomaron como referencia la recomendada por el fabricante.

En la tabla 12 se presentan las condiciones del proceso de secado para las diferentes formulaciones utilizadas en el presente trabajo.

Secado preliminar	PEEK/FC/CNF	PPS/CNF	PES/CNF/CNT
Temperatura (°C)	120	110	140
Tiempo (Horas)	5	4	4

Tabla 12 Condiciones del proceso de secado para los diferentes sistemas utilizados en el presente trabajo

En la tabla 13, resumimos las principales variables para la fabricación de probetas moldeadas por inyección.

Parámetro	PEEK/FC/CNF	PPS/CNF	PES/CNF/CNT
Perfil de temperatura (°C)	360/370/375/380	300/300/300	350/355/360
Presión de inyección (bar)	175	150	150
Velocidad de inyección (%)	15/50/70/80	15/50/70/80	15/50/70/80
Velocidad de giro del tornillo (r.p.m)	200	250	250
Temperatura del molde (°C)	Refrigeración con agua	Refrigeración con agua	Sin refrigeración

Tabla 13 Condiciones del proceso de moldeo por inyección para la fabricación de composites de matrices termoplástica con diferentes tamaños de fibras de carbono

PARTE EXPERIMENTAL

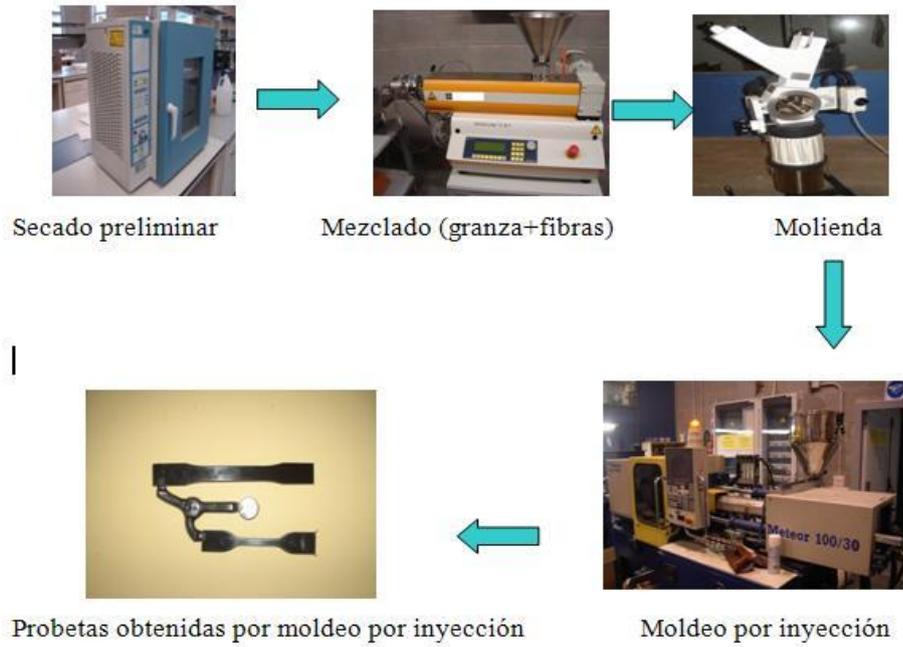


Figura 34 Esquema general para la fabricación de compuestos por extrusión-inyección

3 METODOS DE CARACTERIZACIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

3.1.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El DSC mide el flujo de calor en la muestra a estudiar en relación a un material inerte de referencia. En la Figura 35 se muestra un esquema de un equipo de DSC. Ambas células que contienen la muestra y la referencia, están equipadas con un sensor para la medida de su temperatura, y una resistencia de calentamiento independiente para cada una de ellas. Estas resistencias mantienen ambas células a una temperatura programada T_p . Las temperaturas instantáneas de cada célula (T_m y T_R) se miden y comparan continuamente con el valor programado T_p . El sistema trabaja de modo que la energía suministrada en cada momento por cada resistencia de calentamiento, es función de la diferencia entre las temperaturas de cada célula y la temperatura programada, es decir:

$$E_m = W_m \cdot (T_m - T_p) \quad (\text{Ecuación 23})$$

$$E_R = W_R \cdot (T_R - T_p) \quad (\text{Ecuación 24})$$

Donde E_m y E_R son las energías eléctricas suministradas por las resistencias, y W_m y W_R son constantes del sistema, que dependen de las características de cada material, como la masa y su capacidad calorífica. La diferencia de energía, $\Delta E = E_m - E_R$, requerida para mantener las dos células a la temperatura programada, es la cantidad que se representa en función de la temperatura (T_p , T_m ó T_R) o en función del tiempo a temperatura constante. A estas dos representaciones se las denomina termogramas [143,144].

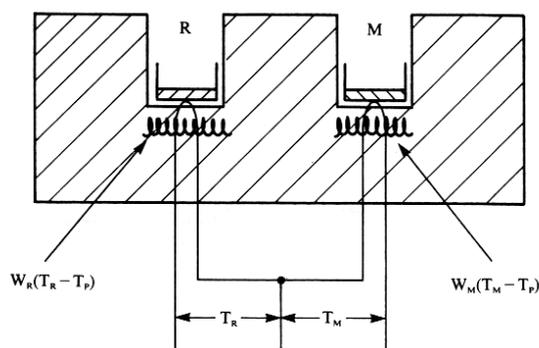


Figura 35 Esquema general de un equipo de DSC

Para llevar a cabo el análisis, se encapsula una muestra de peso entre 5 y 10 mg, se introduce en el horno en la posición adecuada y se inicia el programa para iniciar el ensayo. El software utilizado es la versión para Windows NT del Thermal Advantage suministrado por TA Instruments. El equipo permite realizar rampas de calentamiento entre 0,01 a 200 C/min, así como tratamientos isoterms de corta y larga duración (superior a 48 h). El gas de purga es Ar y permite trabajar con atmósfera inerte entre -50 y 400 °C.

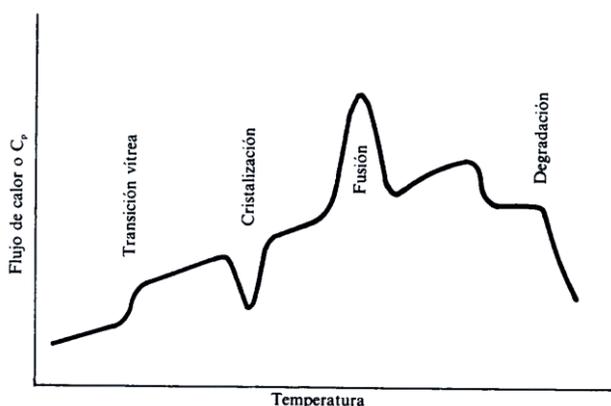


Figura 36 Termograma de un polímero cristalino obtenida por DSC

En la Figura 36 podemos diferenciar las transiciones térmicas obtenidas en un polímero, como la temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización en frío y la temperatura de fusión, así mismo las áreas bajo la curva de los picos de cristalización y fusión se pueden obtener los valores de las entalpías de fusión y de cristalización.

Con los valores de las entalpías en el DSC y con la ayuda de la ecuación 1 calculamos la fracción cristalina.

Las aplicaciones del DSC en el siguiente trabajo están orientadas en buscar las transiciones térmicas de las diferentes matrices que conforman los compuestos, así como a determinar el efecto del tamaño nanométrico de las fibras de carbono en la cristalinidad del material. Otra aplicación importante llevada a cabo en el DSC, estuvo relacionada en el estudio de la cinética de cristalización isotérmica para los compuestos de PPS/CNF, PEEK/CF, PEEK/CNF.

3.1.2 Análisis dinámico mecánico (DMA)

El análisis dinámico-mecánico conocido por sus siglas en inglés como DMA es un análisis para estudiar y caracterizar el comportamiento viscoelástico de materiales cuando están sujetos a tensiones dinámicas, en función de la frecuencia y la temperatura.

El principio utilizado consiste en aplicar una carga oscilante a una muestra, por tanto el material sufre una deformación de la misma forma que la carga (senoidalmente) pero desfasado un ángulo Δ . Si el material es deformado en su región de viscoelasticidad lineal esta deformación será reproducible para cualquier punto de la curva obtenida [145], la tensión aplicada se describe como sigue:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \quad (\text{Ecuación 25})$$

Donde:

- σ = Tensión a tiempo t .
- σ_0 = Tensión máxima.
- ω = Frecuencia de oscilación.

El equipo utilizado para realizar los ensayos dinámico-mecánicos, es un DMA/SDTA861 METTLER TOLEDO. Los controles de temperatura y de atmósfera inerte en el interior del

horno se realizan con nitrógeno y las mordazas intercambiables que se utilizaron fueron las de tracción y cizalla.

Las características técnicas del equipo son:

Fuerza: 0,005 → 40 N con una sensibilidad de 1 mN

Desplazamiento: $\pm 1,6$ mm con una sensibilidad de 5 nm

Temperatura: -150 °C → 500 °C

Frecuencia: 0,001 → 1000 Hz

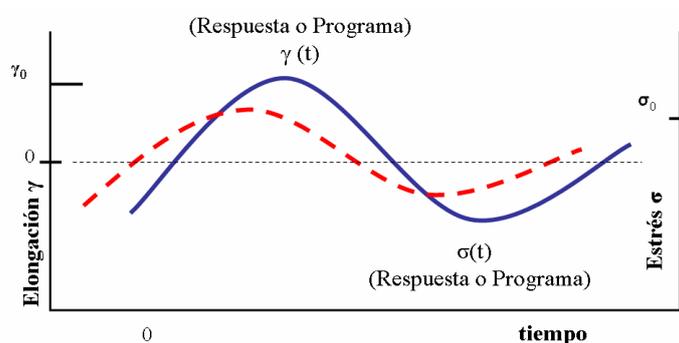


Figura 37. Representación senoidal del comportamiento del esfuerzo con la elongación para un material viscoelástico

Analizando la curva típica obtenida en el DMA para un polímero semicristalino (Figura 38), tenemos al inicio de la curva un comportamiento estable del módulo de almacenamiento (E') con respecto a la temperatura manteniendo valores altos del módulo por debajo de la temperatura de transición vítrea. En la medida que se va acercando a la temperatura de transición vítrea el valor del módulo decrece con la temperatura, debido a la relajación de las cadenas poliméricas pasando el material de un estado vítreo a uno viscoelástico o tipo caucho.

El pico de la tangente δ determina la temperatura de relajación de la fase amorfa. La anchura y altura del pico también nos da información de la cantidad o el porcentaje de fase cristalina en el polímero, picos altos y estrechos indican que la transición entre el estado vítreo y viscoso se produce de manera brusca debido a la presencia predominante de fase cristalina.

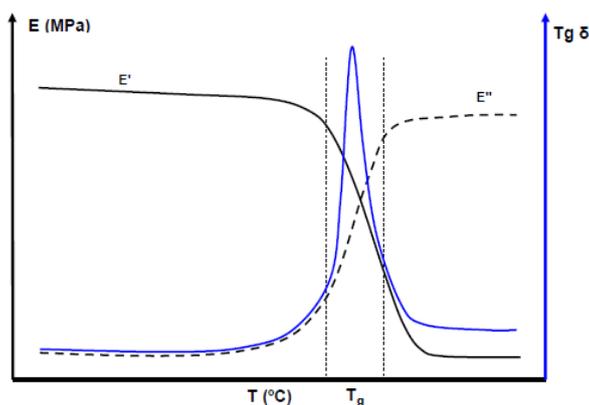


Figura 38. Representación de una curva típica de DMA para un polímero cristalino

Mediante la técnica de DSC no se pueden apreciar transiciones que son muy sensibles en los polímeros, pero en el DMA se pueden examinar con más facilidad. Por esto y muchas otras razones se utilizó esta técnica para de una manera u otra, comprender como influyen las nanofibras y los nanotubos de carbono en las propiedades visco-elásticas del polímero. Las condiciones para cada sistema se expondrán a lo largo del capítulo de resultados y discusiones. Generalmente con barridos de temperatura que van desde temperatura ambiente hasta temperaturas por encima de su temperatura de transición vítrea de acuerdo a las relajaciones de cada polímero.

3.1.3 Termogravimetría (TGA)

En un análisis termogravimétrico se registra de manera continua la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, o bien en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial donde se registra o representa la variación de masa o derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el

experimento sea dinámico o isotermo respectivamente. En la Figura 39 se representan estos dos tipos de termograma: a) convencional; b) diferencial.[146].

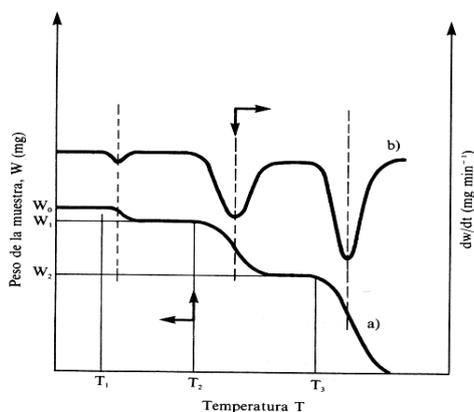


Figura 39 Representación obtenida a través del TGA para un polímero

El propósito de la termogravimetría, está en diferenciar los cambios de masa ocasionados durante un barrido de temperatura, así como el estudio de la degradación estructural del polímero. También se tiene como finalidad el comportamiento en la estabilidad térmica del polímero al añadirle partículas de tamaño nanométrico.

Los ensayos termogravimétricos se realizaron en un equipo de TA (Instruments) TGA Q50, utilizando nitrógeno como atmosfera inerte, los barridos de temperatura se llevaron a cabo de acuerdo a las propiedades térmicas de la resina polimérica, generalmente a una velocidad de calentamiento de 20°C/min, el peso de las muestras oscilo entre 15mg y 25mg.

3.2 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

3.2.1 Ensayos de tracción

La conducta mecánica de los compuestos se llevo a cabo mediante ensayos de tracción. Con este método buscamos localizar dentro de un diagrama tensión-deformación encontrar los puntos críticos que nos pueden señalar realmente el efecto de añadir fibras de tamaño micrométrico y nanométrico en una matriz termoplástica.

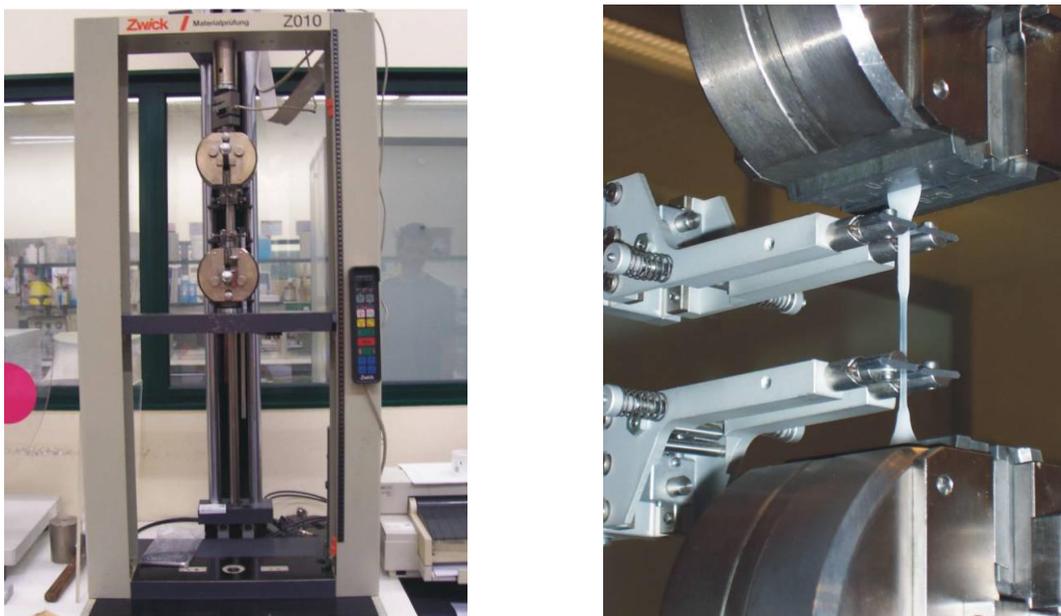


Figura 40 Máquina universal para ensayos de tracción para plásticos

Se utilizaron probetas en forma hueso de perro obtenidas por inyección de acuerdo a la norma ASTM-D638-84 en una máquina para ensayos de tracción Instron 5565K1603 (Figura 40). Se probaron cinco probetas para cada formulación a temperatura ambiente y empleando una velocidad de ensayo de 5mm/min.

Por otro lado se realizaron ensayos de tracción en el centro tecnológico CEMITEC (Noain, Navarra) con una máquina de ensayos universal marca Zwick/Z010 a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a la velocidad que establece en la norma UNE-EN ISO 527-3: 1996

En cada uno de los ensayos se determinaron el módulo de Young, la tensión de fluencia y la deformación a la rotura para el polímero puro y los compuestos con varios grados de refuerzo.

En la Figura 41, representamos los diferentes comportamientos que puede adoptar un compuesto de matriz polimérica de alta ductilidad cuando es sometido a una fuerza externa y una velocidad de deformación constante.

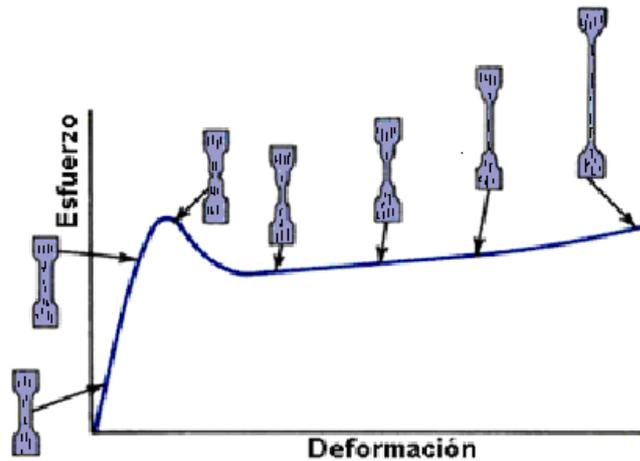


Figura 41 Diagrama tensión-deformación para un composite dúctil de matriz termoplástica

3.2.2 Ensayos de resistencia al impacto Charpy

Se prepararon probetas de acuerdo a la norma ASTM D6110 – 08 en una máquina Resil Impactor (Figura 42), con péndulo 6545.937 modelo de energía 7,5 Julios para ensayos al impacto Charpy.



Figura 42 Máquina de ensayos Charpy

Las dimensiones de la probeta obtenidas en el molde de la inyectora son superiores para este caso, por lo que según la distancia entre soportes y la anchura de la probeta

(valores fijos) se seleccionaron unas dimensiones para la probeta, que fueron de $120 \times 12.5 \times 3 \text{ mm}^3$ aproximadamente (Figura 43)



Figura 43 Probeta mecanizada para ensayos Charpy

Por medio de esta técnica determinamos la energía a rotura de los compuestos. Posteriormente con estos valores obtenemos la tasa de liberación de energía G_c mediante el método de Plati-Williams [147] a través de un procedimiento que se describe en el apartado 4.3.6 para los compuestos de PES/CNF y PES/CNT.

3.2.3 Ensayos tribológicos de fricción y desgaste

La ciencia de la tribología (del griego: fricción) se concentra en la mecánica de contacto de interfases móviles que generalmente involucra a la dispersión de energía. Por todo esto la caracterización de la tribología de los materiales tiene que ver con adhesión, fricción, desgaste, lubricación, resistencia al rayado y diseño de superficies interactuantes en movimiento relativo.



Figura 44 Equipamiento para el estudio al desgaste y fricción

Los factores que afectan a las propiedades tribológicas de los polímeros se encuentran relacionadas con la estructura y posición de las macromoléculas sobre la superficie, el grado de cristalinidad, el tipo de polímeros (homopolímeros, copolímeros), la composición para *blends* y *composites*, la orientación de cadenas en procesos tales como la extrusión, la distribución de la masa molecular ya que las pequeñas moléculas tiende a estar en la superficie, etc. [148].

Los ensayos tribológicos de fricción y desgaste para el siguiente trabajo se llevaron a cabo en el Tribómetro SRV III de Optimol, que ofrece un movimiento oscilatorio lineal-recíproco de alta frecuencia, siguiendo una configuración de “bola sobre disco”, de acuerdo a la norma ASTM D6425. Las huellas de desgaste en los discos y bolas se midieron en un microscopio confocal y óptico, respectivamente.

Los ensayos tribológicos se realizaron en la Fundación Tekniker, Eibar (España). Las condiciones han sido: carga de 50-150 N, frecuencia oscilación de 10 Hz, amplitud oscilación de 2 mm, temperatura de 25 °C y 30 minutos de duración. Se emplearon bolas del tradicional acero de rodamientos AISI 52100 (C: 1%, Mn: 0,35%, Si: 0,3%, Cr: 1,5%, P < 0,025%, S < 0,025% en peso) de 10 mm de diámetro, dureza: 60 ± 2 HRC y rugosidad, Ra: $0,025 \pm 0,005$ μm . Los discos de material polimérico empleados tenían 20 mm de diámetro. A lo largo de cada ensayo, se ha monitorizado continuamente la evolución del coeficiente de fricción (μ) en el tiempo. Tras su finalización, se han medido las huellas de desgaste en el disco y en la bola con un microscopio confocal y óptico, respectivamente.

3.3 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL

3.3.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Lo característico de este microscopio es el uso de una muestra ultrafina y que la imagen se obtenga de los electrones que atraviesan la muestra.

El TEM (Figura 45), consta esencialmente de una columna que debe estar en vacío, en donde se encuentra el sistema de iluminación: cañón de electrones, sistema de lentes electromagnéticas (condensador, objetivo y proyectores) una pantalla de proyección y una cámara fotográfica adosada a ella que debe trabajar también en vacío [149].

Las imágenes obtenidas en este trabajo se obtuvieron a través del servicio de microscopía de los servicios generales *Sgiker* de la UPV/EHU. El equipo utilizado es un microscopio electrónico de transmisión de 200kV y alta resolución TECNAI G2 20 TWIN, equipado con filamento de LaB₆, con sistema de imagen digital e inclinación $\pm 70^\circ$.

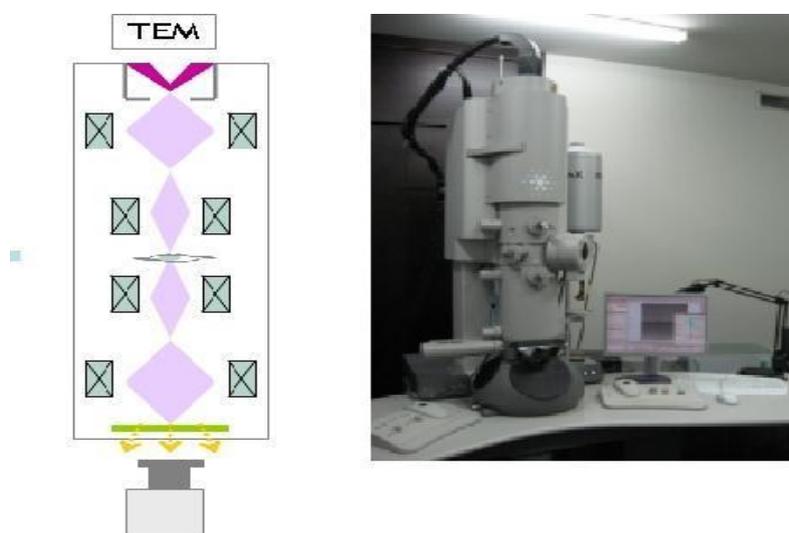


Figura 45 Esquema general del funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión

Debido a la alta resolución del TEM, se logró obtener una idea generalizada del grado de dispersión de las partículas en la matriz, sobre todo de aquellas en donde el tamaño de la fibra se encuentra en el rango de nanómetros

3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones para formar una imagen (Figura 46). Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta

resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEM sólo requiere que estas sean conductoras.

Mientras el microscopio electrónico de transmisión proporciona información acerca de la estructura interna de las muestras, el microscopio de barrido se utiliza principalmente para estudiar la superficie o la estructura cercana a la superficie de las muestras más gruesas [149].

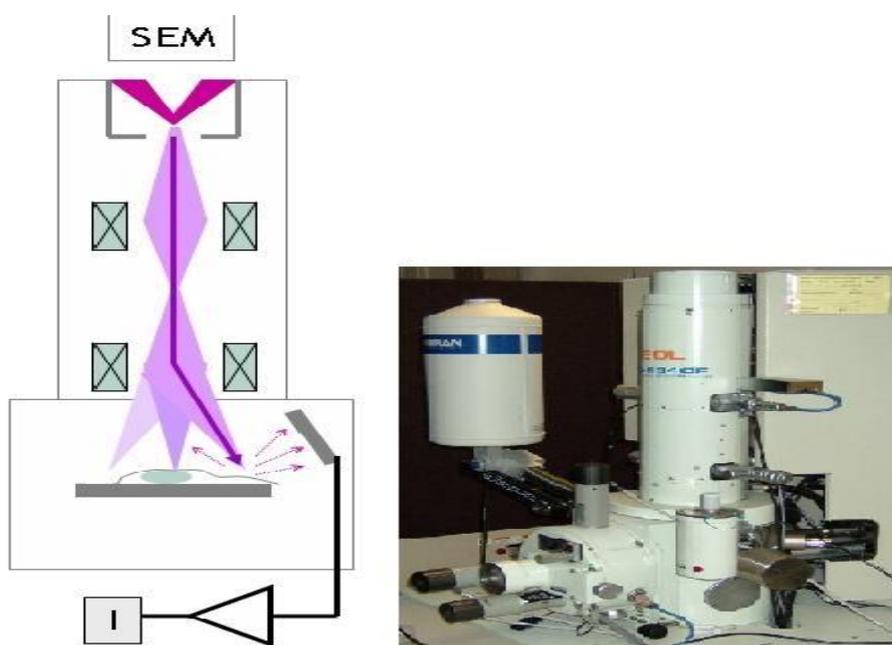


Figura 46 Esquema general del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido

Por medio del SEM se lograron imágenes de la superficie de fractura de probetas, utilizadas en los ensayos de tracción. El equipo utilizado es un microscopio electrónico JEOL JSM-T330A, las muestras fueron recubiertas por una capa delgada conductora de oro. Básicamente la finalidad del SEM para nuestro trabajo de investigación, consiste en obtener información acerca de la interacción entre las fibras y la matriz, así mismo tener un grado de aproximación de la dispersión de las inclusiones carbonosas dentro de la resina termoplástica.

3.3.3 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

Es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los piconewtons. Al rastrear una muestra, es capaz de registrar continuamente su topografía mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica. La sonda va acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible de sólo unos 200 μm . El microscopio de fuerza atómica ha sido esencial en el desarrollo de la nanotecnología, para la caracterización y visualización de muestras a dimensiones nanométricas ($1 \times 10^{-9} \text{m} = 1 \text{nm}$), incluso se puede medir deformaciones y propiedades mecánicas de partículas nanométricas como los nanotubos y nanofibras de carbono [150].

Las imágenes de microscopía de fuerzas atómicas se han tomado a temperatura ambiente usando un microscopio de fuerzas atómicas Nanoscope IIIa Multimode de la casa comercial Veeco Instruments, en modo oscilatorio o “Tapping”.

Las puntas utilizadas para el escaneo de las muestras son de fósforo dopado con silicio (modelo RTESPA, Veeco Instruments), tienen una frecuencia de oscilación de 300 kHz y su constante de fuerza característica es de 40 N/m. Su pequeño radio ($R < 10 \text{nm}$) permite obtener una elevada resolución de imagen.

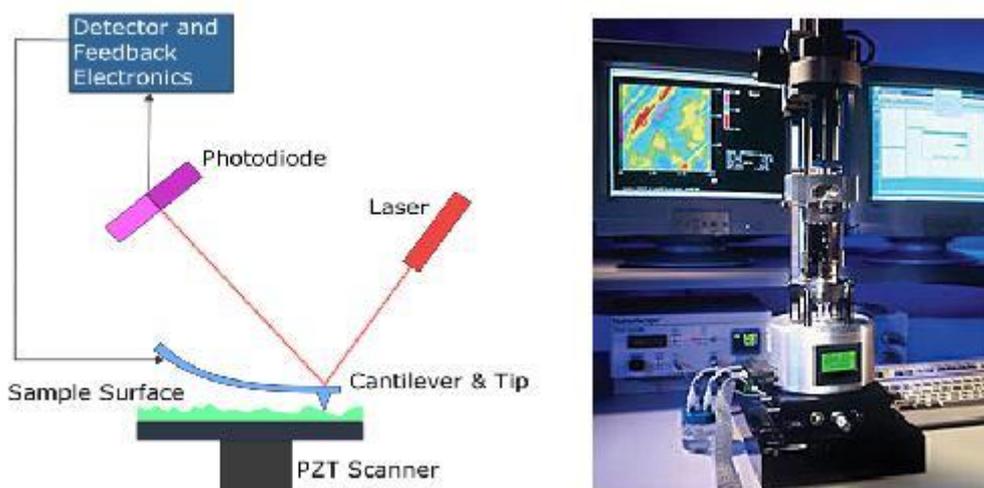


Figura 47 Esquema general del funcionamiento de microscopio de fuerzas atómicas

METODOS DE CARACTERIZACIÓN

A través del microscopio de fuerzas atómicas, se analizaron las diferentes fases que componen un sistema de compuestos y sobre todo, en donde una de ellas se encuentra a escala nanométrica, por tanto el AFM es un herramienta útil a la hora de determinar Dispersión de fibras dentro de una matriz.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Analizaremos en los siguientes apartados los resultados más importantes a través de los distintos apartados en los que se ha estructurado la presente sección. En este capítulo se estudian los efectos de varios tipos de refuerzos de carbono en las propiedades físico-químicas y mecánicas de tres de los termoplásticos de alto rendimiento más importantes existente a día de hoy, tales como el PEEK, el PPS y/o el PES. Se han empleado dos tipos de fibras de carbono de distinto tamaño, unas cuya dimensión es más pequeña, y entran dentro del rango micrométrico (fibras cortas de carbono tradicionales de 7 μm de diámetro) y, por otro lado, nanofibras de carbono CNF. Por último se han utilizado también nanotubos de carbono de múltiple pared MWCNT, con el objeto de realizar un estudio comparativo completo sobre los distintos tipos de refuerzos de carbono existentes para materiales compuestos de matriz termoplástica que puedan ser conformados por procesos tradicionales para resinas termoplásticas tales como la extrusión y/o el moldeo por inyección.

En este capítulo de resultados y discusión se realiza en primer lugar el estudio comparativo del efecto de las fibras de carbono cortas (FC) y de las nanofibras de carbono (CNF) en los materiales compuestos de matriz de PEEK. El objetivo es valorar la influencia del tamaño y la cantidad de refuerzo sobre la micro/nanoestructura resultante del proceso de fabricación y propiedades mecánicas respectivas de los composites PEEK/FC y PEEK/CNF.

En un segundo lugar se estudian los materiales compuestos constituidos de una matriz termoplástica de polisulfuro de fenileno (PPS) y nanofibras de carbono, siendo el PPS una posible alternativa más barata al PEEK de resina matriz termoplástica semicristalina. Estos materiales se han conformado mediante dos técnicas diferentes, la primera consistente en el amasado y moldeo por compresión, siendo la segunda la extrusión seguida del moldeo por inyección. La finalidad de este apartado es estudiar los distintos métodos de fabricación termoplástica existentes a nivel industrial para materiales compuestos, de modo que nos permita obtener información acerca de la mayor o menor eficiencia obtenida en el grado de dispersión del refuerzo y en

RESULTADOS Y DISCUSIONES

consecuencia se puedan extraer conclusiones acerca de los procesos de conformación utilizados en relación a los efectos esperados en la estructura y propiedades finales de los nuevos materiales.

En este contexto también se han analizado aspectos importantes sobre la cristalinidad del PPS, en especial sobre el efecto de las nanofibras de carbono en la cinética de cristalización del PPS, especialmente mediante un estudio de calorimetría diferencial de barrido.

En tercer lugar, se realizó un estudio sobre la poliéter sulfona (PES) como matriz termoplástica amorfa, siendo este polímero una alternativa a las matrices poliméricas semicristalinas, para el desarrollo de nuevos materiales compuestos con refuerzos de nanotubos de carbono y también de nanofibras de carbono. El propósito de obtener compuestos reforzados CNT y CNF por separado en una matriz de PES es la de evaluar el efecto del tamaño nanométrico sobre el comportamiento mecánico y térmico de los nuevos materiales compuestos de base PES.

Por contraste con este polímero en que la fase amorfa es completamente móvil, se estudia el posible confinamiento producido en la fracción rígida amorfa de las matrices semicristalinas en presencia y ausencia de los nanorefuerzos de carbono CNT y CNF. En este contexto, en cuarto y último lugar de este capítulo se realiza el estudio comparativo de los efectos de la incorporación de nanofibras de carbono en las propiedades físico-químicas de los termoplásticos de alto rendimiento arriba mencionados (PEEK, PPS y PES) añadiéndose un estudio específico por DMA sobre la fragilidad dinámica de los diferentes sistemas, en presencia y ausencia de nanorefuerzos de carbono.

4.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-MECÁNICA DE COMPOSITES DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA DE PEEK REFORZADA CON FIBRAS CORTAS DE CARBONO (FC) Y NANOFIBRAS DE CARBONO (CNF)

A lo largo de este capítulo discutiremos la relación de tamaños entre las fibras cortas de carbono (FC) tradicionales y las nanofibras de carbono (CNF) en una matriz termoplástica de poliéteréter cetona (PEEK), con el propósito de valorar la influencia del tamaño y la proporción del refuerzo sobre las propiedades físico-químicas y mecánicas de ambos sistemas de material compuesto.

En primera instancia analizamos el efecto de las nanofibras CNF en el grado de cristalinidad del PEEK. Así mismo, siguiendo los criterios para el estudio de los parámetros cinéticos de cristalización en el contexto de la teoría de cristalización de Avrami, se analizarán las tendencias del exponente de Avrami, la velocidad de cristalización y el tiempo medio de cristalización en función del contenido de refuerzo en busca de determinar el efecto de las FC y las CNF en la fase cristalina del PEEK en ambos sistemas.

En relación a la conducta mecánica del PEEK puro y de los composites de PEEK/FC y PEEK/CNF se han realizado ensayos de tracción determinándose los parámetros más significativos tales como el módulo de Young, la tensión de fluencia y el alargamiento relativo a rotura.

Las propiedades viscoelásticas del PEEK y sus materiales compuestos reforzados con fibras micrométricas y nanométricas fueron examinadas mediante un analizador dinámico-mecánico. Mediante este ensayo se estimaron parámetros tales como el módulo de almacenamiento (E'), el módulo de pérdidas (E'') y el pico de disipación viscosa correspondiente a la T_g ($\tan \delta$) con el fin de estudiar el efecto del tamaño y cantidad de fibras de refuerzo en ambos sistemas de material compuesto.

El estudio de la dispersión del refuerzo se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para los compuestos de PEEK/FC/CNF y mediante microscopía

electrónica de transmisión para los compuestos de PEEK/CNF. Por último se realizó un estudio de tribología sobre los sistemas, llevándose a cabo ensayos oscilatorios bajo movimiento lineal-recíproco de alta frecuencia en un tribómetro SRV con los diferentes tipos de compuesto preparados frente a un acero de rodamientos con objeto de evaluar su comportamiento en cuanto a coeficiente de fricción y desgaste. El análisis del desgaste se completó empleando técnicas microscópicas complementarias.

Los compuestos de PEEK reforzado con fibras/nanofibras de carbono se prepararon por medio de la técnica de extrusión-moldeado por inyección (apartado 2.2.2). Se elaboraron compuestos de PEEK reforzado con fibras de carbono micrométricas y nanométricas en diferentes proporciones (0.6; 1; 3 y 5% en peso). Las muestras se enfriaron en el molde de la inyectora utilizando agua como medio de refrigeración. Posteriormente, a fin de garantizar el mismo grado de cristalinidad en todas las muestras, se llevó a cabo un tratamiento térmico de recocido a 220 °C durante 30 minutos.

4.1.1 Análisis térmico mediante DSC

El análisis térmico mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) ha servido para determinar el grado de cristalinidad de la poliéteréter cetona (PEEK) antes y tras los tratamientos de recocido. Se han realizado un barridos de temperaturas entre 25 °C y 380 °C, calculando el grado de cristalización del PEEK en las diferentes formulaciones a partir del área del pico de la entalpía de fusión cristalina sobre la fracción en peso del polímero de acuerdo a la ecuación:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 W_m} \times 100 \quad (\text{Ecuación 26})$$

Siendo X_c (%) la fracción cristalina en porcentaje calculada a partir de la entalpía de fusión (ΔH_f) sobre la entalpía de cristalización estándar para el PEEK 100% cristalino

(ΔH_f^0). El valor teórico de ΔH_f^0 es de 130 J/g [151] y W_m corresponde a la fracción en peso de la matriz polimérica en el material compuesto.

La Figura 48 recoge los termogramas del PEEK puro (sin refuerzo) tras ser moldeado y después de ser sometido a diferentes tratamientos de recocido a 165 °C. Para el PEEK sin tratamiento se observa una temperatura de transición vítrea (T_g) en torno a 143 °C seguido de un pico de cristalización a 173 °C y un pico de fusión a 345 °C. En los termogramas del PEEK sometido a tratamiento térmico se observa que conforme aumenta el tiempo de recocido, el pico de cristalización desaparece, indicando que el material ha alcanzado previamente un valor máximo de cristalinidad durante el tratamiento posterior al moldeo. A fin de poder estudiar la influencia de las nanofibras sin contemplar el efecto del grado de cristalinidad de la matriz termoplástica, se ha aplicado en todos los casos el mismo tratamiento de recocido, consistente en calentar las formulaciones en una estufa durante 30 minutos a 220 °C ($T^a > T_g$). De esta forma se consigue homogeneizar la fase cristalina del PEEK, obteniendo el mismo grado de cristalinidad en cada uno de los compuestos obtenidos.

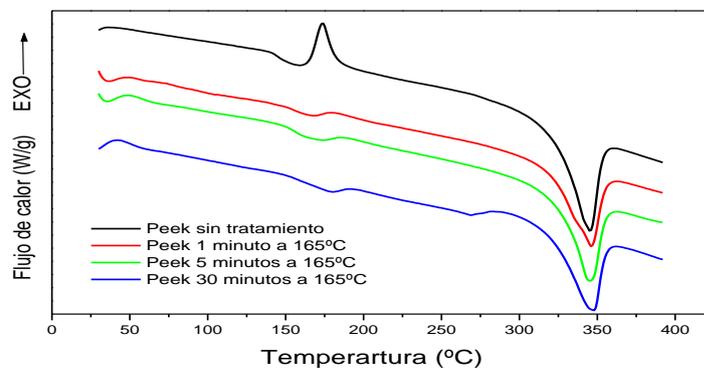


Figura 48 Termogramas de PEEK a diferentes tiempos de recocido

4.1.2 Cinética de cristalización isotérmica

Para comprender los fenómenos asociados a la estructura cristalina de los polímeros termoplásticos podemos remitirnos a algunos planteamientos teóricos sobre la cinética

RESULTADOS Y DISCUSIONES

de cristalización. Entre estos estudios que describen la cinética de cristalización en polímeros encontramos la teoría de Avrami.

Las expresiones 2 y 3 mencionadas en el apartado 1.2.1.1 definen la fracción cristalina X_t a una temperatura T_c , cuando ha transcurrido un tiempo (t). A partir de estos valores relacionamos X_t en función del tiempo, obteniendo las constantes de Avrami n, k que corresponden en su orden al mecanismo y la velocidad de cristalización de la fase cristalina del polímero. Los parámetros cinéticos correspondientes al PEEK han sido reportados en la literatura en varios trabajos de investigación [152-156].

La influencia de fibras de carbono en la cinética de cristalización del PEEK es un tema que ha sido abordado por varios autores [157-159]. Entre estos trabajos que comprenden sistemas con PEEK y sus compuestos con fibras de carbono podemos resaltar el conseguido por C. N. Velisaris et al [160]. Los resultados de su trabajo demostraron procesos de cristalización representados en dos etapas, la primera se presenta a 320°C para un exponente de Avrami de 2.5, mientras para una segunda isoterma a 342°C el exponente de Avrami fue de 1.5.

Al día de hoy toda la atención está centrada en analizar los cambios estructurales de refuerzos a escala nanométrica sobre los parámetros que gobiernan el estado cristalino de polímeros [161,162]. Los resultados obtenidos demuestran el efecto nucleante de nanotubos de carbono y el incremento de la velocidad de cristalización.

En la Figura 49 podemos observar nuestros resultados acerca del efecto de las fibras de carbono convencionales y de las nanofibras de carbono en la evolución de la fracción cristalina frente al tiempo para una isoterma de cristalización a 325°C para el PEEK reforzada con 1% en peso de fibra de carbono.

Con respecto a los compuestos PEEK/1%FC tenemos que los tiempos de inicio y final de la cristalización son muy similares en comparación con el PEEK puro, mientras tanto, para los compuestos reforzados con 1% CNF, los tiempos de cristalización son

RESULTADOS Y DISCUSIONES

menores si los comparamos con el PEEK puro y PEEK/1%FC. Por tanto, vemos que el tamaño nanométrico de las nanofibras de carbono representa un factor significativo en la cristalización de la matriz de PEEK. La posible causa de que la cinética de cristalización se acelere en el caso del compuesto reforzado de nanofibras de carbono lo podemos interpretar en función del área superficial por unidad de volumen que representa el tamaño nanométrico de las nanofibras de carbono, siendo mayor que en las fibras de carbono cortas; es decir, a pesar de contener la misma cantidad de refuerzo (1% en peso) el contacto de las CNF con la matriz es mayor que las fibras cortas, incrementando los puntos de nucleación y por consiguiente acelerando el proceso de cristalización desde el fundido.

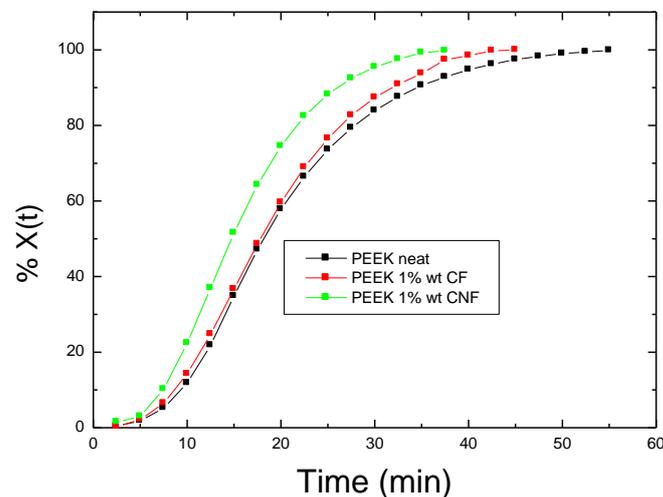


Figura 49 Fracción cristalina en función del tiempo de cristalización a T_c 325°C para el PEEK puro, PEEK/1%FC y PEEK/1%CNF

Las constantes de Avrami n, k las podemos obtener de graficar $\text{Log} [-\text{Ln}(1-Xt)]$ en función del tiempo. El valor de n se obtiene de la pendiente de la recta y el valor de k de la intercepción con el eje Y.

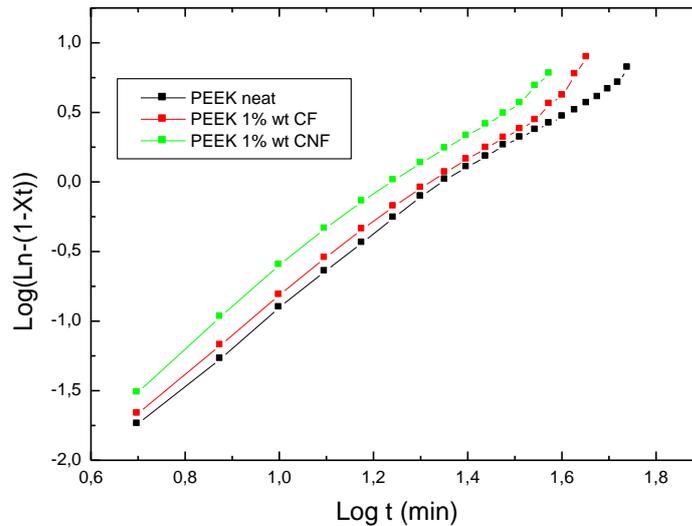


Figura 50 Representación del $\log(-\ln(1-X_t))$ vs $\log(t)$ de la cristalización isotérmica del PEEK y los compuestos PEEK/1%FC y PEEK/1% CNF

Los parámetros n , k y $\tau_{1/2}$ obtenidos de la Figura 50 son presentados en la tabla 14. El valor de n para cada uno de los sistemas es de 2.7. Estos valores son muy cercanos a 3 indicando un mecanismo de nucleación de tipo esferulítico y de crecimiento controlado por difusión para los tres sistemas. Con respecto al valor de k se observa un incremento para los sistemas reforzados con fibras de carbono siendo más acusado para sistema reforzado con nanofibras de carbono.

Como resultado del incremento en la velocidad de cristalización, el tiempo medio de cristalización se ve reducido en un 33% para sistema PEEK/1%CNF y un 24% para el sistema PEEK1%/FC tomando como referencia el sistema de PEEK sin fibras.

En conclusión se ve demostrado el mayor efecto nucleante de las nanofibras de carbono con respecto a las fibras micrométricas, aunque el proceso de cristalización del PEEK se ve acelerado en ambos casos.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Parámetro	PEEK puro	PEEK 1% CF	PEEK 1%CNF
$X_{(%)}$	26,1	27,6	29,4
n	2,7	2,7	2,7
Log k	-3,1896	-3,3488	-3,1386
k (m ⁻¹)	2,39E-04	2,88E-04	4,16E-04
$\tau_{1/2}$	19,15	17,88	14,32

Tabla 14 Parámetros cinéticos de la cristalización del PEEK puro y de los compuestos de PEEK/1%FC y PEEK/1%CNF

Los resultados de la fracción cristalina obtenidos en el DSC en el rango de temperaturas estudiado para cada uno de los compuestos PEEK/CNF y PEEK/FC se presentan en la tabla 15. Los valores de la fracción cristalina para las diferentes formulaciones son obtenidos tras el tratamiento de térmico de recocido a 220 °C durante 30 minutos.

Porcentaje de refuerzo (%, en peso)	FC X_c (%)	CNF X_c (%)
0	26,1	26,1
0,6	27,5	28,8
1	27,6	29,4
3	30,1	30,3
5	28,5	26,4

Tabla 15 Fracción cristalina de los compuestos de PEEK/FC y PEEK/CNF

Los resultados obtenidos en el DSC con relación al grado de cristalinidad del PEEK y sus diferentes porcentajes de carga (Figura 51), revelan un incremento en la fracción cristalina para contenidos de fibras entre 0,6% y 3% tanto para las nanofibras como las fibras micrométricas de carbono. Sin embargo es más pronunciado para el sistema con nanofibras de carbono, previsiblemente por su tamaño nanométrico contribuyen al

RESULTADOS Y DISCUSIONES

alineamiento de las cadenas cristalinas del PEEK. Mientras tanto, para contenidos superiores al 3% se presenta un descenso de la cristalinidad del PEEK.

En el caso de los compuestos con nanofibras de carbono este descenso en la fracción cristalina se puede explicar por la presencia de aglomerados obstruyendo el crecimiento de las esferulitas. Mientras para el sistema con fibras cortas puede estar asociado con las restricciones de las fibras a la difusión de la cadena, dificultando la formación de cristales de gran tamaño.

Resultados similares fueron obtenidos por A.M. Díez-Pascual et al. [163]. Sus estudios se basaron en relación al impacto de nanotubos de carbono en una matriz de PEEK con respecto a la cristalinidad, demostrando que a mayores incrementos de nanotubos de carbono la fracción cristalina del PEEK se ve reducida. Con respecto a la temperatura de fusión no se observan cambios significativos en los sistemas con nanotubos.

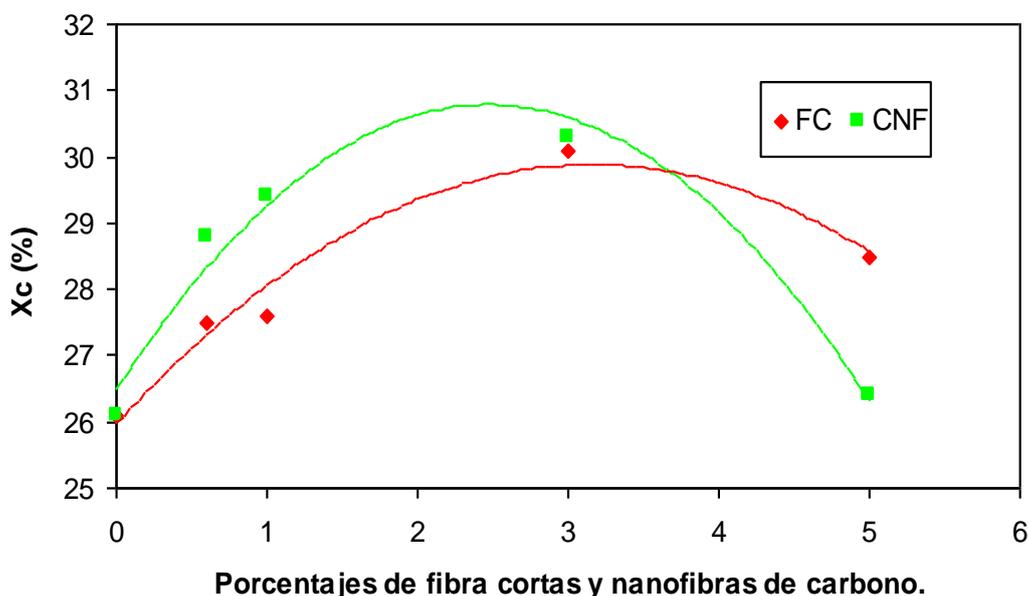


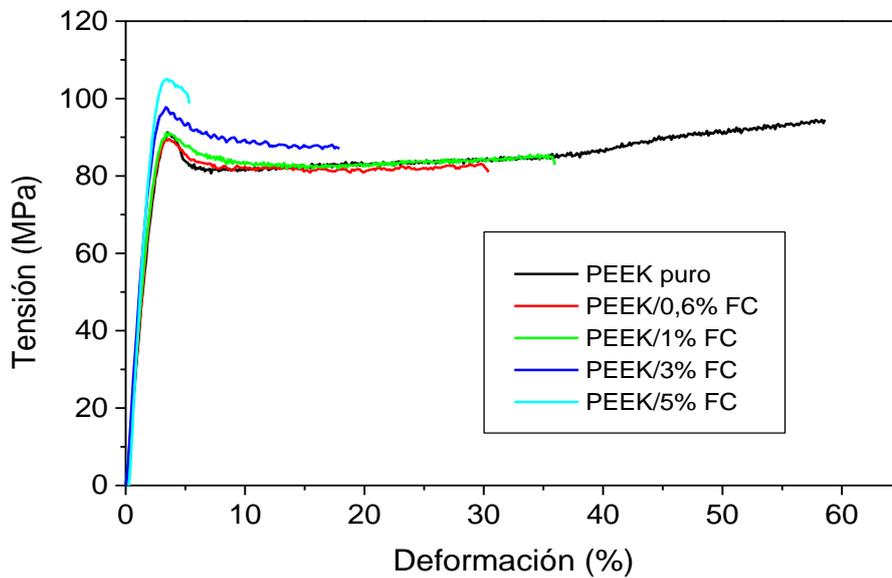
Figura 51 Representación de la fracción cristalina de PEEK en función del porcentaje de fibras de carbono (FC) y de nanofibras de carbono (CNF)

4.1.3 Comportamiento a tracción

Para el estudio del comportamiento a tracción del PEEK puro y de sus compuestos con fibras cortas de carbono (PEEK/FC) y nanofibras de carbono (PEEK/CNF) se ensayaron cinco probetas de cada formulación en una máquina de ensayos universal Instron 8516 conforme a la norma ASTM D-638 tipo IV, a 23 °C y una velocidad de 5 mm/min.

En la Figura 52 se muestran las curvas representativas de tensión-deformación del PEEK y de sus compuestos con diferentes contenidos en fibras cortas (Fig. 52a) y nanofibras (Fig. 52b) de carbono. Los valores de los parámetros mecánicos característicos obtenidos de estas curvas (módulo elástico, tensión de fluencia y porcentaje de alargamiento a rotura) se recogen en la Tabla 16.

a)



b)

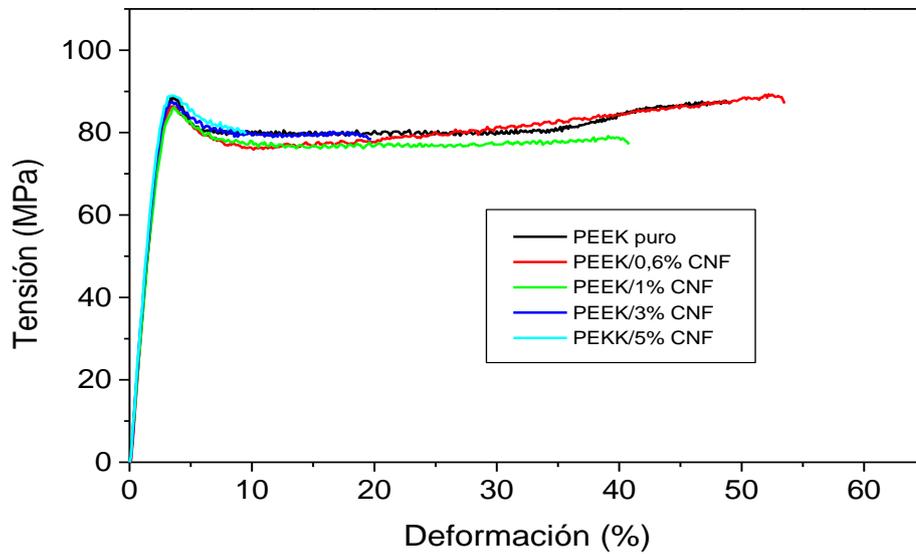


Figura 52 Diagramas de tensión-deformación para a) PEEK/FC. b) PEEK/CNF

De acuerdo con los resultados obtenidos en los ensayos de tracción para las formulaciones de PEEK/FC se observa un incremento pronunciado en la rigidez (módulo de Young) y en la resistencia mecánica (tensión de fluencia) con la presencia de las fibras de carbono, si bien la ductilidad (alargamiento a rotura) desciende considerablemente para contenidos en fibra superiores al 0,6%. Por otro lado, en los composites de PEEK/CNF, se observa únicamente un ligero incremento en la rigidez y en la resistencia mecánica con el aumento del porcentaje de nanofibras con respecto a la matriz sin refuerzo, mientras que la ductilidad no se ve prácticamente afectada hasta contenidos superiores al 1%.

Resultados similares fueron obtenidos por D.D.L. Chung et al. [164], su estudio se basó en el comportamiento mecánico de compuestos reforzados con filamentos de carbono y fibras cortas de carbono convencionales en una matriz termoplástica. Entre los principales resultados obtenidos en el comportamiento mecánico de los compuestos, concluyen la pobre eficiencia como material de refuerzo de los filamentos de carbono

RESULTADOS Y DISCUSIONES

con respecto a las fibras de carbono convencionales como consecuencia de su pequeño tamaño.

Fibras (% en peso)	PEEK/FC			PEEK/CNF		
	E (GPa)	σ_y (MPa)	ϵ_R (%)	E (GPa)	σ_y (MPa)	ϵ_R (%)
0	3,7 ± 0,1	91 ± 0,2	55 ± 6,0	3,7 ± 0,1	91 ± 0,2	55 ± 6,0
0,6	3,8 ± 0,1	90 ± 1,0	30 ± 1,0	3,5 ± 0,1	85 ± 1,0	52 ± 6,0
1	4,0 ± 0,1	91 ± 1,0	37 ± 5,0	3,5 ± 0,1	85 ± 1,0	41 ± 8,0
3	4,7 ± 0,1	97 ± 3,0	20 ± 11,0	3,7 ± 0,1	87 ± 1,0	19 ± 8,0
5	5,4 ± 0,1	104 ± 1,0	7 ± 2,0	3,8 ± 0,1	88 ± 1,0	10 ± 3,0

Tabla 16 Propiedades mecánicas de los sistemas PEEK/FC y PEEK/CNF

Con objeto de facilitar el análisis comparativo, en la Figura 53 y en la tabla 16 se representan los valores de los parámetros mecánicos del módulo de Young y el tanto por ciento al alargamiento en función del porcentaje de refuerzo para los compuestos estudiados. A la vista de los resultados obtenidos se plantea como hipótesis microestructural que las fibras tradicionales de carbono presentan una mejor distribución y acoplamiento dentro de la matriz, aumentando sustancialmente el módulo y la tensión de fluencia, mientras que el simple mantenimiento de estas dos propiedades mecánicas en los compuestos de PEEK/CNF se debe probablemente a la peor dispersión de las nanofibras en la matriz, que afecta a su vez al grado de adhesión de las nanopartículas a la matriz.

Los valores de deformación a rotura reflejan un comportamiento distinto en la evolución de la ductilidad de los materiales compuestos de PEEK con FC y CNF. Se observa una pérdida de ductilidad de hasta un 45% para bajos porcentajes de FC. Considerando que las fibras actúan como concentradores de tensiones, pueden dar origen a la presencia y propagación de grietas y así adelantar la fractura del material. Sin embargo, en los compuestos de PEEK/CNF no se observa una caída de la ductilidad para bajos

RESULTADOS Y DISCUSIONES

contenidos de nanofibras. Esto sugiere un efecto positivo del tamaño nanométrico de las fibras en la ductilidad del material.

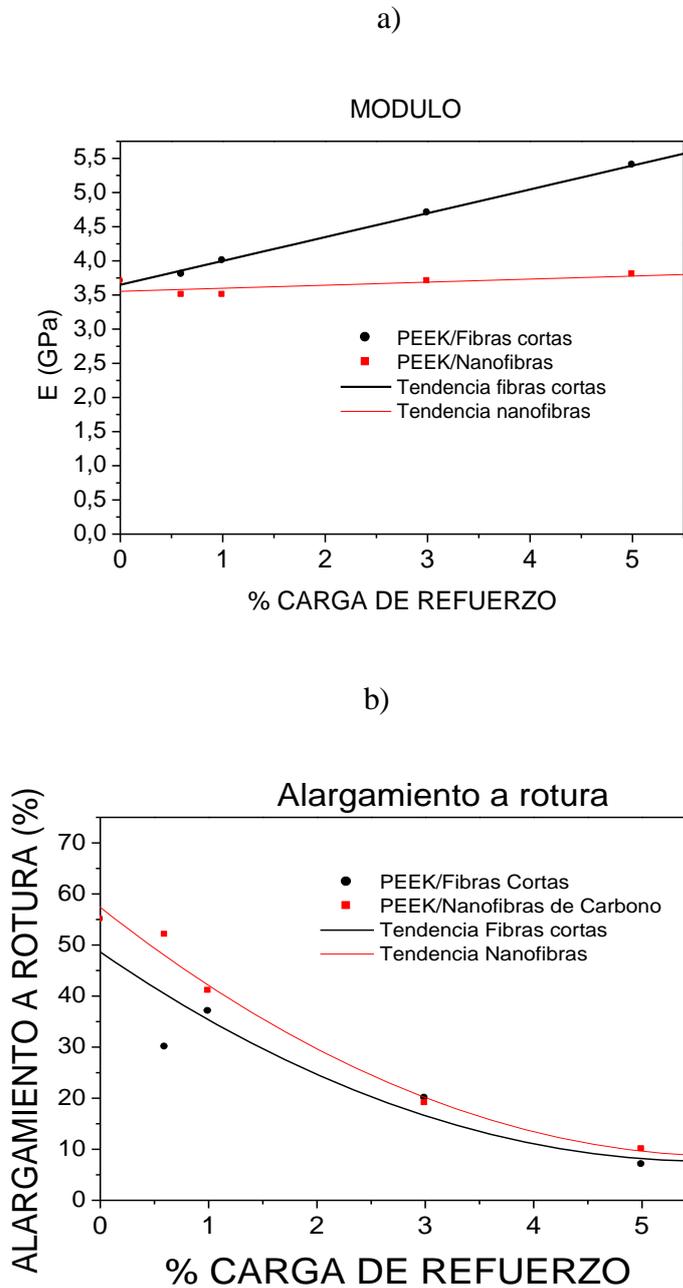


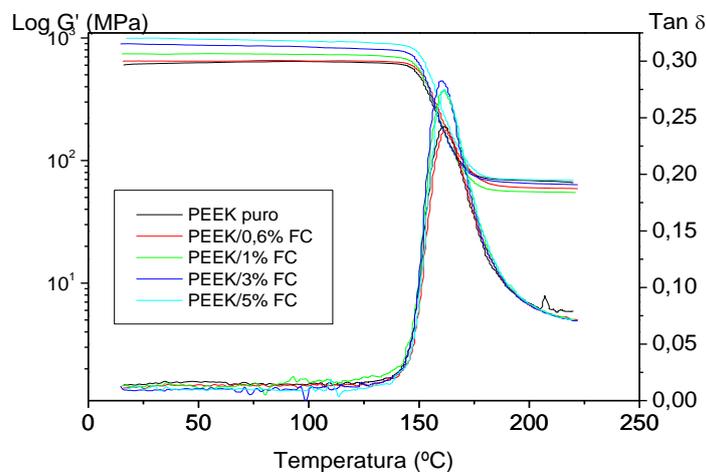
Figura 53 Estudio comparativo de las propiedades mecánicas a tracción de PEEK/FC y PEEK/CNF para el Módulo de Young y el Alargamiento a rotura

4.1.4 Análisis dinámico-mecánico (DMA)

El estudio dinámico-mecánico se llevó a cabo en un Analizador Dinámico-Mecánico Mettler-Toledo DMA/SDTA861 a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min y una frecuencia de 1 Hz, empleando un sistema de mordazas en modo de cizalla.

La Figura 54 (a y b), se representa el comportamiento dinámico-mecánico de la poliéteréter cetona (PEEK) y de sus compuestos de FC y CNF en un rango de temperaturas comprendido entre 15 °C y 220 °C. Se observa un aumento en el módulo de almacenamiento (G') con la incorporación de refuerzo de fibra y nanofibra de carbono para cada uno de los compuestos. Resultados similares se han reportado en relación al incremento del módulo de almacenamiento del PEEK mediante la incorporación de nanofibras y nanotubos de carbono [111] respectivamente. Por otro lado, para los compuestos de PEEK/CNF se observa un aumento de la estabilidad térmica de la matriz, sobre todo para contenidos en nanofibras del 5%. Esto se atribuye a la restricción del movimiento de las cadenas poliméricas ejercida por las fibras y como consecuencia se presenta un ligero desplazamiento de la T_g hacia temperaturas mayores. Sin embargo, para los compuestos de PEEK/FC la posición en temperatura del pico de la tangente de pérdidas ($\tan \delta$) no presenta variación alguna con respecto a la de la matriz sin refuerzo.

a)



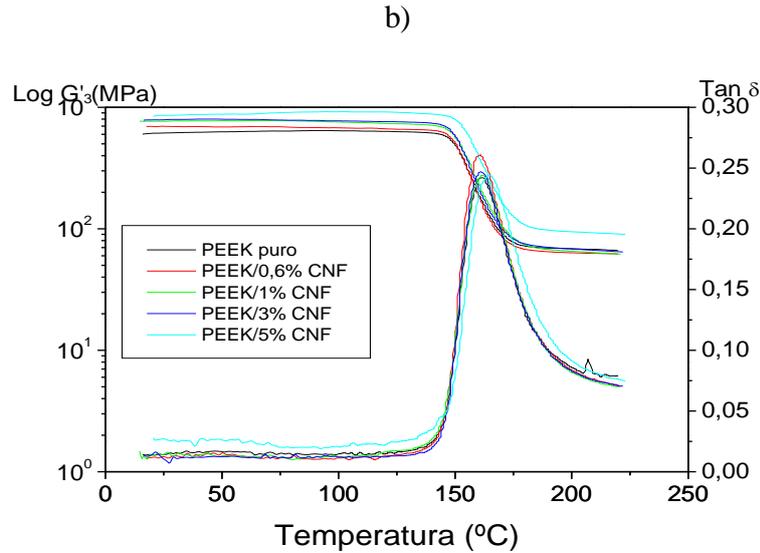


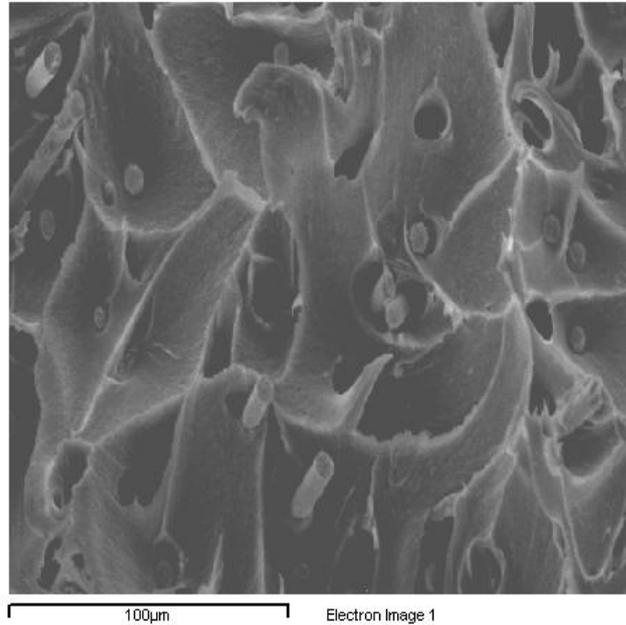
Figura 54. Análisis dinámico-mecánico de composites de PEEK en función de la temperatura. a) PEEK/FC. b) PEEK/CNF

4.1.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las superficies de fractura de las muestras inyectadas y ensayadas a tracción han sido examinadas mediante SEM con el propósito de evaluar el grado de dispersión y alineamiento de las fibras y nanofibras alcanzado durante el proceso de inyección en el molde. La Figura 55a muestra la microestructura de un compuesto PEEK/5% FC. Se observa que las fibras cortas de carbono presentan un alto grado de orientación en la dirección del esfuerzo, una buena dispersión en la matriz termoplástica, así como una buena adhesión fibra-polímero, mientras que el tipo de fractura presenta un aspecto dúctil.

La Figura 55b muestra la microestructura de un compuesto PEEK/1% CNF. Lo más destacable de la micrografía, es la presencia de algunas nanofibras sobresaliendo de la matriz, sin embargo no se observa una cantidad apreciable de nanofibras cubriendo la superficie de la matriz. La imagen de SEM para el compuesto con nanofibras de carbono no demuestra que la dispersión de las mismas en la matriz polimérica sea óptima

a)



b)

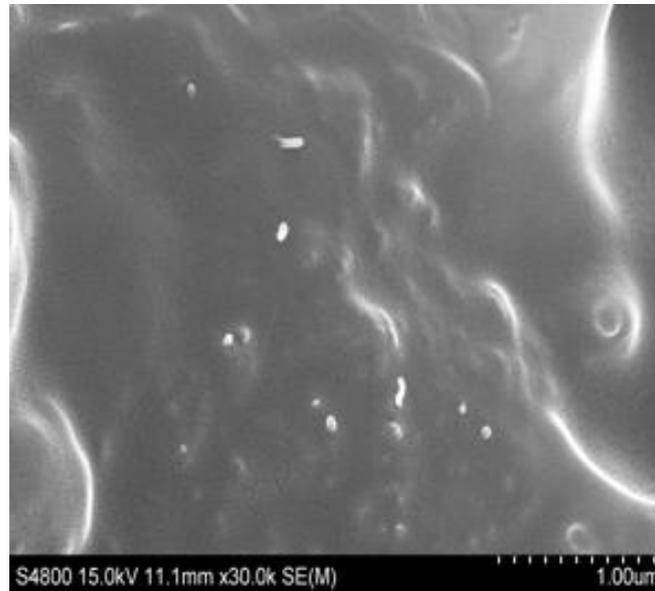


Figura 55 Análisis de la superficie de fractura para los composites a) PEEK/5% FC
b) PEEK/1% CNF

Por medio de la microscopía electrónica de transmisión (TEM), nos podemos hacer con una idea complementaria del grado de dispersión de las fibras en la matriz para el

RESULTADOS Y DISCUSIONES

sistema con nanofibras de carbono. En primer lugar se observa un cierto grado de dispersión de las CNF para bajos contenidos de fibra. Sin embargo, para valores de nanofibras de carbono mayores del 1% se aprecian aglomerados de fibras de un tamaño significativo como se ilustra en la Figura 56b.

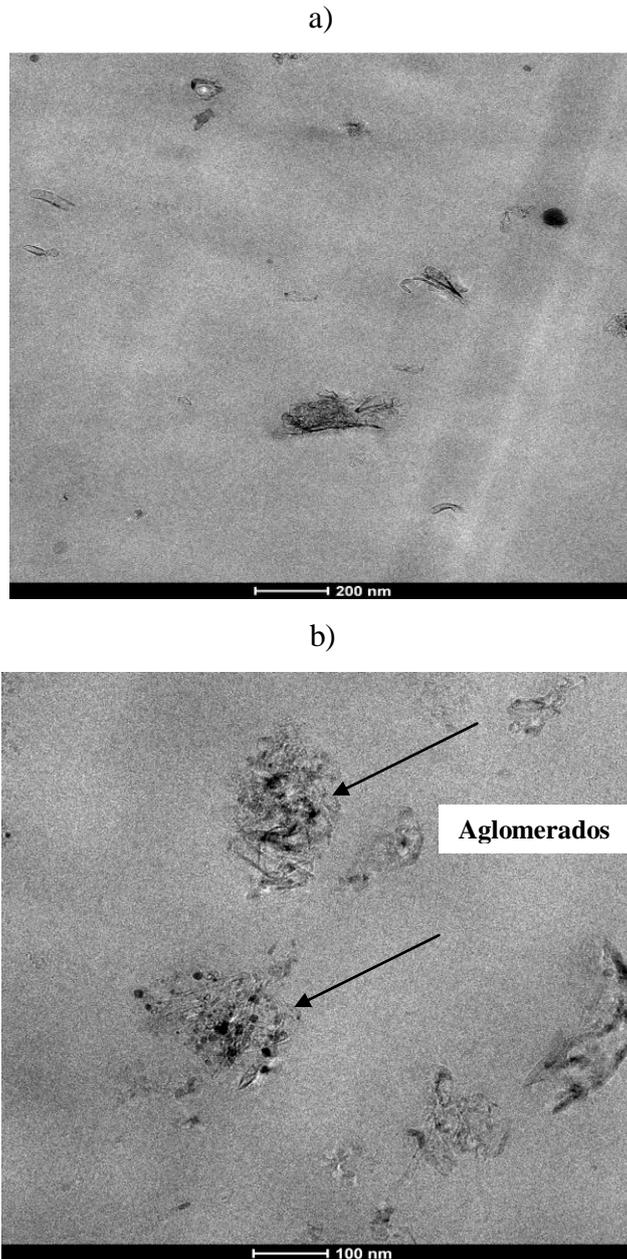


Figura 56 Análisis de la dispersión de nanofibras de carbono en el PEEK por medio de microscopía electrónica de transmisión a) PEEK/1%CNF b) PEEK/5%CNF

Estas observaciones son consistentes con los valores obtenidos en los ensayos de tracción y reafirman una buena interacción entre las fibras cortas de carbono y el polímero. En el caso de los compuestos reforzados con nanofibras de carbono, el tamaño de las aglomeraciones de nanofibra no es grande para bajos contenidos de CNF sin embargo para contenidos de nanofibras mayores el tamaño de los aglomerados es mayor. Este hecho nos permite plantear una mejora en la dispersión a partir de métodos de funcionalización de la superficie de las nanofibras de carbono mediante el uso de nuevos métodos físicos (sonicación, procesado avanzado en estado fundido, etc.)

4.1.6 Ensayos tribológicos de fricción y desgaste

En la literatura se encuentran algunos trabajos encaminados a describir los fenómenos asociados con el comportamiento tribológico de compuestos de matriz polimérica en especial el PEEK con fibras de carbono [165-168]. Las fibras de carbono han demostrado mejorar las propiedades al desgaste y la fricción del PEEK.

La tribología es un campo que está más desarrollado para metales que para polímeros y compuestos de matriz polimérica. En la bibliografía se encuentran diversos trabajos sobre la tribología de materiales compuestos de matriz PEEK reforzados con materiales de tamaño nanométrico tales como SiN_4 [169], $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ [170], ZrO_2 [171], y SiC [172].

El efecto de las nanofibras de carbono (CNF) en las propiedades tribológicas del PEEK fueron estudiadas por P. Werner y su grupo de colaboradores [112], concluyéndose que las nanofibras de carbono ejercen un efecto lubricante sólido, permitiendo debido a su pequeño tamaño disminuir el efecto de rugosidad de la superficie.

En cuanto a las condiciones para llevar a cabo los ensayos tribológicos de fricción y desgaste, primeramente se utilizó un Tribómetro SRV III de Optimol, siguiendo una configuración de “bola sobre disco”, de acuerdo a la norma ASTM D6425. Con todas las formulaciones (PEEK puro y sus composites con fibra de carbono cortas y nanofibras de carbono) se han llevado a cabo ensayos tribológicos bajo movimiento

RESULTADOS Y DISCUSIONES

oscilatorio de alta frecuencia, repitiéndolos al menos una vez. Las condiciones han sido: carga de 50/150N, frecuencia oscilación de 10 Hz, amplitud oscilación de 2 mm, temperatura de 25 °C y 30 minutos de duración. Se emplearon bolas del tradicional acero de rodamientos AISI 52100 (C: 1%, Mn: 0,35%, Si: 0,3%, Cr: 1,5%, P < 0,025%, S < 0,025% en peso) de 10 mm de diámetro, dureza: 60 ± 2 HRc y rugosidad, Ra: $0,025 \pm 0,005$ μm . Los discos de material polimérico empleados tenían 20 mm de diámetro. A lo largo de cada ensayo, se ha monitorizado continuamente la evolución del coeficiente de fricción (μ) en el tiempo. Tras su finalización, se han medido las huellas de desgaste en el disco y en la bola con un microscopio confocal y óptico, respectivamente. La repetitividad obtenida en los resultados en cuanto a fricción y desgaste ha sido muy buena. En la Figura 57 puede visualizarse la evolución del coeficiente de fricción (μ) en el tiempo para los sistemas PEEK y PEEK/FC frente a un acero de rodamientos.

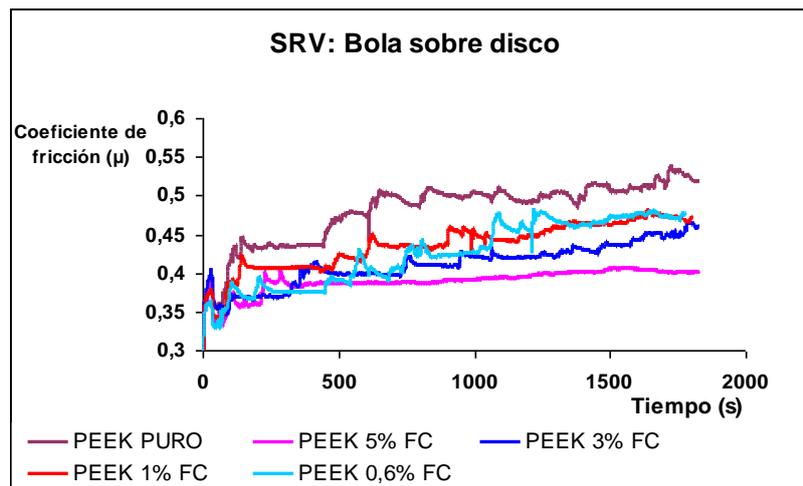


Figura 57 Evolución del μ en el tiempo para PEEK y PEEK/FC frente a acero rodamientos

El mayor coeficiente de fricción lo registra la matriz termoplástica pura. La adición de diferentes porcentajes de fibra de carbono implica una disminución de dicho parámetro con respecto al de la matriz sin refuerzo. Destaca la formulación de PEEK/5% FC con el mejor comportamiento en cuanto a fricción, que presenta el coeficiente de fricción más bajo y estable. A medida que aumenta el porcentaje de fibra de carbono se detecta un menor coeficiente de fricción, si bien en el caso de los porcentajes más bajos de 0,6 y 1%, se obtiene un coeficiente de fricción estabilizado similar.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En cuanto a desgaste, únicamente se ha cuantificado la huella producida en los discos de material polimérico, empleando un microscopio Confocal que permite realizar topografías en 3D y perfiles en 2D, siendo su resolución en Z de 10 nm y en XY de 0,5 μm . En las Figura 58a-e se puede observar los perfiles en 2D de las diferentes huellas de los discos.

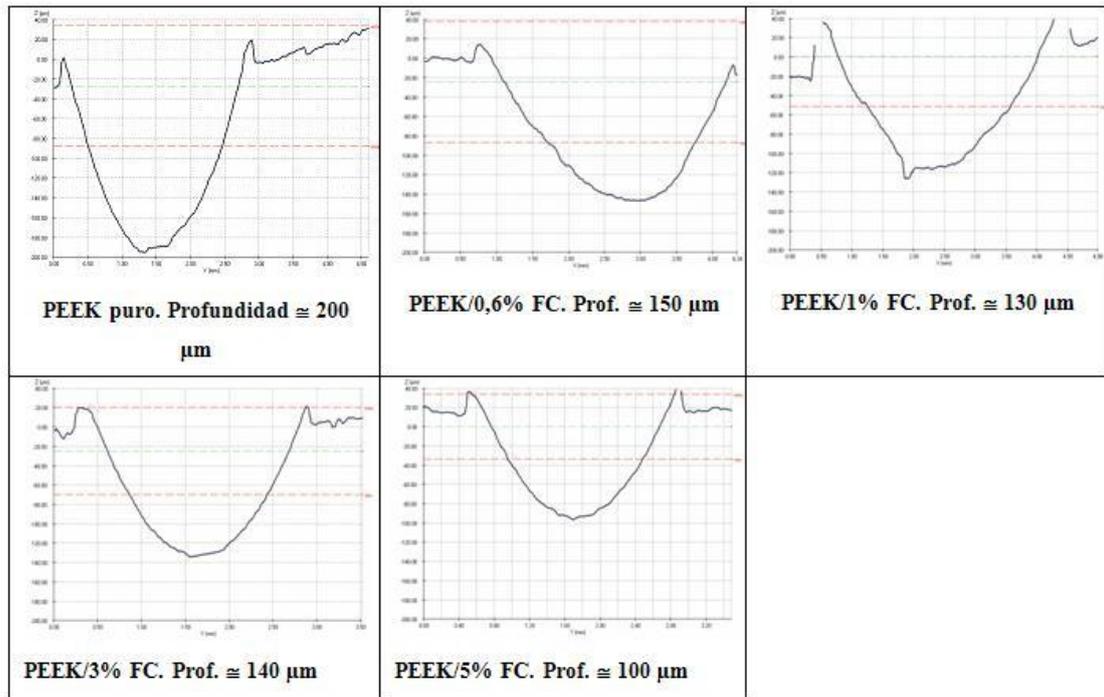


Figura 58 Perfiles en 2D de las huellas en los discos PEEK/% FC

La máxima profundidad de huella (equivalente al mayor desgaste) se obtiene con la matriz PEEK pura. Al igual que ocurría en fricción, el mejor comportamiento frente al desgaste lo ofrece el compuesto de PEEK/5% FC (profundidad de huella entorno a 100 μm), con lo que se puede decir que con un 5% de fibras de carbono se reduce el desgaste en el disco en un 50%. Las profundidades de huella obtenidas con un 0,6%, 1% y 3% en peso de fibra de carbono son muy similares entre sí (150-130 μm), pero notablemente menores que la obtenida en el material PEEK puro (200 μm).

Las huellas en las bolas se han analizado mediante microscopía óptica y en el caso del material PEEK puro se consideran inapreciables. Sin embargo, las huellas obtenidas en

RESULTADOS Y DISCUSIONES

las bolas de acero frente a los compuestos y nanocompuestos se presentan muy definidas, ofreciendo un aspecto de desgaste adhesivo (película de transferencia) más que de desgaste abrasivo.

En la Figura 59. Puede visualizarse la evolución del coeficiente de fricción en el tiempo para los sistemas PEEK y PEEK/CNF frente a un acero de rodamientos.

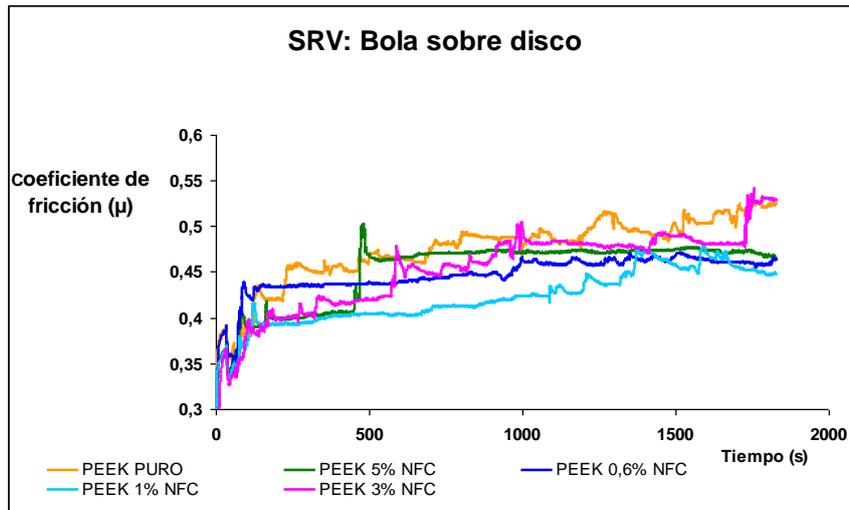


Figura 59 Evolución del μ en el tiempo para PEEK y PEEK/CNF frente a una bola de acero de rodamientos

La adición de nanofibras de carbono reduce ligeramente el coeficiente de fricción. El efecto no depende en gran manera del contenido de nanofibras de carbono entre el 0,6 y el 5%.

En cuanto al desgaste, nuevamente se ha cuantificado la huella producida en los discos de material polimérico, empleando un microscopio Confocal. En las Figura 60a-e se pueden observar los perfiles en 2D de las huellas de los discos.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

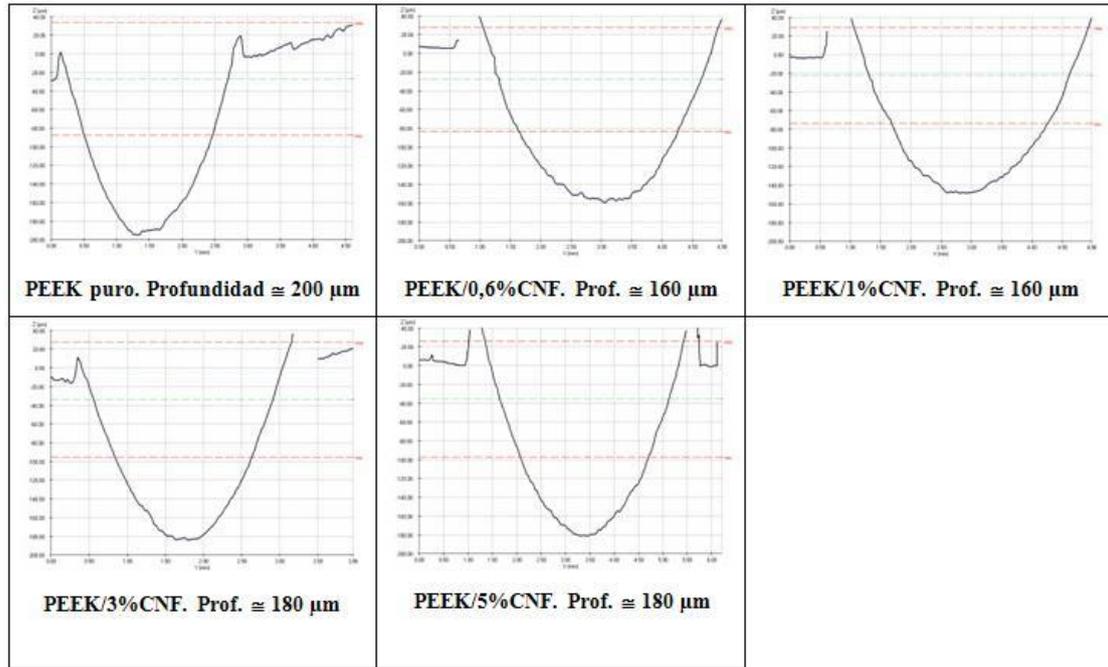


Figura 60 Perfiles en 2D de las huellas en los discos PEEK/% CNF

Nuevamente, la máxima profundidad de huella (correspondiente al mayor desgaste) se obtiene en el material PEEK puro. Con los distintos porcentajes de nanofibras de carbono estudiados se alcanzan profundidades de huellas muy similares entre sí y no muy diferentes de las del PEEK puro.

En la tabla 17 se recogen los valores de coeficiente de fricción medio y de profundidad de huella en los discos, obtenidos para todos los tribosistemas analizados en las condiciones ensayadas.

El material PEEK puro ofrece el peor comportamiento en cuanto a fricción y desgaste, ofreciendo el coeficiente de fricción más alto y la mayor profundidad de huella. La adición de diferentes porcentajes de fibra de carbono, implica una reducción del coeficiente de fricción y desgaste, tanto mayor cuanto más alto es la proporción de fibra añadida. El resultado obtenido con un 0,6% y un 1% de fibra de carbono es muy similar, no observándose diferencia de comportamiento en cuanto a fricción y desgaste. Esta mejora de comportamiento tribológico observado tras la adición de fibra de carbono no

RESULTADOS Y DISCUSIONES

se pone de manifiesto cuando al material PEEK puro se le añaden nanofibras de carbono. La adición de nanofibras de carbono reduce muy ligeramente el coeficiente de fricción y el desgaste. Quizás estos porcentajes estudiados no sean los más adecuados para obtener las mejoras tropológicas deseadas.

Disco	Coeficiente de fricción medio (μ)	Profundidad huellas discos (μm)
PEEK PURO	0,48	~200
	0,47	
PEEK/ 5% FC	0,4	~100
	0,39	
PEEK/ 3% FC	0,42	~140
	0,41	
PEEK/1% FC	0,42	~130
	0,43	
PEEK/0,6 % FC	0,42	~150
	0,43	
PEEK/ 5% CNF	0,45	~180
	0,45	
PEEK/3% CNF	0,45	~180
	0,44	
PEEK/1% CNF	0,42	~160
	0,43	
PEEK/0,6 % CNF	0,43	~160
	0,44	

Tabla 17 Valores medios de coeficiente de fricción y profundidad de huella en discos

Se realizaron ensayos tribológicos adicionales en otras nuevas condiciones, obteniendo un resultado cualitativo similar. La adición de fibra de carbono produce una mejora tribológica significativa, mientras que las nanofibras de carbono no mejoran prácticamente el comportamiento de fricción y desgaste con respecto a la matriz PEEK pura, no detectándose diferencias entre los distintos porcentajes de nanofibras de carbono analizados.

4.1.7 Conclusiones

Tanto las fibras como las nanofibras de carbono representan una buena alternativa para la fabricación de compuestos que mejoren las propiedades mecánicas y tribológicas de una matriz polimérica. Se han empleado varios contenidos de fibra de carbono micrométrica y nanométrica comprendidos entre un 0,6 y un 5% en peso.

Los resultados obtenidos en el DSC para los compuestos de PEEK/CNF y PEEK/FC demuestran que la presencia de las nanofibras afecta al grado de cristalinidad final de la matriz. Por otro lado, el comportamiento mecánico de cada uno de los compuestos estudiados demuestra que las fibras cortas incrementan la rigidez y la resistencia, a costa de una reducción de la ductilidad, mientras que en las nanofibras se observa un leve incremento de la resistencia sin prácticamente pérdida de ductilidad. Esto sugiere la posibilidad de aumentar el grado de dispersión de las nanofibras de carbono con el objetivo de mejorar los valores del módulo y la resistencia de los compuestos de PEEK/CNF.

El análisis dinámico-mecánico en los compuestos reforzados con nanofibras demuestra un mejor comportamiento de la estabilidad térmica en los mayores porcentajes de nanofibras, que restringen el movimiento de las cadenas poliméricas y aumentan los valores de Tg.

Las micrografías obtenidas en el SEM revelan una buena dispersión y adhesión de las fibras cortas correlacionándose bien con los resultados del comportamiento mecánico.

En las imágenes obtenidas por TEM se observa la presencia de aglomerados de nanofibras de carbono con valores de nanofibras del 1% permitiendo entender la pobre eficiencia de las nanofibras en relación a la conducta mecánica.

Los ensayos tribológicos realizados revelan el efecto positivo de la adición de las fibras de carbono a la matriz de PEEK pura. Sin embargo en el caso de las nanofibras de carbono esta mejora no resulta tangible. Esto puede deberse a una pobre dispersión de

RESULTADOS Y DISCUSIONES

las nanofibras de carbono en la matriz termoplástica y sugiere la posibilidad de incrementar el porcentaje de nanofibra de carbono añadido y/o mejorar la dispersión de las mismas en la matriz termoplástica para optimizar el comportamiento en cuanto a fricción y desgaste. Por todas estas razones para las nanofibras de carbono se plantean métodos de mejora del grado de dispersión con el objetivo de optimizar las propiedades finales del nanocompuestos.

4.2 MATERIALES COMPUESTOS DE POLISULFURO DE FENILENO (PPS) REFORZADO DE NANOFIBRAS DE CARBONO (CNF): PROCESADO, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

Como se mencionó anteriormente el objetivo principal de este capítulo de tesis se basa en el desarrollo de un proceso para la obtención de compuestos de matriz termoplástica de polisulfuro de fenileno (PPS) reforzados con nanofibras de carbono, mediante el uso de métodos convencionales de mezclado en fundido, con la finalidad de optimizar la dispersión y obtener el mayor rendimiento en las propiedades físico-químicas y mecánicas de los compuestos.

En primer lugar se estudió el efecto de partículas de tamaño nanométrico como las nanofibras de carbono en la fase cristalina del polisulfuro de fenileno, con el propósito de establecer y comprender los parámetros que gobiernan el proceso cinético de cristalización en el contexto de la teoría de Avrami, por medio de la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En segundo lugar se analizaron las propiedades visco-elásticas del sistema PPS/CNF, es decir, del PPS sin reforzar y de sus compuestos con nanofibras de carbono. Mediante un analizador dinámico-mecánico buscamos determinar la tendencia en las propiedades dinámico-mecánicas como el módulo de almacenamiento (E') y la disipación viscosa ($\tan \delta$) al incorporar varios grados de nanofibras de carbono en una matriz de PPS.

La determinación del comportamiento mecánico para las diferentes formulaciones de PPS/CNF se llevó a cabo mediante ensayos de tracción, obteniéndose los parámetros mecánicos característicos del diagrama tensión deformación. Los resultados obtenidos posteriormente son analizados a la luz de la determinación de la micro/nano- estructura mediante técnicas microscópicas.

Por último se resumen parámetros característicos que determinan las propiedades mecánicas y térmicas de los compuestos de PPS/CNF, tanto para el sistema obtenido a través de la técnica de *amasado-moldeado por compresión* como para los compuestos

obtenidos por la técnica de *extrusión-moldeado por inyección*. Comparando los resultados obtenidos a través de los dos procesos de fabricación buscamos determinar el mejor método para la compatibilización de las nanofibras de carbono y de la matriz PPS para un sistema PPS/CNF.

4.2.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la literatura aparecen distintas interpretaciones sobre la influencia de un segundo componente de tipo orgánico o inorgánico sobre la cinética de cristalización del polisulfuro de fenileno (PPS) [173-176].

Los primeros autores interesados en descubrir el proceso de cristalización del polisulfuro de fenileno en compuestos con fibras de vidrio fueron J. P. Jog y V. M. Nadkarni [177] que analizaron el comportamiento del PPS puro y sus compuestos reforzados con 40% de fibras de vidrio en el contexto de la teoría de cristalización de Avrami, estimando un valor promedio del exponente de Avrami $n = 2.55$ para la resina reforzada con fibras de vidrio y $n = 2.23$ para el PPS puro, sugiriendo un mecanismo de nucleación heterogéneo con un crecimiento controlado por difusión, de igual forma comprobando el efecto nucleante ejercido por las fibras de vidrio sobre el PPS puro.

En nuestro caso, las cristalizaciones para el PPS puro y sus compuestos PPS/CNF fueron llevadas a cabo en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) bajo condiciones de una atmósfera de argón, el peso de las muestras osciló entre 5 y 10 mg aprox. El registro de la temperatura de fusión (T_m) y las entalpías de fusión (ΔH_m) se midieron de los cambios endotérmicos representados en los termogramas isotérmicos de cristalización. De igual forma la temperatura de cristalización (T_m) y la entalpía de cristalización (ΔH_c) fueron medidos de los picos exotérmicos. La fracción cristalina X_c fue medida a partir de la siguiente ecuación:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0 W_m} \times 100 \quad (\text{Ecuación 27})$$

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Donde la entalpía de fusión estándar ΔH_f^0 para el PPS es 76,5 J/g [10] y W_m corresponde a la fracción en peso de la matriz polimérica en el material compuesto.

Para el estudio de los parámetros de la cinética de cristalización isotérmica se han tomado como referencia el PPS puro y PPS/1%CNF. El ciclo térmico aplicado en condiciones isotérmicas inicialmente consistió en una rampa de calentamiento hasta 330°C a una velocidad de 20°C/min y con un tiempo de residencia de 5 minutos a fin de eliminar la historia térmica del material como se observa en la Figura 61. Posteriormente fueron enfriadas rápidamente hasta un rango de temperaturas $T_c = 248^\circ\text{C}$, 250°C , 252°C para determinar la evolución de la cristalinidad en función del tiempo, hasta cuando se consideró concluida la cristalización.

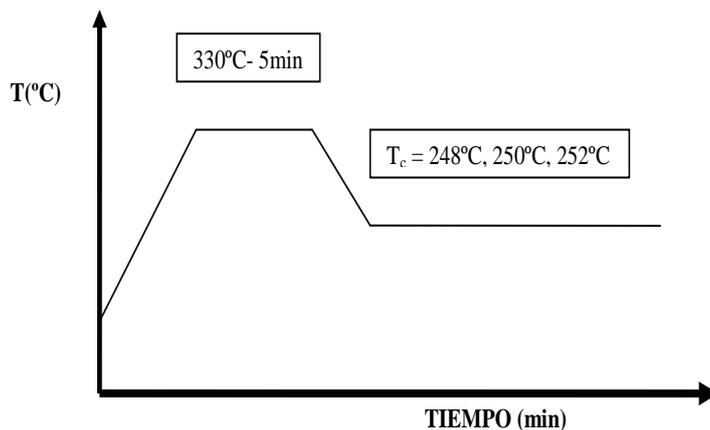


Figura 61 Esquema de los tratamientos térmicos para el estudio cinético del PPS y PPS/1%CNF en el DSC

En la Figura 62 se representa la variación del flujo de calor frente al tiempo de cristalización para el PPS puro y los compuestos con nanofibras carbono, identificados por una serie de bandas para cada uno de los sistemas.

La semicurva que corresponde al PPS puro está representada por la banda más ancha con respecto a los demás sistemas. Para los sistemas con nanofibras de carbono se

RESULTADOS Y DISCUSIONES

observan bandas más estrechas y de menor altura proporcionalmente al aumento de la cantidad de nanofibras. Estas variaciones en la forma de la curva se pueden interpretar en primer lugar por el efecto nucleante que ejercen la nanofibras de carbono en la fase cristalina de la matriz de PPS y por tanto en menores tiempos de cristalización. En segundo lugar el descenso del área de cristalización a medida que incrementamos las nanofibras obedece previsiblemente a la disminución de la fracción cristalina del PPS en el compuesto.

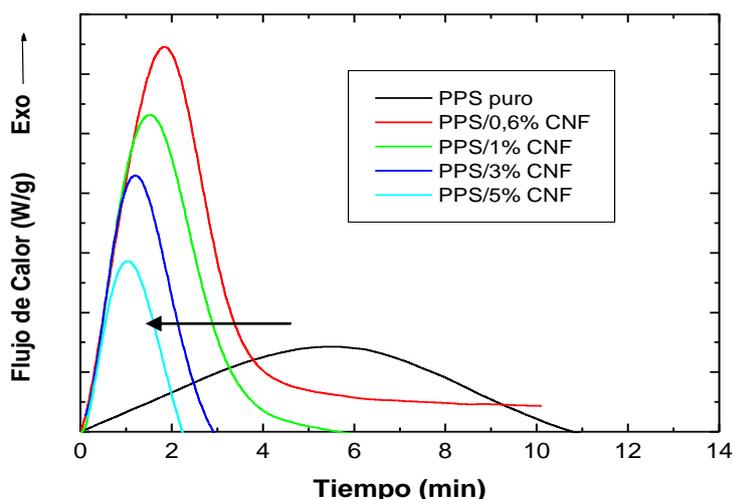


Figura 62 Termogramas de cristalización isotérmicos para composites PPS/%CNF a 248°C

En la Figura 63, se representa el flujo de calor frente a la temperatura para cada uno de los sistemas de PPS y sus compuestos con nanofibras de carbono; recordamos que las muestras analizadas provienen de láminas que han sido conformadas por enfriamiento rápido en agua desde el estado fundido. Se observa que la presencia de nanofibras de carbono influye significativamente en las propiedades térmicas del PPS, introduciendo cambios en la temperatura de transición vítrea de 90°C para el PPS puro hasta 97,5 para el PPS con 5% en peso de CNF. La razón del desplazamiento apunta al impedimento que ejercen las nanofibras de carbono al movimiento de las cadenas poliméricas de PPS.

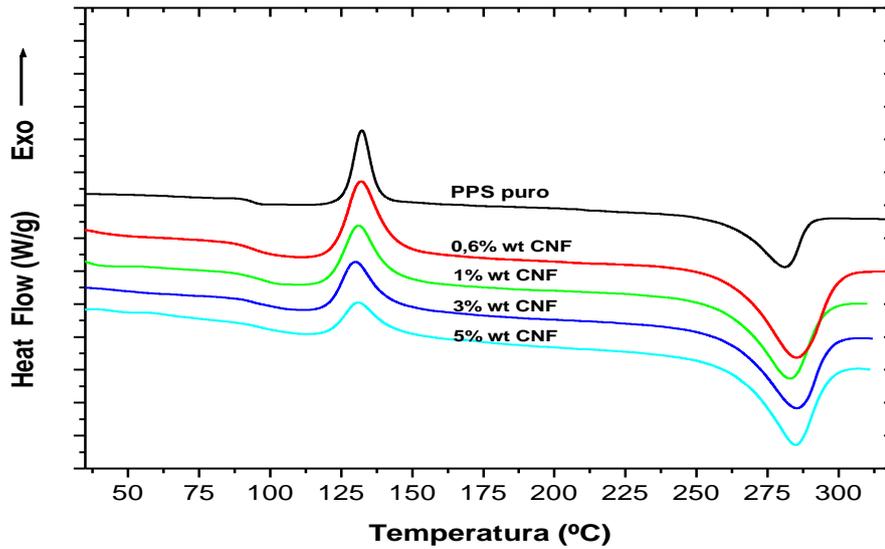


Figura 63 Barrido de temperatura para los compuestos PPS/%CNF

Los valores de los parámetros obtenidos en el DSC para el PPS puro y sus compuestos después del enfriamiento rápido en agua desde el fundido se muestran en la tabla 18

Material	T _g (°C)	ΔH _m (J/g)	ΔH _c (J/g)	χ _c (%)	χ _{cc} (%)
PPS puro	90	34.6	23.5	14.5	30.7
PPS-0.6%CNF	95	36.9	19,0	23,5	24.9
PPS-1%CNF	96	34.1	15.8	24.1	20.7
PPS-3%CNF	97	32.6	12.6	26.9	16.5
PPS-5%CNF	97.5	30.9	8.6	30.6	11.5

T_g (°C) temperatura de transición vítrea, ΔH_m (J/g) entalpía de fusión ΔH_c (J/g) entalpía de cristalización
 χ_c (%) fracción cristalización χ_{cc} (%) fracción de cristalización en frío

Tabla 18 Propiedades térmicas y fracción cristalina de los barridos de DSC para el PPS y los compuestos PPS/%CNF moldeados por compresión

Siguiendo con el análisis de los parámetros térmicos para este sistema podemos representar en una gráfica los valores numéricos obtenidos de la fracción cristalina en frío frente al contenido en peso de nanofibras (Figura 64). La tendencia de los valores

RESULTADOS Y DISCUSIONES

demuestra una reducción progresiva de la fracción cristalina en frío a una temperatura alrededor de $T = 125^{\circ}\text{C}$ proporcionalmente al incremento del nivel de nanofibras. La explicación la podemos asociar, con el aumento de agentes de nucleación en la fase líquida del PPS permitiendo actuar a las nanofibras de carbono como sitios para la formación de cristales.

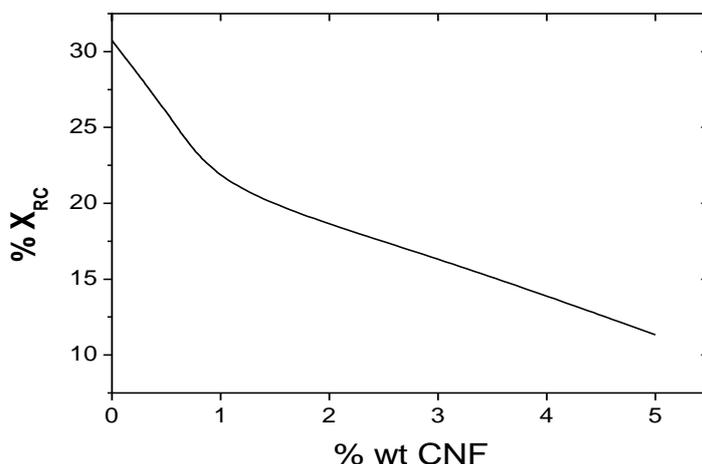


Figura 64 Variación de la fracción cristalina en frío del PPS puro y sus compuestos con nanofibras carbono frente al porcentaje en peso de CNF

Si realizamos el mismo ejercicio, pero ahora graficando la fracción cristalina frente al contenido de nanofibras de carbono (Figura 65). Nos encontramos con una interpretación distinta de los datos. La tendencia está representada por un incremento progresivo de la fracción cristalina referente a la adición de nanofibras de carbono, encontrando su máximo valor para contenidos de nanofibras del 5% en peso. En consecuencia la fracción cristalina se ve incrementada hasta un 50% pasando de $X_c = 14,5\%$ para el PPS puro hasta $X_c = 30,6\%$ para 5%CNF. Este fenómeno puede ser atribuido a la contribución de las nanofibras de carbono a mejorar el alineamiento de cadenas.

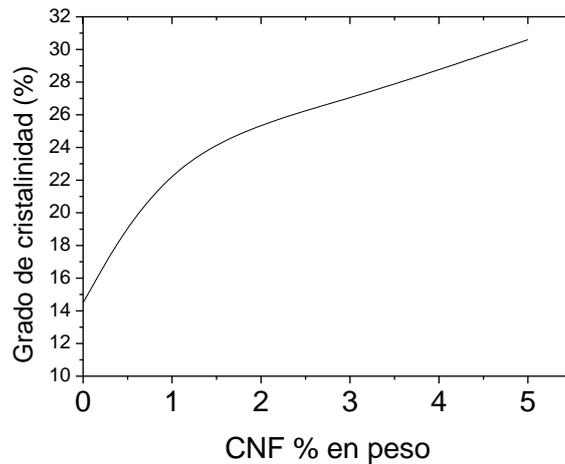


Figura 65. Variación de la fracción cristalina del PPS y sus compuestos con nanofibras de carbono en función del porcentaje en peso de CNF

El planteamiento teórico para el estudio de la cinética de cristalización del PPS y PPS1%CNF se realizó dentro del contexto de la teoría de cristalización de Avrami. El mecanismo como se mencionó en el apartado 1.2.1.1 hace referencia a los diferentes modos de cristalización de la fase cristalina de un polímero, a partir de los valores de los parámetros n, k de Avrami.

Los valores n, k se obtienen a partir de la representación gráfica del $\log [-\ln(1 - X_t)]$ vs $\log t$ (Figura 66). La recta de la pendiente y el corte con el eje Y, representan el exponente de Avrami n , y k respectivamente para cada uno de los sistemas PPS puro y PPS/1%CNF.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

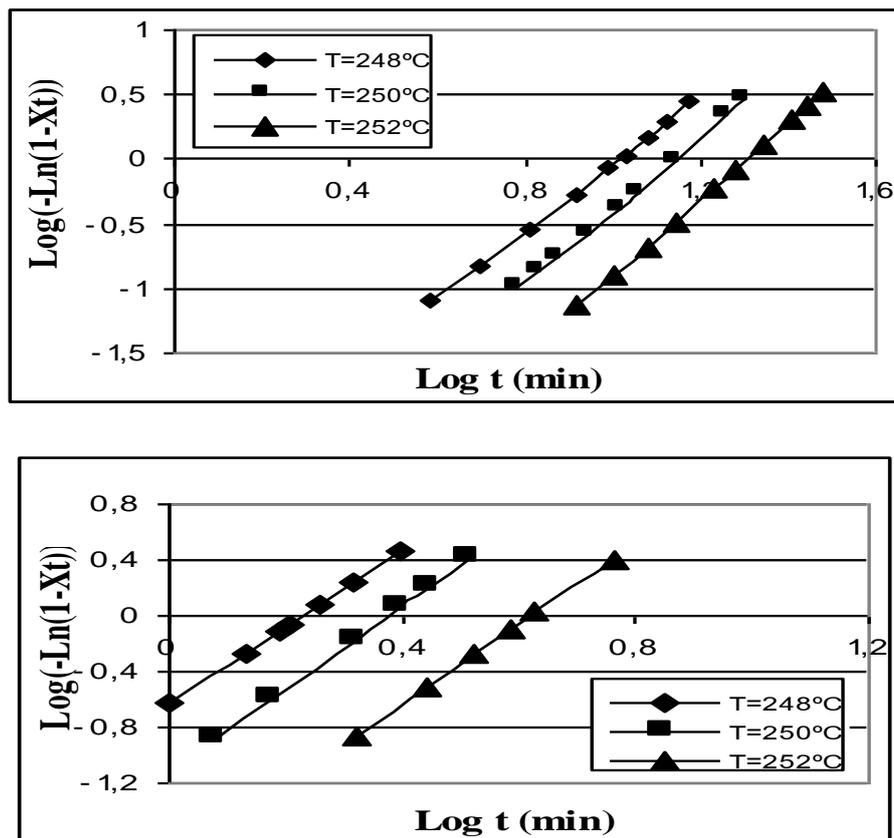


Figura 66 Curvas de Avrami para el PPS puro (arriba) y PPS/1% CNF (abajo) a diferentes temperaturas de cristalización (T_c)

Los valores de n , k y $t_{1/2}$ obtenidos de los esquemas anteriores los podemos agrupamos en la tabla 19.

T_c (°C)	PPS puro			PPS1%CNF		
	n	$k_{(s-1)}$	$t_{1/2}$	n	$k_{(s-1)}$	$t_{1/2}$
248	2,59	2,35E-03	8,98	2,72	0,23	1,5
250	2,83	5,80E-04	12,22	2,96	7,65E-02	2,1
252	2,97	1,30E-04	17,87	2,85	1,68E-02	3,5

Tabla 19. Valores de n , k y $t_{1/2}$ del PPS puro y PPS1%CNF

De acuerdo a los valores obtenidos en la tabla 19, el exponente de Avrami está comprendido entre (2,5–3) para el PPS puro y PPS/1%CNF, indicando que la presencia de las nanofibras de carbono no representa un efecto significativo sobre el mecanismo

RESULTADOS Y DISCUSIONES

de nucleación de la fase cristalina del polisulfuro de fenileno, sugiriendo el mismo proceso de cristalización con nucleación heterogénea y crecimiento bidimensional con geometría circular en discos.

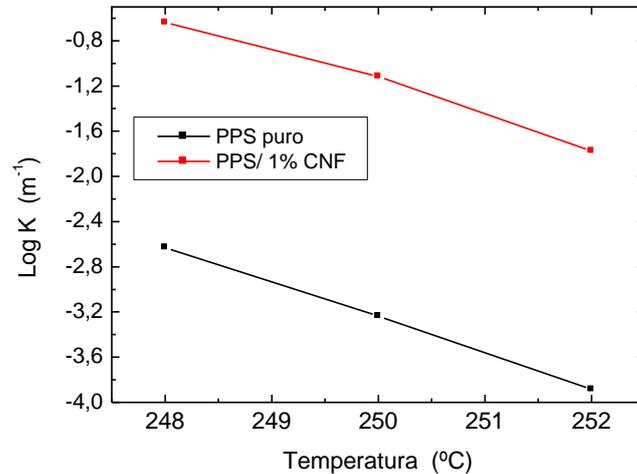


Figura 67. Variación del Log K a diferentes temperaturas de cristalización (T_c)

El análisis de la velocidad de cristalización representado por la variable k se llevó a cabo mediante la representación del $\log K$ con respecto al rango de temperaturas de cristalización (T_c) (Figura 67). La tendencia de los valores del $\log K$ es a decrecer con la temperatura de cristalización tanto para el PPS puro como para el sistema reforzado con CNF. De otro lado, la incorporación de las CNF acelera el proceso de cristalización con respecto al sistema PPS puro, previsiblemente por el efecto nucleante de las nanofibras de carbono.

Resultados similares se encontraron en nanocompuestos basados sobre una matriz de polipropileno reforzada con nanotubos de carbono, corroborando el efecto de nucleación para bajos contenidos de carga. Este hecho permite incrementar la velocidad de cristalización. [91].

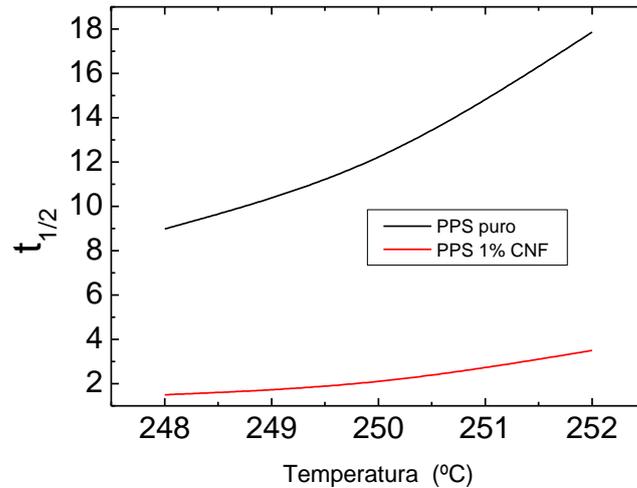


Figura 68. Representación del tiempo medio de cristalización $\tau_{1/2}$ con respecto a la temperatura de cristalización

Un parámetro importante en la caracterización del proceso de cristalización es el tiempo medio de cristalización ($\tau_{1/2}$) definido anteriormente. En la Figura 68 se observa claramente que el tiempo medio de cristalización se ve afectado de forma progresiva con el aumento de la temperatura de cristalización. De igual forma, las nanofibras de carbono ejercen un efecto acelerador del proceso de cristalización reduciendo los tiempos medios de cristalización para el sistema PPS/1%CNF. Estos valores son razonables con los obtenidos por G. Z. Papageorgiou y sus colaboradores [178] en donde con la adición de pequeñas cantidades de SiO_2 de tamaño nanométrico rebajaba los tiempos medios de cristalización ($\tau_{1/2}$) para una matriz de polipropileno.

Similares efectos se han observado para nanocompuestos de nylon/nanoclay en el cual para contenidos de 1,6 % en peso de nanoarcilla se incrementaba drásticamente la velocidad de cristalización, sin embargo, para contenidos mayores había un retraso en la velocidad de cristalización [32].

En contraste, las conclusiones contenidas en la cristalización del PPS reforzado con fibras de carbono [22] se comprobó un efecto inverso al conseguido por las CNF,

permitiendo aumentar los tiempos medios de cristalización como consecuencia de la elevada fracción de fibras carbono con respecto a la matriz termoplástica impidiendo el crecimiento de los cristales.

J. Yang et al. [179] preparó mezclas de polisulfuro de fenileno (PPS) con varios grados de nanotubos de carbono de múltiple pared. En uno de los apartados analizó las consecuencias de añadir CNT en la red cristalina del PPS. Los resultados demostraron un efecto nucleante fuerte de los CNT en la matriz de PPS, acelerando el proceso de cristalización, a su vez ocasionando un desplazamiento de las temperaturas cristalizaciones hacia temperaturas más altas durante el proceso de cristalización en frío.

4.2.2 Análisis dinámico-mecánico (DMA)

El estudio dinámico-mecánico del PPS y sus compuestos con nanofibras de carbono se llevó a cabo en un analizador dinámico-mecánico Mettler-Toledo DMA/SDTA861 a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min y una frecuencia de 1 Hz, empleando un sistema de mordazas en modo de cizalla

En la Figura 69 se muestran las curvas mecánico-dinámicas para el PPS obtenido en condiciones de enfriamiento rápido en agua desde el fundido y para las muestras tratadas a diferentes tiempos de recocado para 1 min., 5 min. y 15 min.. A temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea T_g se muestran los valores típicos de módulo de almacenamiento G' correspondientes al estado vítreo del polímero. También se observa un incremento en la estabilidad térmica para altos tiempos de recocado atribuido a la formación de la fase cristalina durante el tratamiento. En relación al comportamiento de la disipación viscosa ($\tan \delta$) se muestra una doble transición para la muestra sin tratamiento y con tratamiento a 1 min. El primer pico aparece a 96,8 °C mientras un segundo pico aparece centrado a 120°C. Sin embargo, para las muestras tratadas a tiempos superiores a 5 min se aprecia una sola transición con el pico de disipación centrado en la misma posición de la segunda transición, es decir, a 120°C. Esto resultados sugieren la existencia de una fracción de fase amorfa móvil y rígida en la fracción cristalina del PPS.

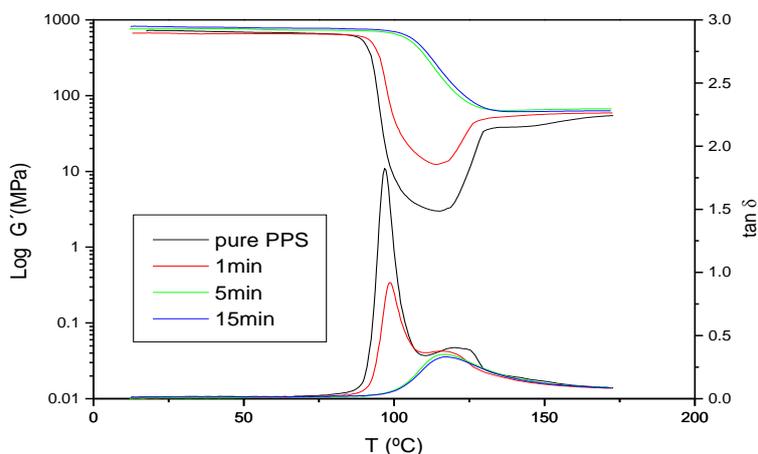


Figura 69 Análisis DMA del PPS puro a 120 °C y diferentes tiempos de recocido

En la Figura 70 se representa la evolución del módulo de almacenamiento y de la disipación viscosa ($\tan \delta$) del PPS y los diferentes compuestos de PPS/%CNF con respecto a la temperatura comprendida entre 25°C y 175°C. En los diagramas se observa un ligero incremento de la rigidez para las diferentes formulaciones por debajo de la temperatura de transición vítrea hasta contenidos del 5% CNF. La estabilidad térmica del PPS en las aproximaciones de la T_g se ve incrementada para los compuestos principalmente con niveles de nanofibra mayores al 3% en peso.

Es preciso mencionar el efecto de la recristalización por encima de la temperatura de transición vítrea a $T=120^\circ\text{C}$ responsable del aumento del módulo de almacenamiento a cizalla que se produce en la zona elastomérica del material debido a la formación de nuevas esferulitas con el consiguiente aumento de la rigidez y la pérdida de tenacidad. Este hecho, obedece a la presencia de nanofibras de carbono en la estructura del PPS como resultado del aumento de los sitios de cristalización. Por tanto, a mayor contenido de fibra el módulo de almacenamiento se ve incrementado, tomado como referencia al PPS puro.

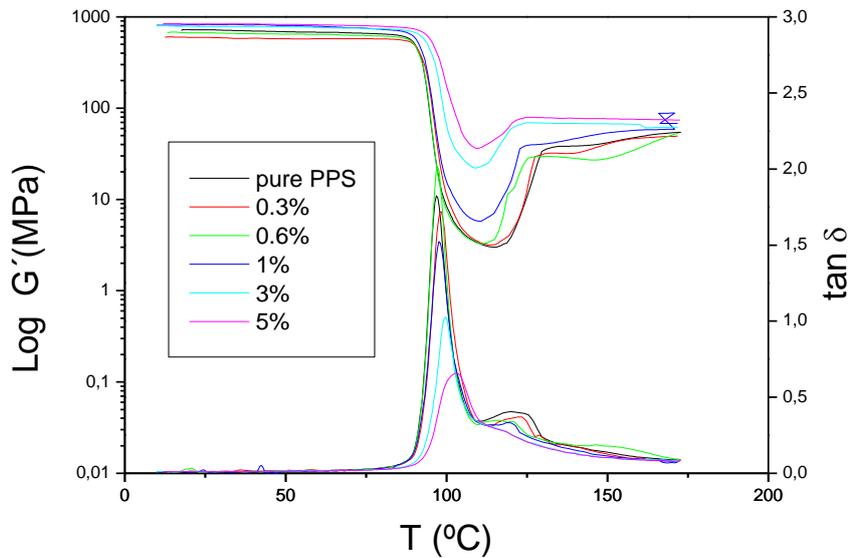


Figura 70 Análisis dinámico-mecánico de compuestos de PPS/CNF en función de la temperatura

El comportamiento de la $\tan \delta$ para el PPS y los compuestos de PPS/CNF sin tratamiento, se evidencia un doble comportamiento en la transición vítrea, con un primer pico alrededor de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un segundo pico más pequeño alrededor de $125\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, el segundo pico disminuye progresivamente en altura con adiciones de CNF para contenidos mayores del 1% en peso. Estos resultados deben ser interpretados en función del reordenamiento de la fracción amorfa móvil y rígida que coexisten en la fracción cristalina del PPS y las nanofibras de carbono.

En este trabajo dos picos de disipación viscosa ($\tan \delta$) diferenciados son observados en el DMA para el PPS y sus compuestos PPS/CNF. El pico de T_g que aparece a más alta temperatura puede ser atribuido a las restricciones en los movimientos de la fase amorfa rígida localizada en regiones inter-esferulíticas o interlamelares mientras que la transición a más baja temperatura corresponde a T_g correspondiente a la fase amorfa móvil.

La reducción progresiva de la altura de la transición vítrea y la supresión posterior para contenidos superiores al 1% peso de CNF, sugiere una fuerte interacción entre CNF con la fase amorfa rígida (RAF) y la fase amorfa móvil (MAF) en el PPS.

4.2.3 Comportamiento mecánico en tracción

La eficiencia de las nanofibras de carbono sobre la conducta mecánica del PPS depende de dos factores fundamentales. En primer lugar, está el grado de dispersión de las nanopartículas dentro de la matriz de PPS que a su vez depende de la técnica utilizada para mezclar las fibras con la matriz de PPS y por otro lado el método de fabricación, ya sea en fundido o en disolución. En segundo lugar, el nivel de adherencia o interacción superficial en las intercaras fibra/matriz juega un papel determinante, teniendo en cuenta que el comportamiento mecánico de los compuestos depende de la interacción entre de los dos constituyentes.

Para el estudio del comportamiento mecánico se ensayaron cinco probetas para cada composición en una maquina universal Zwick Z010 a 23 °C a una velocidad de 5mm/min de acuerdo a la norma ISO 527.

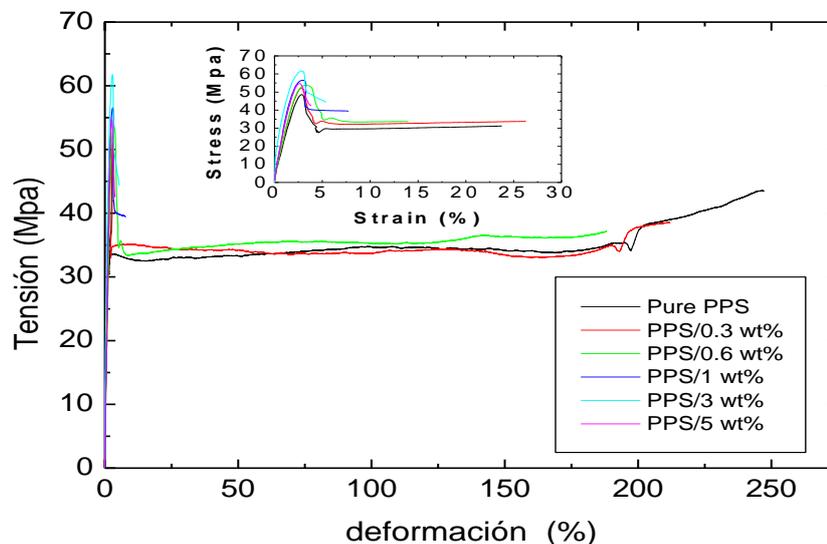


Figura 71. Diagrama tensión-deformación para el PPS y sus compuestos PPS/%CNF moldeadas por compresión

De acuerdo con los resultados obtenidos en el diagrama esfuerzo-deformación (Figura 71) sobre el comportamiento mecánico para las diferentes composiciones de material

RESULTADOS Y DISCUSIONES

del sistema PPS/CNF, se observa un incremento en el módulo y en la resistencia a la tracción, sin embargo, la ductilidad se ve afectada de manera significativa viéndose reducida en la medida que se incrementa el contenido de nanofibras. El análisis microscopio demuestra la presencia de pequeños aglomerados que se han formado durante el proceso de fabricación que actúan como concentradores de tensiones dando origen a la presencia de grietas que permitan adelantar la fractura del material y en consecuencia disminuyendo la ductilidad con respecto al polímero sin refuerzo.

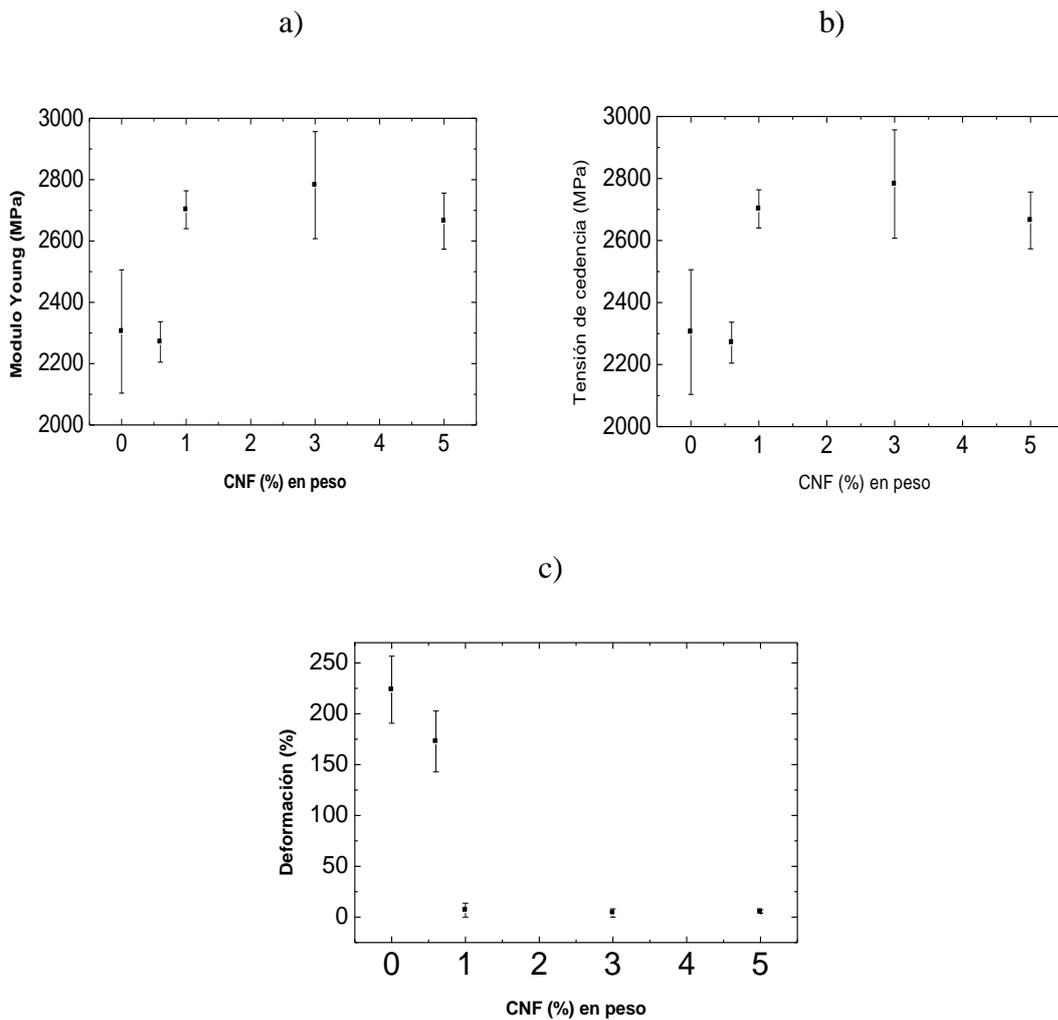


Figura 72. Propiedades mecánicas de los compuestos PPS/%CNF a) Módulo de Young b) Tensión de Cedencia c) Deformación a rotura

El comportamiento del módulo Young, se ve reflejado positivamente con la adición de nanofibras de carbono hasta un máximo del 3% en peso, representado en un incremento

RESULTADOS Y DISCUSIONES

porcentual del 25,3% tomando como referencia al PPS puro. De otro lado, La tensión de fluencia mantiene un incremento proporcional al contenido de nanofibras de carbono para porcentajes hasta de un 3%, que corresponde a un incremento del 21.5% con respecto al PPS sin refuerzo. Sin embargo la ductilidad presenta una caída drástica para contenidos superiores al 1% de CNF que puede ser atribuido a la presencia de aglomerados de las CNF dentro de la matriz. El grado de dispersión de las nanofibras en la matriz lo podremos determinar posteriormente mediante técnicas microscópicas de AFM y TEM.

Las propiedades mecánicas del PPS y sus compuestos de PPS/CNF se resumen en la tabla 20.

PPS/CNF (% en peso)	E (GPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
PPS/0	2.2 ± 0.2	50.2 ± 2.0	3.0 ± 0.2	39.4 ± 4.0	233.7 ± 33.0
PPS/0.3	2.2 ± 0.1	51.1 ± 1.0	3.2 ± 0.2	38.9 ± 1.3	212.7 ± 12.6
PPS/0.6	2.3 ± 0.1	53.9 ± 1.1	3.6 ± 0.2	40.8 ± 4.9	172.8 ± 90.0
PPS/1	2.7 ± 0.1	58.6 ± 3.4	3.3 ± 0.3	38.5 ± 2.0	6.9 ± 1.3
PPS/3	2.8 ± 0.2	61.0 ± 1.5	3.0 ± 0.2	47.6 ± 2.4	4.1 ± 1.8
PPS/5	2.7 ± 0.1	52.1 ± 2.2	2.5 ± 0.1	41.6 ± 3.7	5.5 ± 1.7

E: módulo de Young; **σ_y** : Esfuerzo de fluencia; **ϵ_y** : Elongación a fluencia; **σ_b** : Esfuerzo de rotura; **ϵ_b** : Deformación a rotura

Tabla 20 Propiedades mecánicas del PPS y sus compuestos de PPS/ CNF obtenidos por amasado y fundido

Aunque el grado de dispersión de las CNF en la matriz polimérica y la adhesión de las nanofibras juegan un papel importante, la transición dúctil-frágil para los compuestos de PPS/CNF puede ser explicada desde otra perspectiva en términos del confinamiento de las cadenas de PPS. De hecho, la transición dúctil-frágil se produce para composiciones de CNF del 1% en peso, siendo la fracción en la cual se suprime el segundo pico de la Tg en los termogramas de DMA. Por lo tanto, se propone que las nanofibras de carbono y las lamelas cristalinas actúan en la supresión de las

restricciones adicionales topológicas lo cual se atribuye a la transición de la fase amorfa rígida obstaculizando los mecanismos de deformación necesarios para un comportamiento dúctil.

4.2.4 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM).

Las imágenes de microscopía de fuerzas atómicas se han tomado a temperatura ambiente usando un microscopio de fuerzas atómicas Nanoscope IIIa Multimode de la casa comercial Veeco Instruments, en modo oscilatorio o “Tapping”. Las puntas utilizadas para el escaneo de las muestras son de fósforo dopado con silicio (modelo RTESPA, Veeco Instruments), tienen una frecuencia de oscilación de 300 kHz y su constante de fuerza característica es de 40 N/m. Su pequeño radio ($R < 10$ nm) permite obtener una elevada resolución de imagen.

Las muestras para el análisis de AFM fueron de filmes obtenidos del proceso de mezclado, se tomó como referencia la composición para un 1 % de CNF.

Las micrográficas de AFM comprendidas entre la figura 73 y 75 representan la morfología del compuesto de PPS /1%CNF a 20 μm y 5 μm en modo altura, demuestran el grado de dispersión de las CNF en la matriz de PPS en donde se diferencian claramente dos fases. Según la referencia [180] sugieren que la fase con tonalidad más clara corresponde al material relativamente más duro, que en este caso, pertenece a las nanofibras de carbono, mientras que, la fase más oscura indica el material más blando correspondiente a la matriz de PPS. Las imágenes en fase (Figura 73) a 5 μm , indican un buen grado de dispersión de las nanofibras de carbono dentro de la matriz de PPS, sin embargo, se observan pequeñas aglomeraciones de CNF que pueden ser el motivo de la pérdida de ductilidad en los ensayos de tracción para contenidos superiores al 1%. En las imágenes en fase muestran el grado de orientación de las nanopartículas en donde no se observa una orientación preferente de las fibras, es decir, la dirección de las nanofibras dentro de la matriz de PPS se encuentran al azar.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

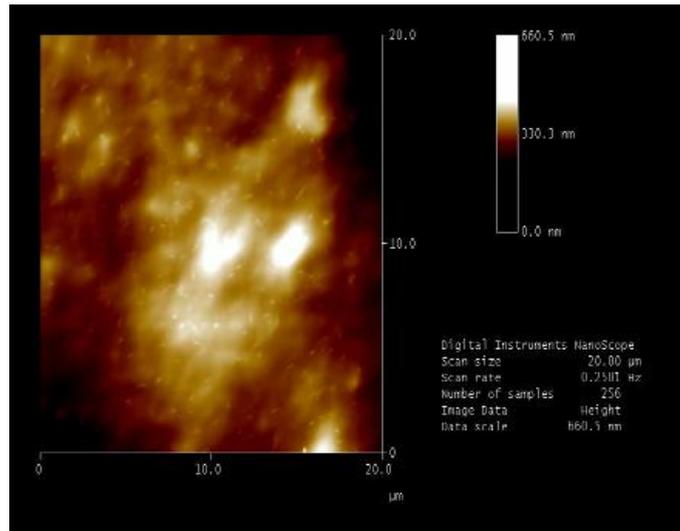


Figura 73 Imágenes de AFM para compuestos de PPS/1%CNF en modo altura a 20 μm

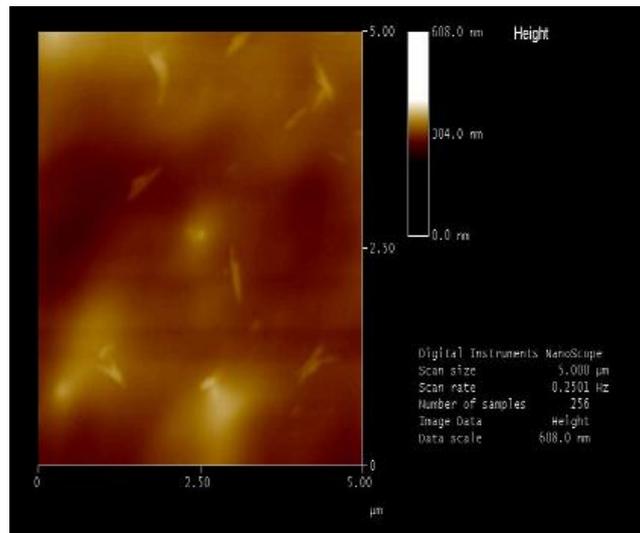


Figura 74 Imágenes de AFM, para el compuesto PPS/1%CNF en modo altura a 5 μm

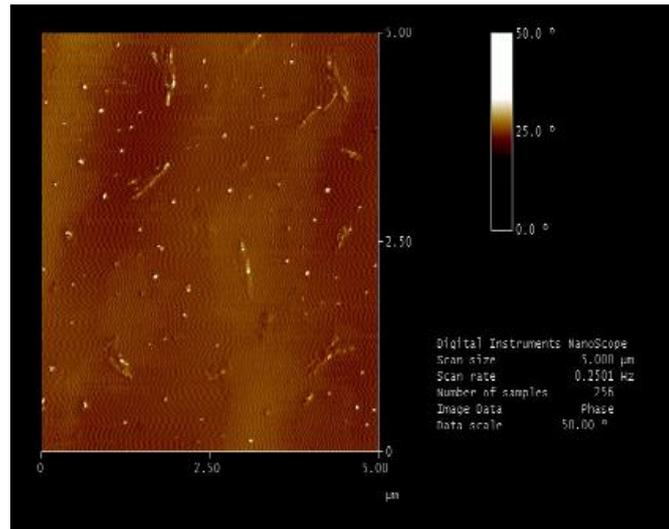


Figura 75 Imágenes de AFM, para el compuesto PPS/1%CNF en modo fase a 5 μm

4.2.5 Análisis comparativo de las propiedades mecánicas y térmicas de compuestos obtenidos a través de los procesos de amasado-moldeado por compresión (A-MC) y extruido- moldeado por inyección (E-MI)

Las nanofibras de carbono (CNF) se mezclaron con polisulfuro de fenileno (PPS) por medio de extrusión y seguidamente se conformaron mediante moldeado por inyección. Los resultados obtenidos para las propiedades térmicas y mecánicas por este método en relación a las propiedades térmicas y mecánicas del PPS y sus formulaciones con CNF, fueron comparados con los resultados obtenidos del procedimiento amasado y moldeado por compresión, con la finalidad de comprender la influencia de los parámetros del procesado en la dispersión de las nanofibras de carbono, y por tanto, determinar cuál de los sistemas representa una mayor efectividad en la micro/nano-estructura resultante y en consecuencia en las propiedades finales del compuesto.

Las condiciones para la preparación de probetas por medio del sistema E-MI se mencionaron en el apartado 2.2.2 sin embargo hubo algunas modificaciones en relación al tamaño utilizado para realizar la mezcla en la extrusora.

Dada la gran diferencia entre las densidades de la granza y las nanofibras de carbono, se observaba que cuando se alimentaba la mezcla en la tolva de la extrusora, la tendencia de los materiales era a separarse, la granza por tener mayor densidad tiende a descender más rápido por la tolva quedando remanentes de nanofibras en la parte de arriba, dificultando la homogenización de la mezcla antes de entrar al husillo. Para disminuir este efecto introducimos dos cambios en la preparación de la mezcla el primero reducir el tamaño de la granza por medio de una trituradora hasta tamaños menores de 1 micra y segundo preparáramos por separado en varios vasos precipitados la mezcla de granza triturada con la fibras para una misma composición, siempre teniendo en cuenta que cada vaso contiene el mismo porcentaje de fibra.

Los compuestos de PPS reforzado con nanofibras de carbono se prepararon por medio de la técnica de extruido-moldeado por inyección (E-MI). Se elaboraron compuestos de PPS reforzado con fibras de carbono nanométricas en diferentes proporciones (0,6; 1; 2.5 y 5% en peso). Las muestras se enfriaron en el molde de la inyectora utilizando agua como medio de refrigeración.

Los compuestos preparados por amasado y moldeado por compresión (A-MC), se cargaron en cantidades de nanofibras de (0,6 1, 3, 5 %) en el polisulfuro de fenileno PPS. Las condiciones del proceso se mencionaron en el apartado 2.2.1 se utilizó agua como medio de enfriamiento desde el fundido para los compuestos.

4.2.5.1 Relación entre las propiedades térmicas por (DSC)

Los resultados obtenidos con las propiedades termo-dinámicas para el sistema amasado moldeado por compresión se presentan en la tabla 18 del apartado 4.2.1. Para el sistema (E-MI) los valores arrojados por el DSC se resumen en la tabla 21.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Compuesto	T_g (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	χ_c (%)	χ_{cc} (%)
PPS puro	93	28,4	17,62	10,78	23,03
PPS-0,6%CNF	92	29,73	15,32	18,38	20,02
PPS-1%CNF	93	31,37	10,30	27,54	13,46
PPS-2.5%CNF	93	31,95	7,30	34,06	9,55
PPS-5%CNF	92.7	32,90	5,19	36,22	6,79

T_g (°C) temperatura de transición vítrea, ΔH_m (J/g) entalpía de fusión ΔH_c (J/g) entalpía de cristalización χ_c (%) fracción cristalización χ_{cc} (%) fracción de cristalización en frío

Tabla 21. Propiedades térmicas y fracción cristalina de los barridos de DSC para PPS/%CNF moldeados por inyección

Según los valores obtenidos por medio de las técnicas (A-MC) y (E-MI) con relación a los parámetros térmicos obtenidos en el DSC, podemos comentar, inicialmente, lo referente a la temperatura de transición vítrea. Para las probetas obtenidas por medio A-MC la temperatura de transición vítrea aumenta ligeramente su valor con variaciones de nanofibras de carbono distribuidas uniformemente en la matriz. Mientras tanto, las mediciones de T_g para los compuestos obtenidos por el método E-MI, no siguen ninguna relación aparente.

Si continuamos con la fracción cristalina en frío, los valores numéricos nos indican una evolución hacia menos fracción cristalina obtenida durante el barrido de calentamiento, es decir de la entalpía de cristalización en frío, en la proporción en que incrementamos el contenido de nanofibras, este efecto coincide para las muestras por los dos métodos de procesado, siendo más acusado para el sistema A-MC. Para analizar este suceso en la cristalización en frío (figura76) de los sistemas utilizados, debemos aclarar en primera medida las condiciones del proceso en la preparación de las probetas por cada técnica y correlacionarlos con los resultados obtenidos por el DSC. En primera instancia, el medio de enfriamiento utilizado en los dos métodos fue el agua, por tanto,

RESULTADOS Y DISCUSIONES

la velocidad de enfriamiento desde el fundido es la misma en cada sistema. Sin embargo, un aspecto importante a tener en cuenta, es la velocidad de enfriamiento con relación al espesor de la muestra, puesto que, el espesor en las muestras obtenidas por A-MC era de 1 mm, mientras que, para las muestras fabricadas por E-MI el espesor es mayor de 2 mm. Este hecho, nos con lleva a concluir que velocidad de cristalización de las probetas obtenidas por sistemas A-MC es más rápida y por tanto, los resultados de la cristalización en frío son mayores para el PPS y sus compuestos que para las probetas obtenidas por E-MI.

Otro aspecto importante, es la influencia del contenido de nanofibras en la velocidad de cristalización, y con ello, del grado de dispersión de las fibras en la matriz. Aquí debemos tener en cuenta dos aspectos fundamentales, el primero está relacionado con el tamaño del refuerzo y el segundo con la dispersión en la matriz. Si nos referimos a la dispersión de las nanofibras en una matriz, obligadamente tenemos que involucrar el método utilizado para realizar la mezcla. En nuestro caso, se utilizó una amasadora, esta técnica, consiste en hacer girar dos tornillos conectados a varias resistencias que permiten el calentamiento de los tornillos, a una cierta frecuencia dependiendo de las condiciones para cada material.

Para el segundo método, se utilizó una extrusora que con tiene un tornillo sin fin, este tornillos está sujeto a varias zonas de calentamiento o resistencias y también a una velocidad de giro o frecuencia. Si correlacionamos los resultados con las técnicas utilizadas para realizar las mezclas, observamos un descenso progresivo de los valores de la cristalización frío a medida que incrementamos el contenido de nanofibras en los dos sistemas, sin embargo, en la técnica (E-MI) se observa una tendencia más uniforme de los datos.

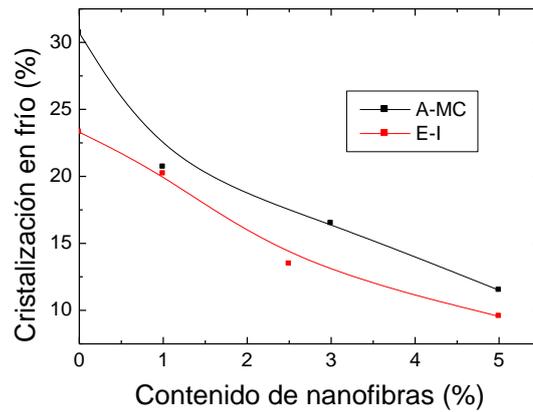


Figura 76 Análisis comparativo del proceso de mezclado entre amasado-moldeado por compresión (A-MC) y extruido e inyectado (E-I) en función de los contenidos de nanofibras de carbono CNF

Con relación a la fracción cristalina Figura 77. Se observa un mejor comportamiento en el sistema (E-MI). El valor de la fracción cristalina se incrementa hasta un 70% para contenidos del 5% CNF con respecto al PPS puro, mientras que, para el sistema (A-MC) su valor se ve incrementado hasta un 50%. Estos incrementos los relacionamos con el grado de dispersión, es decir, que cuanto mayor sea la dispersión de las fibras en la matriz contribuyen a mejorar el ordenamiento de la fase cristalina. Según esto, deducimos que los resultados que favorecen a incrementar la fracción cristalina son obtenidos por la técnica de (E-MI)

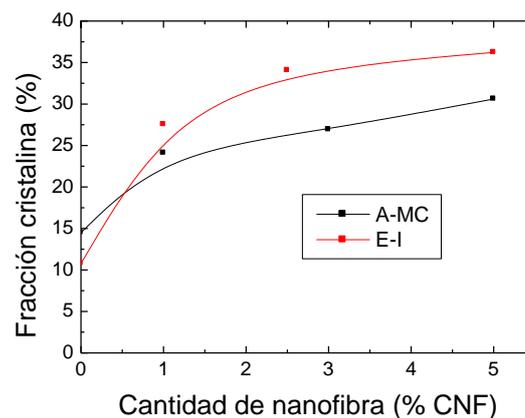


Figura 77. Análisis comparativo de la fracción cristalina entre el proceso de *amasado-moldeado por compresión* (A-MC) y *extrusión-moldeado por inyección* (E-MI) en función del contenidos de nanofibras de carbono CNF

4.2.5.2 Análisis de las propiedades mecánicas

A partir de los parámetros determinados mediante el ensayo de tracción (Figura 78) para los compuestos de PPS/CNF obtenidos por las técnicas de (A-MC) y (E-MI) podemos señalar, en primer lugar, incrementos ascendentes de la resistencia mecánica determinada mediante los valores de la tensión a cedencia con el aumento de la fracción de nanofibras presente en los materiales compuestos. Si se analizan comparativamente los valores a través de las técnicas utilizadas observamos que el método (E-MI) produce mejores resultados con dosificaciones de nanofibras de carbono inferiores al sistema (A-MC). Para E-MI se observa un aumento progresivo del módulo de Young hasta para valores del 3% y luego decrece, mientras que para el método (E-MI) el aumento proporcional se produce hasta contenidos de carga del 5%. Por último la deformación a la rotura se reduce drásticamente para contenidos del 1% CNF en el sistema (A-MC), mientras para el sistema (E-MI) esta caída decrece escalonadamente con el incremento de las nanofibras de carbono.

Según la interpretación de los valores obtenidos en tracción correspondiente a la optimización del proceso queda claro que, cualquiera que sea la técnica utilizada para la fabricación, los nanocomposites de PPS/%CNF constituyen una nueva alternativa como materiales compuestos con mejores propiedades mecánicas. Ahora, si comparamos los resultados de las dos técnicas por separado, podemos señalar que, los compuestos obtenidos por el método (E-MI) reportan las mejores condiciones para incrementar el rendimiento mecánico, comparado con los valores conseguidos por el sistema (A-MC). La posible causa puede encaminarse en el sentido de las modificaciones de premezclado en seco realizadas antes de introducir el material en la extrusora, permitiendo un mejor grado de dispersión, reflejándose en mejores propiedades. Estas conclusiones se refuerzan posteriormente por medio de las observaciones realizadas a través de técnicas de inspección morfológica como el TEM.

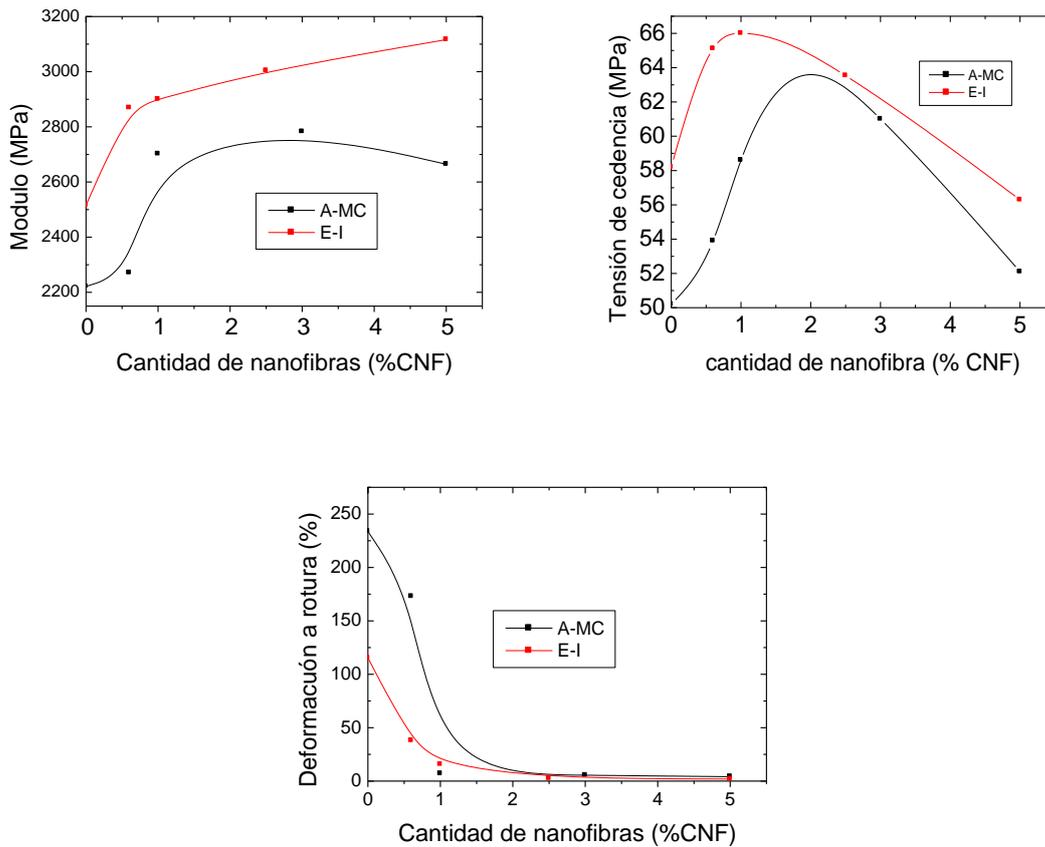


Figura 78 Propiedades mecánicas de los compuestos PPS/CNF en la fabricación de probetas obtenidas por *amasado y moldeado por compresión* (A-MC) y *extruido e inyectado* (E-MI) en función de la cantidad de nanofibras

4.2.5.3 Análisis de la dispersión de nanofibras de carbono

Por medio de las siguientes imágenes (Figura 79), obtenidas por microscopía electrónica de transmisión TEM, nos podemos hacer una idea clara de la dispersión de las fibras en la matriz e interpretarlas y así analizar los resultados obtenidos en los ensayos de tracción a la luz de la estructura revelada por el TEM.

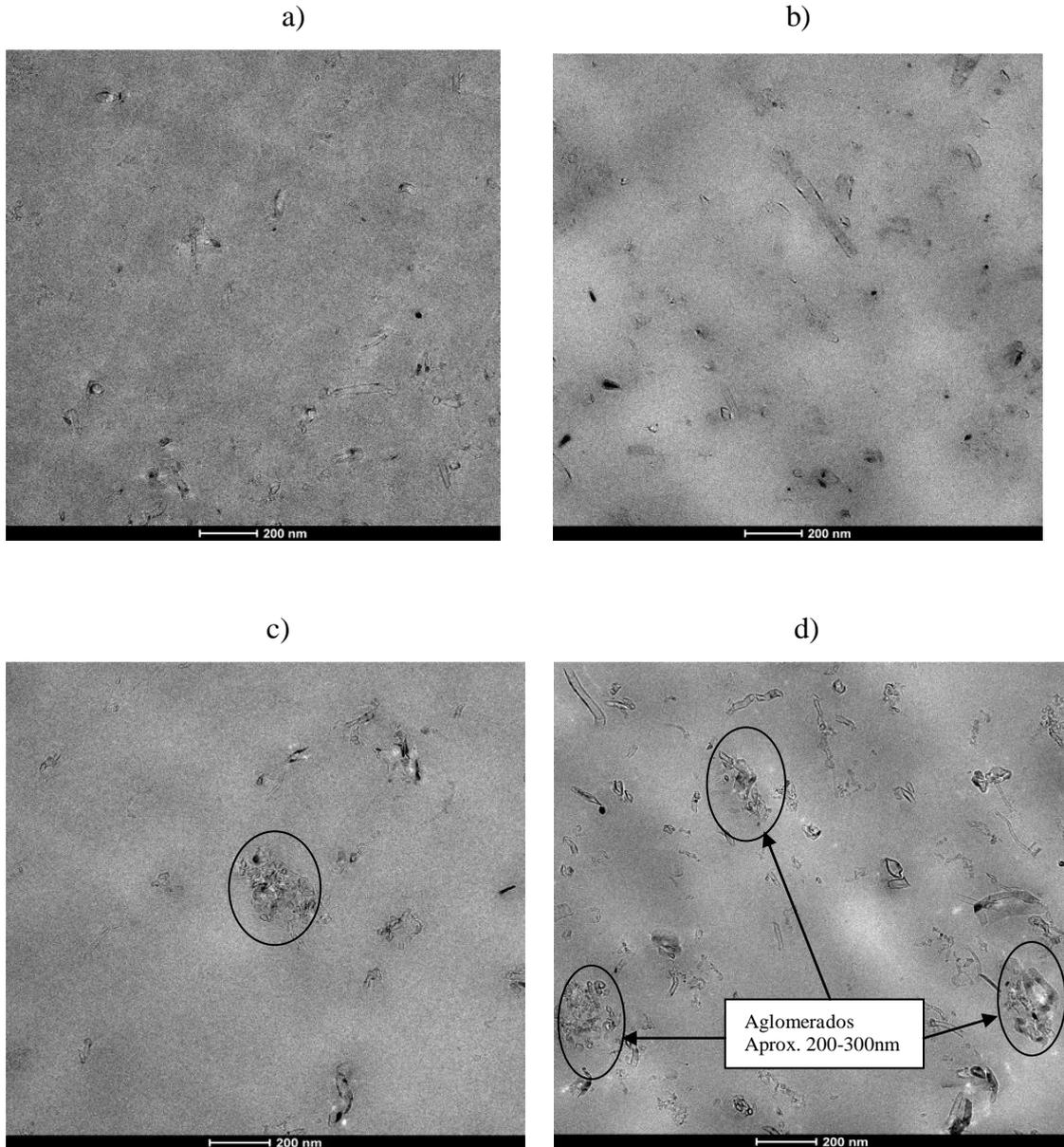


Figura 79 Ilustración del grado de dispersión de nanofibras de carbono en una matriz de polisulfuro de fenileno, obtenidas por *extruido e inyectado*.y *amasado-moldeado por compresión* a) y b) PPS/1%CNF y PPS/5%CNF (E-MI) c) y d) PPS/1%CNF y PPS/5%CNF (A-MC)

Para las imágenes del sistema extruido e inyectado (Figura 79 a y b) se observa una mejor dispersión de las fibras en la matriz. Mientras que, el tamaño de los aglomerados entre 200 y 300 nm, vistos en la muestra obtenidas por el sistema amasado moldeado por compresión son de mayor tamaño. Los tamaños de los aglomerados encerrados entre círculos se representan en la Figura 79 (c y d), lo que explicaría la mejora en las propiedades mecánicas de los compuestos obtenidos por (E-MÍ).

La presencia de los aglomerados en el sistema (A-MC) es la principal causa para la pérdida de la ductilidad en los compuestos con porciones de nanofibras de carbono superiores al 1% de carga como los demuestran los resultados.

4.2.6 Conclusiones

En el estudio cinético se ha demostrado el poder nucleante que ejercen las nanofibras de carbono sobre la cinética de cristalización del PPS analizada en el contexto de la teoría de Avrami.

Los resultados del análisis dinámico-mecánico de los compuestos de PPS/CNF revelan un incremento leve en el módulo de almacenamiento para los sistemas reforzados, mientras que, el efecto de las CNF en la tangente δ produce un desplazamiento del pico de disipación ($\tan \delta$) asociado a la T_g hacia temperaturas mayores para los compuestos con CNF, debido a la restricción molecular producido por las CNF a las cadenas poliméricas. De otro lado se observa la presencia de un segundo pico varios grados por encima de la T_g , en torno a 125°C, atribuido a la existencia de una fracción de fase amorfa rígida (RAF).

De los valores del comportamiento mecánico se constata un incremento positivo de los valores del módulo y la tensión de cedencia con la presencia de nanofibras de carbono, sin embargo, se observa un descenso en la ductilidad del PPS que puede ser atribuido a la que contribuye la presencia de pequeños aglomerados.

Se ha demostrado que cualquiera que sea la técnica utilizada para la preparación nanocompuestos en fundido y en especial los método de (A-MC) y (E-MI), constituyen una nueva alternativa para la producción de nanocompuestos con mejores propiedades mecánicas a bajo coste. Sin embargo, cabe destacar que los nanocompuestos obtenidos por el método (E-MI) reportan mejores propiedades mecánicas comparadas con las obtenidas en el sistema (A-MC), y son explicadas en el contexto de la diferente eficiencia en la dispersión del refuerzo en uno y otro caso, revelado en las imágenes de TEM.

4.3 ANALISIS ESTRUCTURAL y COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ POLIETER SULFONA (PES) EN FUNCIÓN DEL TIPO DE REFUERZO: NANOTUBOS DE CARBONO (CNT) vs. NANOFIBRAS DE CARBONO (CNF)

Investigaciones realizadas durante la década de los 70, 80 y 90 con relación a la efectividad de las fibras de carbono de tamaño macro-micrométrico como material de refuerzo en matrices termoplásticas, han demostrado incrementar sustancialmente las propiedades mecánicas, térmicas y tribológicas de los compuestos.

Ya entrando en los 90 y hasta el día de hoy, toda la comunidad científica ha puesto toda su atención en una nueva serie de materiales a escala nanométrica, revolucionando la ciencia de los materiales y proponiendo una nueva clase compuestos denominados nanocompuestos. Los nanocomposites, como los vimos en el apartado introductorio, son materiales que comprenden dos constituyentes, una de las fases constituyentes es de tamaño nanométrico y se encuentra dispersa dentro de una fase matriz. Dentro de esta gama de materiales de tamaño nanométrico encontramos las nanofibras de carbono y los nanotubos de carbono, aunque como se mencionó anteriormente en la revisión bibliográfica no existe una definición clara de lo que son las nanofibras de carbono CNF, por lo que la terminología empleada en la literatura científica es a menudo confusa. La tendencia es a considerar las nanofibras de carbono como materiales intermedios entre las fibras micrométricas tradicionales empleadas en los composites de fibra corta y los nanotubos de carbono (Figura 80).

La calidad de las nanofibras de carbono como refuerzo en materiales compuestos, y la capacidad de impartir propiedades mecánicas eléctricas y térmicas en materiales poliméricos es presumiblemente inferior a la de los nanotubos de carbono, sin embargo, la capacidad de producir nanofibras de carbono en mayor escala es del orden de varias magnitudes que la producción de nanotubos de carbono, por tanto, la fabricación de nanofibras de carbono en grandes cantidades es una propuesta atractiva a nivel industrial a la hora de fabricar materiales compuestos por la disponibilidad y el precio de las CNF comparado con los nanotubos de carbono.

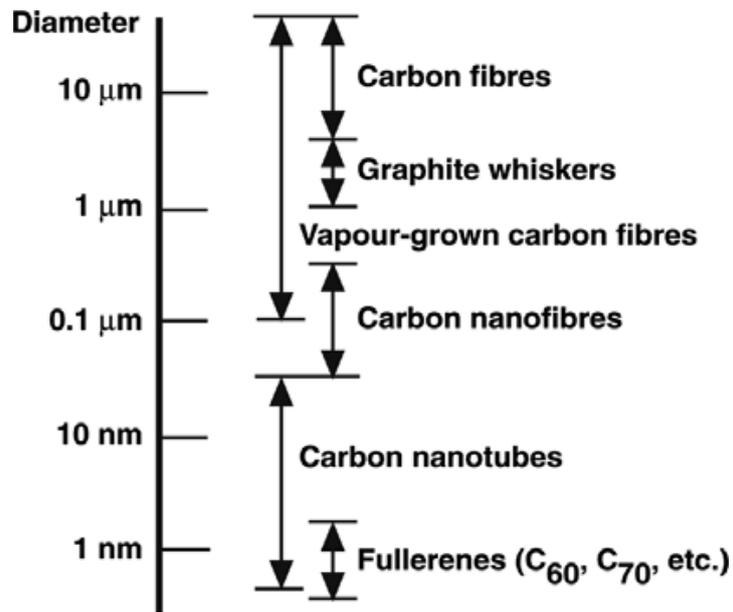


Figura 80 Clasificación según el tamaño de las fibras de carbono

La poliéter sulfona ha demostrado ser un material de propiedades excelentes que sobresale entre los polímeros técnicos o de ingeniería por su estabilidad a elevadas temperaturas y sus excelentes propiedades mecánicas comparables a las del PEEK [181]. Entre sus principales aplicaciones podemos destacar, su utilidad en componentes eléctricos, equipos médicos, adhesivos estructurales y como matrices para la fabricación de materiales compuestos [182,183].

El presente capítulo está orientado a describir cómo influyen el tamaño y la proporción de la carga en las propiedades mecánicas y térmicas de los diferentes tipos de nanorefuerzos carbonosos existentes en las propiedades de los composites de matriz PES. Hemos elegido como materiales de refuerzo los nanotubos de carbono (CNT) y las nanofibras de carbono (CNF). La elección de mezclar diferentes proporciones de nanotubos y nanofibras de carbono en una matriz de poliéter sulfona representa una propuesta novedosa en el campo de la ciencia y la tecnología debido a la no existencia de trabajos previos sobre el comportamiento mecánico y análisis térmico de sistemas de material compuesto del tipo PES/CNT y PES/CNF.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Realmente es poco lo que podemos extraer de la literatura con respecto al estudio sistemas de PES reforzados con partículas nanométricas, entre ellos podemos mencionar algunos estudios de sistemas nanocompuestos como PES/TiO₂ [184] y PES/Sílice [185].

A continuación ilustraremos los métodos de caracterización empleados y la finalidad de obtener mezclas de PES/CNT y PES/CNF, determinando las principales variables que influyen para determinada técnica.

Haciendo uso de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) se estudiaron las diferentes modificaciones de las transiciones térmicas de la matriz polimérica, al incorporarles refuerzos nanométricos de diferente tamaño.

Un segundo tipo de análisis realizado fue el de la termogravimetría (TGA), cuyo propósito es analizar el comportamiento termo-degradativo de la poliéter sulfona en ausencia y en presencia del nanorefuerzo.

La caracterización visco-elástica de los nuevos materiales se llevó a cabo en un analizador dinámico-mecánico (DMA) para el PES y sus compuestos PES/CNF y PES/CNT, determinándose los valores del módulo de almacenamiento (E'), y la tangente de pérdidas por disipación viscosa ($\tan \delta$).

En relación al comportamiento mecánico se realizaron ensayos de tracción, analizándose los puntos críticos del diagrama esfuerzo-deformación para cada composición de material compuesto. Por otro lado, se han realizado ensayos de impacto tipo Charpy para probetas entalladas, determinándose en primera instancia el valor de la energía de fractura por impacto, y en segunda, instancia, mediante el método de Platti y Williams, el parámetro de la mecánica de la fractura G_c .

Debido al tamaño nanométrico de las fibras se prepararon muestras para ser analizadas en el microscopio electrónico de transmisión (TEM) con objeto de obtener información

detallada del nivel de estructuración dependiente del grado de dispersión de las fibras en la matriz y, así, establecer las correlaciones pertinentes con las propiedades mecánicas.

4.3.1 Preparación de los compuestos.

Inicialmente se tomó como punto de partida un peso total de 700 gramos, a partir de ese peso se prepararon las mezclas con cantidades de refuerzo que comprendían entre 1 y 5% en peso de CNT mientras para las CNF se llegó hasta un 10% en peso de fibra. La granza de poliéster sulfona es sometida a un tratamiento durante 4 horas entre 130 y 150 °C en una estufa de vacío antes de cualquier proceso que involucre temperatura, las condiciones del proceso de secado son seguidas según las recomendaciones del fabricante. Posteriormente antes de mezclar la fibra con el polímero, la granza es molida en un triturador con la finalidad de disminuir su tamaño hasta 0,5 mm, el propósito de reducir el tamaño de la granza está en obtener una mayor área de contacto con las fibras nanométricas, disminuyendo el efecto producido por la diferencia de densidades entre los dos materiales siendo esta la principal causa de la separación de los dos materiales en la tolva de la extrusora permitiendo que los materiales más densos, en este caso la granza descendan más rápido y las nanofibras ó nanotubos de carbono permanezcan en la parte superior por tener menor densidad.

Cada mezcla se realizó en una extrusora Brabender Plasticorder PL 2000, controlando la velocidad de giro del tornillo, junto con un perfil de temperaturas de acuerdo a las recomendaciones del fabricante, al final el producto obtenido de la extrusora es pasado por un molino para obtener la granulometría deseada para ser alimentado en una inyectora Battenfeld modelo PL denominación de tipo 35/75 UNILOG B2. Ya en el proceso de obtención de probetas por inyección se retiraban los materiales para ser ensayados por los diferentes equipos de caracterización mecánica y térmica.

Para hacernos una idea más clara del proceso de mezclado y fabricación de probetas de PES y los compuestos de PES/CNF y PES/CNT se realizó un esquema a manera de diagrama de flujo, para representar cada una de las etapas que se llevaron a cabo en la preparación de los compuestos (Figura 81).

RESULTADOS Y DISCUSIONES

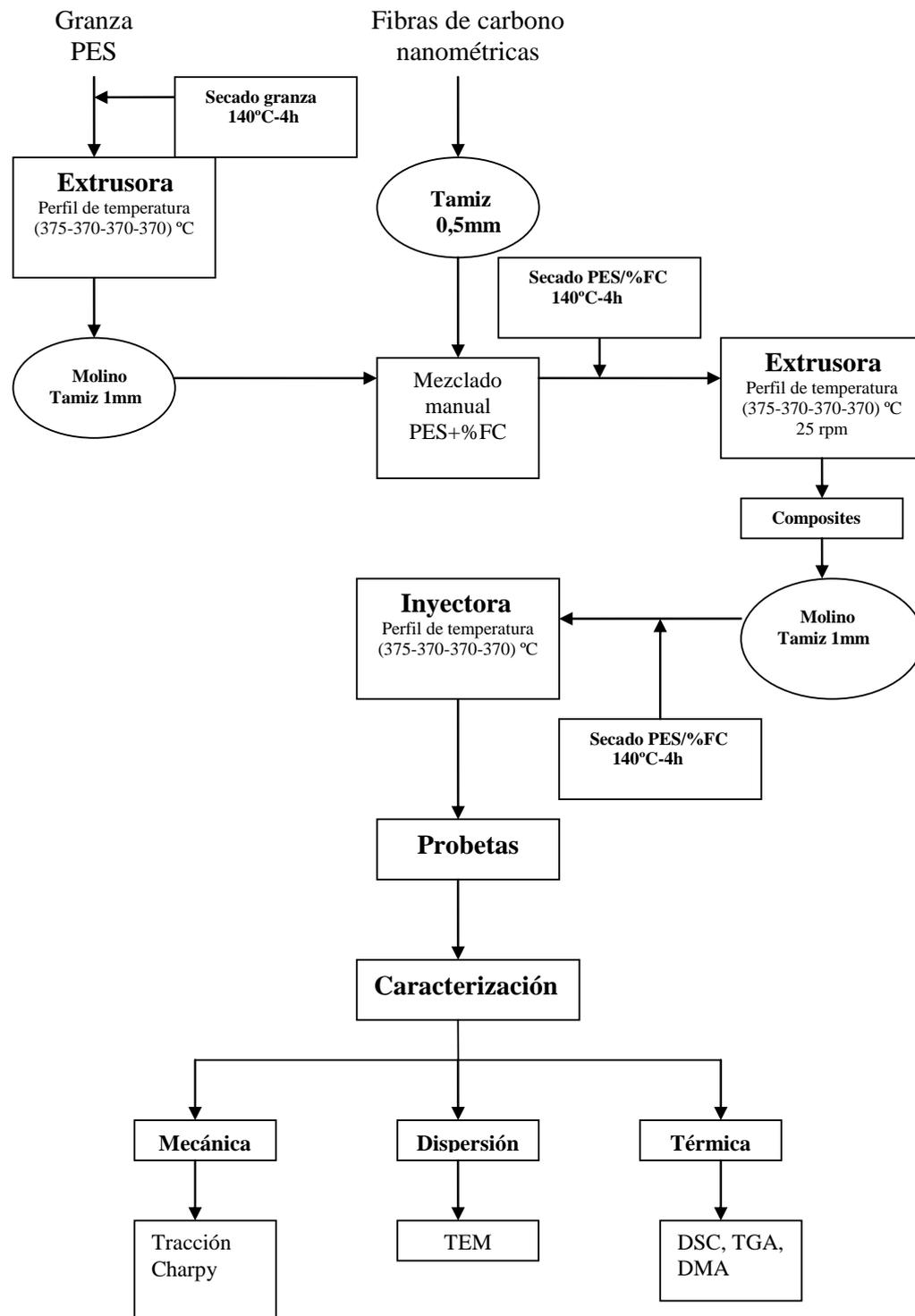


Figura 81 Esquema general utilizado para la preparación de compuestos de matriz de poliéter sulfona con varios grados de nanofibras y nanotubos de carbono

4.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

A través de la calorimetría diferencial de barrido, analizamos el comportamiento de la temperatura de transición vítrea de la poliéter sulfona (PES) y sus compuestos con varios porcentajes de CNF y CNT. El flujo de calor fue registrado por medio de un calorímetro (DSC 2920 TA Instruments). Las condiciones de los barridos se tomaron de acuerdo a las propiedades termodinámicas del polímero. Se realizaron rampas de calentamiento entre 0 °C y 300 °C a una velocidad de 10°C/min, en cápsulas de aluminio que contenían la muestra de aproximadamente entre 5 y 10 mg en peso. Para el estudio de la T_g se tomó como referencia el segundo barrido.

En la Figura 82 se recogen los termogramas para el PES puro y los compuestos de PES/CNF, de acuerdo con los esquemas representados en la gráfica para el PES puro, se observa un comportamiento propio de un material 100% amorfo, tan solo se observa un incremento en el flujo de calor entre un intervalo de temperatura 225°C y 230°C. Este aporte de calor adicional en este intervalo de temperatura se denomina capacidad calorífica ΔC_p , indicando la transición vítrea T_g de la poliéter sulfona. Los valores obtenidos para la medición de la temperatura de transición vítrea se consiguen a través del software de TA Instruments que viene diseñado para la medición de las transiciones térmicas para un determinado material.

En primer lugar la temperatura de transición vítrea para el PES puro se observa aproximadamente en torno de los 228°C. En cuanto a los compuestos de PES/CNF se contempla un aumento progresivo de la T_g hasta valores de fibra de un 5%, con un $\Delta T = 6^\circ\text{C}$ con respecto al PES sin fibra. Mientras para los compuestos de PES/10%CNF el valor de la T_g se mantiene en un valor aproximado al de la resina sin refuerzo, en donde no representa ninguna variación significativa de la T_g . Una primera valoración con respecto a estos resultados, apuntan al impedimento provocado por las nanofibras de carbono (CNF) a la movilidad de los segmentos de cadena en la T_g de la poliéter sulfona. En cuanto al descenso de la T_g para contenidos de fibra del 10%, podemos relacionarlo con el grado de dispersión, al parecer el gran volumen que representa este porcentaje no permite un nivel de dispersión óptimo y por tanto se presentan zonas de

RESULTADOS Y DISCUSIONES

alta concentración de fibras y otras zonas de menor concentración dentro del material. Este tipo de morfología no garantiza realmente una representación morfológica de la estructura del compuesto, que en algunas ocasiones se puede dar una interpretación de los resultados que no corresponde con el material estudiado.

Posteriormente para reforzar los planteamientos expuestos con respecto al comportamiento de la T_g de compuestos de PES/CNF, se estudiará el grado de dispersión de las fibras mediante microscopía electrónica de transmisión.

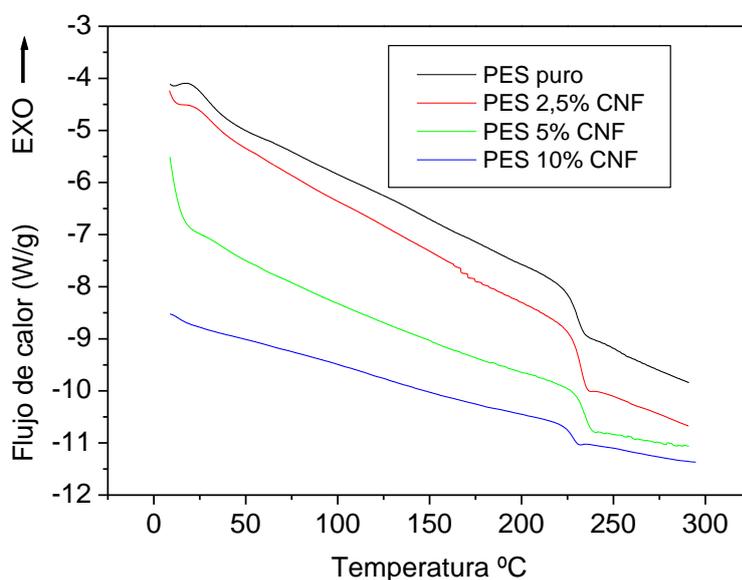


Figura 82 Barridos de temperaturas en el DSC a 10 °C/min para el PES puro y compuestos con CNF

De la Figura 83 podemos extraer los valores correspondientes a la transición vítrea de los compuestos de PES/CNT, prácticamente los valores siguen la misma inclinación que los compuestos PES/CNF con respecto a la transición vítrea. En este caso se observa un incremento del valor de la T_g en 6°C estabilizándose este valor en todas las proporciones con nanotubos de carbono. Para este sistema no se realizaron compuestos con cantidades superiores al 5%.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

De la literatura, es poco lo que podemos encontrar sobre los efectos de nanorefuerzos de carbono sobre la temperatura de transición vítrea (T_g) de la poliéter sulfona (PES) a través de calorimetría diferencial de barrido. Sin embargo, varios trabajos sobre matrices amorfas como el poliestireno han sido comentados en relación a las modificaciones de la T_g para compuestos reforzados con nanofibras y nanotubos de carbono [186-188].

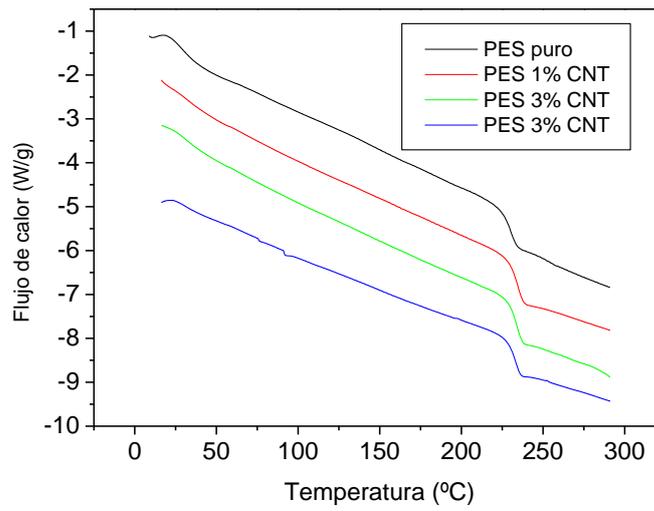


Figura 83 Barridos de temperaturas en el DSC a 10 °C/min para el PES puro y compuestos con CNT

En la tabla 22 resumimos los datos numéricos de la temperatura de transición vítrea para los dos sistemas. La evaluación de los resultados a primera vista nos da perspectiva de la influencia que conlleva incorporar fibras de tamaño nanométrico dentro de una matriz totalmente amorfa. Por tanto para cada sistema por independiente los valores reflejan una tendencia positiva del T_g en la medida que incrementamos la cantidad de fibra.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

PES/CNF		PES/CNT	
% CNF	Tg (°C)	% CNT	Tg (°C)
0	228	0	228
2,5	231	1	234
5	234	3	233
10	228	5	233

Tabla 22. Valores de la Tg obtenidos de los barridos de temperatura de los DSC para los compuestos de PES/CNT, PES/CNF

Si ahora comparamos estos mismos resultados en función del tamaño del refuerzo, teniendo en cuenta que las nanofibras de carbono son de mayor diámetro que los nanotubos de carbono, no se observa ninguna cambio significativo de la Tg, entre un sistema y otro para contenidos de fibra hasta de un 5% (Figura 84).

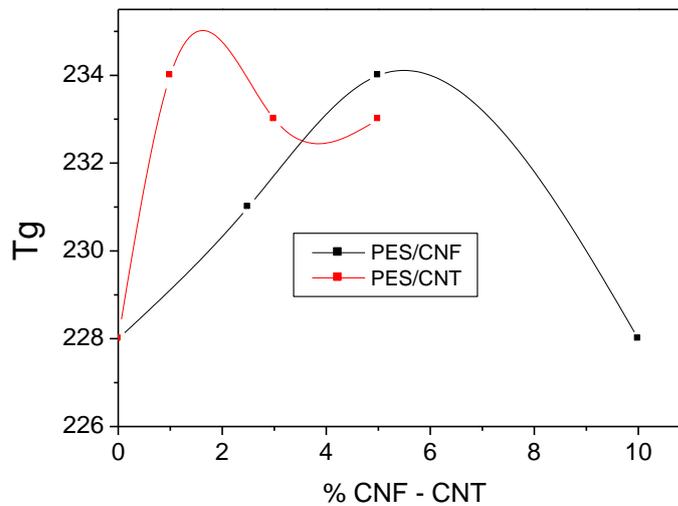


Figura 84 Variación de la Tg con relación al contenido de fibra para los sistemas PES/CNT y PES/CNF

4.3.3 Análisis dinámico-mecánico (DMA)

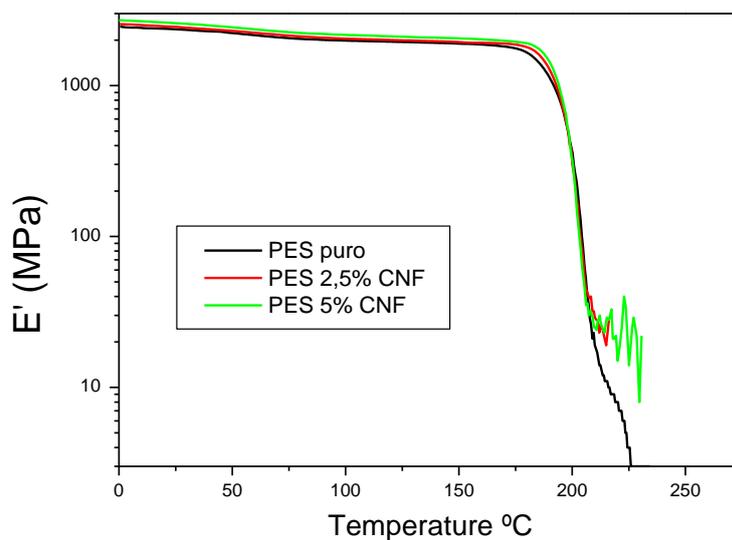
Las propiedades viscoelásticas de los compuestos fueron estudiadas por medio de un analizador Dinámico-Mecánico Mettler-Toledo DMA/SDTA861 a una velocidad de

RESULTADOS Y DISCUSIONES

calentamiento de 3 °C/min y una frecuencia de 1 Hz, empleando un sistema de mordazas en modo tracción. Las muestras fueron sometidas a un barrido de temperatura comprendido entre 0 °C y 250°C, se registró la evolución del módulo de almacenamiento E' y la $\tan \delta$. Las dimensiones de las probetas: 10,5 mm x 4,5 mm x 0,6 mm.

En la Figura 85 se representan los termogramas correspondientes al sistema PES/CNF. En ellos inicialmente señalamos el comportamiento del módulo de almacenamiento E' en función de la temperatura. Para temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea se observa un incremento en el módulo conforme aumenta el contenido de refuerzo en el material. El módulo E' disminuye drásticamente entre 200 °C y 225°C para la PES pura y sus compuestos reforzados de fibra. Esta temperatura corresponde a la temperatura de transición vítrea de la poliéter sulfona y conduce una reducción de las propiedades mecánicas resistentes de la matriz, y en menor medida, de sus compuestos PES/CNF. En el caso de la $\tan \delta$ no se observan cambios significativos entre los sistemas de PES con nanofibras de carbono y la PES pura.

a)



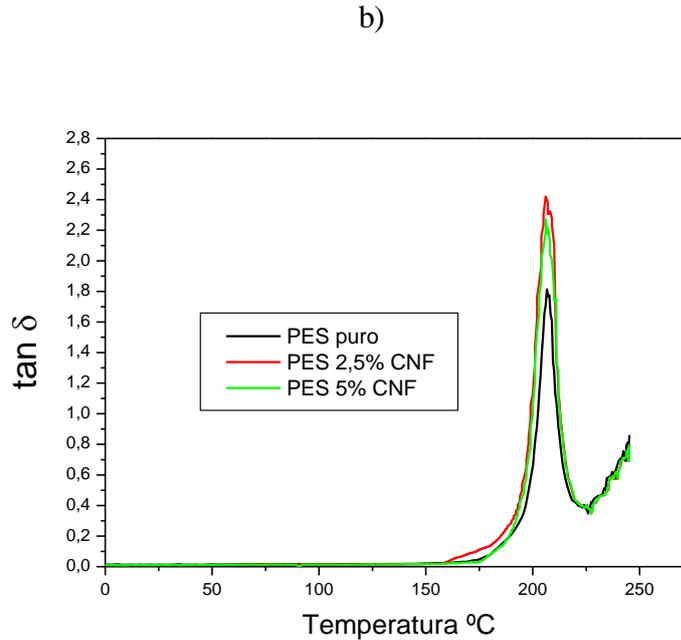


Figura 85 Representación gráfica de las propiedades visco-elásticas en el DMA para el PES y sus compuestos PES/CNF, a) Módulo de almacenamiento b) $\tan \delta$

En la Figura 86 se representa el comportamiento dinámico-mecánico para el PES y sus compuestos reforzados con nanotubos de carbono. Para estos sistemas se observa un incremento escalonado del módulo de almacenamiento con respecto al contenido de nanotubos de carbono por debajo de T_g , este aumento en la rigidez se ve representado en un valor máximo de E' en 3300 MPa a 25°C para la formulación de PES con 5% de CNT, con respecto al PES puro de 2400 MPa. Al igual que para los sistemas con CNF, el módulo cae prácticamente a cero en el rango de temperaturas entre 200°C y 225°C, en otras palabras, la poliéter sulfona ha alcanzado su temperatura de transición vítrea. Con relación a la $\tan \delta$, no se presentan cambios representativos con respecto a su posición que puedan estar asociados con desplazamientos positivos o negativos con la presencia nanotubos de carbono en la estructura de la poliéter sulfona. En la misma figura, podemos apreciar una disminución del pico de la $\tan \delta$ de la PES puro en relación a los sistemas reforzados con fibra que pueden estar relacionados con un descenso en la fracción polimérica.

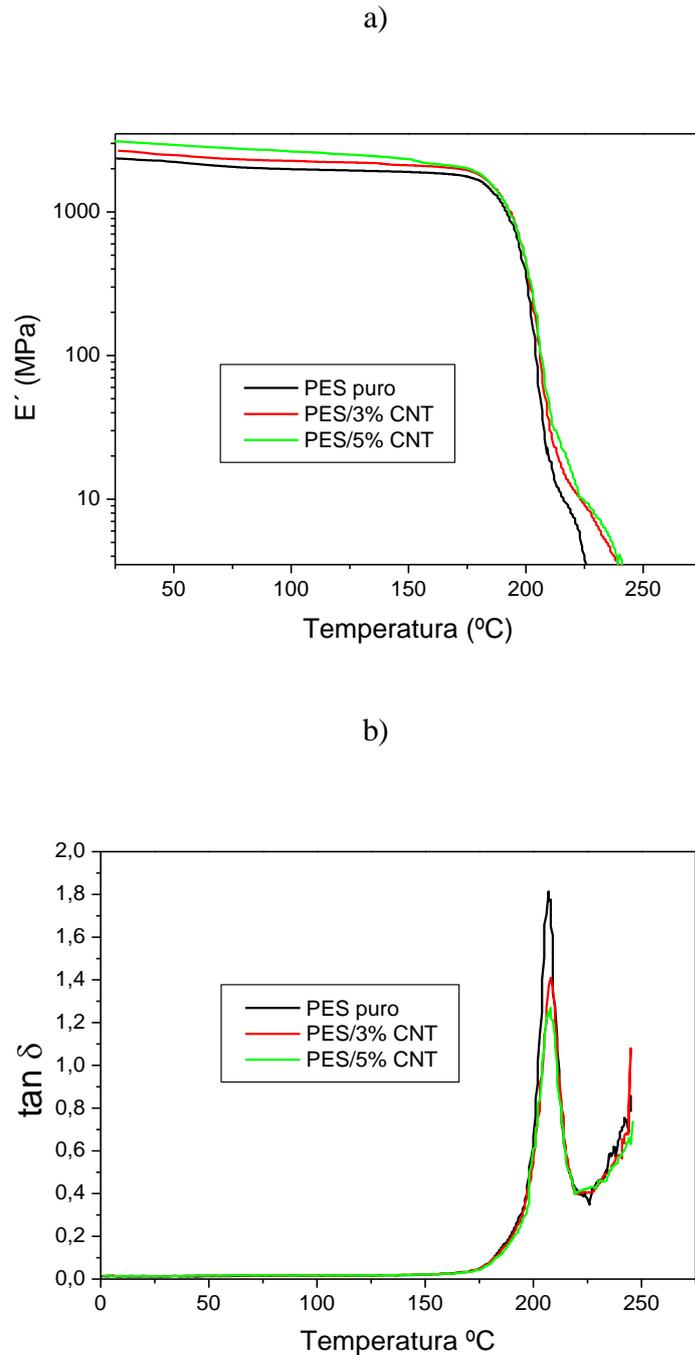


Figura 86 Representación gráfica de las propiedades visco-elásticas en el DMA para el PES y sus compuestos PES/CNT a) Módulo de almacenamiento b) $\tan \delta$

Dentro del conjunto de recopilaciones bibliográficas, podemos considerar una serie de trabajos por de varios autores, que nos pueden ayudar en la interpretación de los resultados obtenidos en el DMA. Sin embargo cabe mencionar la poca literatura

RESULTADOS Y DISCUSIONES

científica encontrada con respecto al estudio de las propiedades dinámico-mecánicas de sistemas de matriz de poli (éter sulfona) con fibras de tipo nanocarbonoso.

Un estudio del comportamiento dinámico-mecánico de compuestos de fibras cortas en la poli (éter sulfona) reveló que ni el tipo de fibra ni la cantidad de refuerzo originan desplazamientos significativos de la T_g en los compuestos [189]. Ahora bien, para sistemas en los que el tipo de refuerzo es de tamaño nanométrico podemos señalar el trabajo llevado a cabo por Wu et al [190]. El comportamiento visco-elástico del PES y los compuestos de PES/SiO₂, presentan un incremento en el módulo de almacenamiento por debajo de la T_g para contenido de partículas hasta del 3% del SiO₂.

Otros polímeros con estructuras amorfos han sido comentados en la literatura con relación al estudio de las propiedades dinámico-mecánicas a sus compuestos reforzados con CNF Y CNT, es el caso del sistema PS/CNT [186]. Por otro lado, los resultados para el sistema PMMA/CNF [191] demuestran incrementos del módulo de almacenamiento y un desplazamiento de la $\tan \delta$ en cinco grados para los compuestos de PMMA/CNF con respecto al PMMA puro. Tal efecto está asociado en la limitación de la movilidad de las cadenas por la presencia de las CNF y sin embargo, otros factores también pueden influir como la mejor o peor dispersión del refuerzo en la matriz y las propiedades térmicas de las nanofibras de carbono, que confieren al conjunto de nanocompuestos PMMA/CNF una mejora en la estabilidad térmica.

En la referencia [192] se discuten los principales resultados de los compuestos de policarbonato reforzados con nanotubos de carbono de pared múltiple (PC/MWCNT). En este trabajo se contemplan aumentos del módulo de almacenamiento para los compuestos que comprenden cantidades de nanotubos de carbono hasta del 6% en peso, sin embargo la T_g decrece con altos contenidos de fibra. El crecimiento de la T_g y el ensanchamiento de la $\tan \delta$ con bajos contenidos de fibra puede ser atribuido al confinamiento de las cadenas poliméricas debido a las fuertes interacciones entre el polímero y los nanotubos de carbono.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la Figura 87 reunimos los valores obtenidos para el módulo de almacenamiento del PES y los sistemas compuestos de PES/CNF y PES/CNT. Según la tendencia para los dos sistemas se observa un crecimiento significativo en paralelo con el contenido de fibra, sin embargo, los compuestos representados con nanotubos de carbono exhiben un mejor comportamiento en las propiedades visco-elásticas frente al sistema PES/CNF. Si comparamos en tanto por cien los valores obtenidos para cada sistema, tenemos que el sistema PES/5%CNT aventaja en un 23,37% al sistema PES/5%CNF, estos valores fueron registrados a temperatura ambiente. Por tanto, hemos de concluir que los compuestos con nanotubos de carbono han demostrado una mayor eficiencia en lo referente al aumento en el módulo de almacenamiento que los compuestos con propias nanofibras de carbono. La explicación a este fenómeno se puede entender desde punto de vista del acoplamiento entre las fibras y la matriz, originando una interfase con mejores propiedades mecánicas que con las nanofibras de carbono.

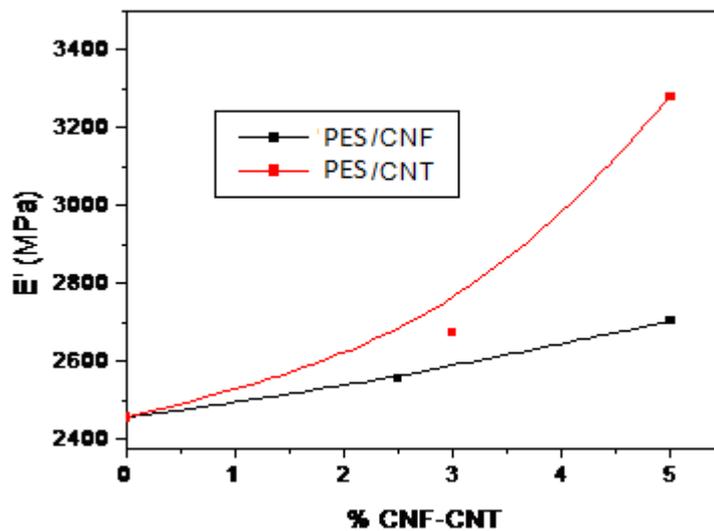


Figura 87. Variación de la E' con relación al contenido de fibra para los sistemas PES/CNT y PES/CNF

4.3.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

A través de esta técnica analizamos la pérdida de peso del material en la medida en que incrementamos la temperatura, además podemos analizar las posibles reacciones producidas durante el barrido. Los ensayos termogravimétricos se realizaron en un equipo de TA (Instruments) TGA Q50, utilizando nitrógeno como atmosfera inerte, los barridos de temperatura se llevaron a cabo entre 25°C y 900°C a una velocidad de calentamiento de 20°C/min. El peso de las muestras empleado oscila entre 15 mg y 25mg.

El objetivo de este ensayo es determinar si los nanofilamentos de carbono modifican algunas de las propiedades de la resina pura, como por ejemplo su temperatura de degradación y la pérdida de peso.

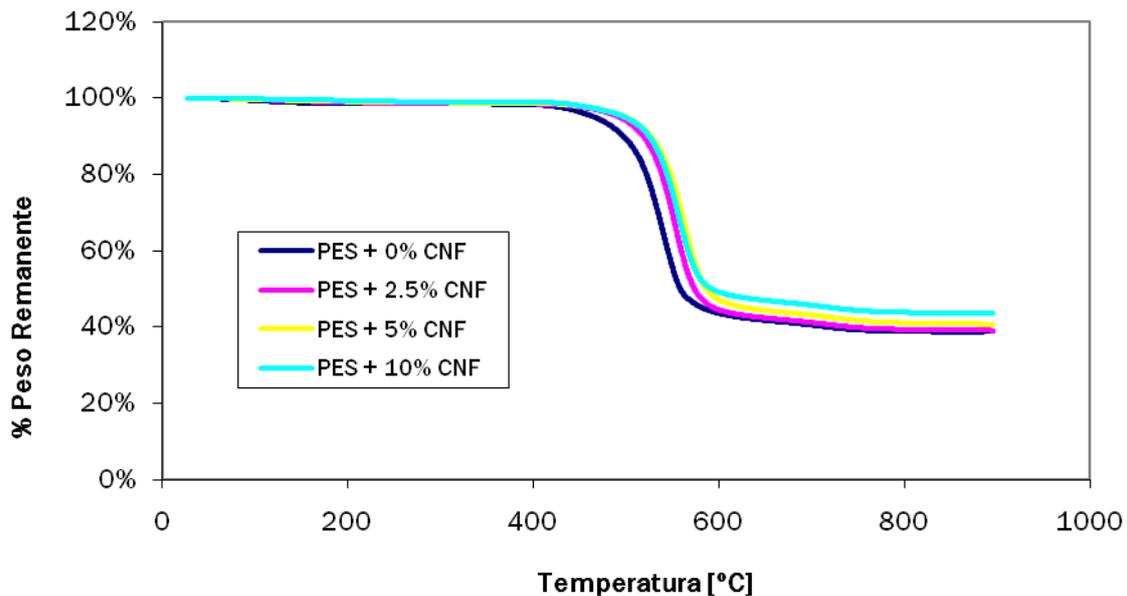


Figura 88 Curvas representativas de TGA para el PES y los compuestos PES/CNF

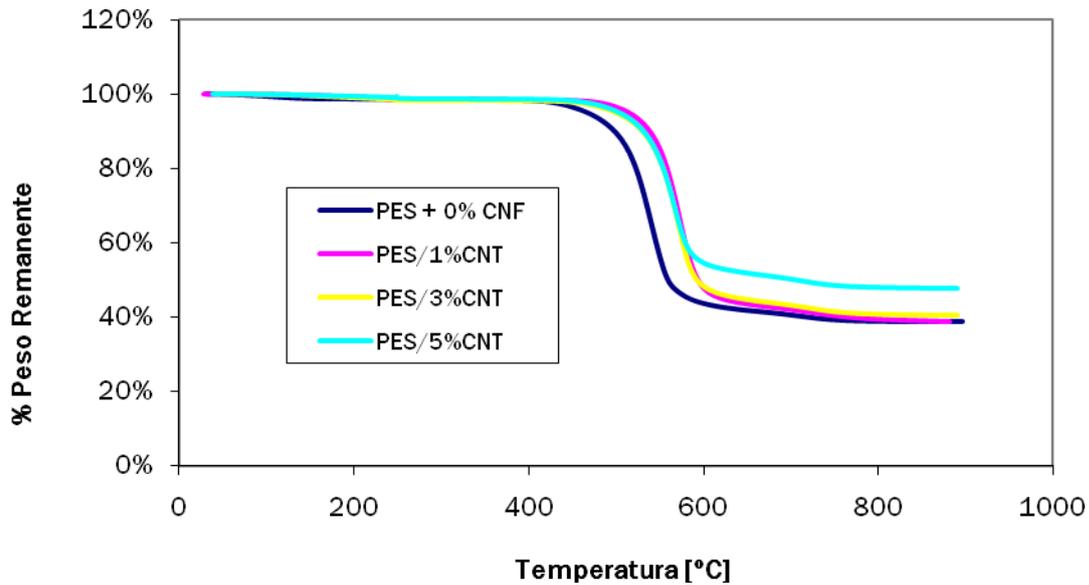


Figura 89 Curvas representativas de TGA para el PES y los compuestos PES/CNT

En las Figura 88 y 89 se representan las curvas obtenidas para los compuestos de PES/CNF y PES/CNT respectivamente, así como la del PES puro. En ellas, primeramente se observa una primera caída del peso debido a la evaporación de la humedad residual concentrada en el material, en torno a los 98°C, seguidamente, se observa un descenso drástico del peso remanente sobre los 427°C, indicando la degradación de la matriz.

Con respecto al comportamiento de los compuestos con nanofibras y nanotubos de carbono, podemos contemplar un comportamiento similar con respecto a la estabilidad térmica de la resina. Se observa un aumento de la estabilidad térmica entre la resina pura de 537°C hasta 560°C para el sistema que contiene 5%CNF. Así mismo, para los sistemas que contienen nanotubos de carbono, el incremento de la estabilidad térmica está un poco más por encima, que el valor con nanofibras de carbono, es decir, un aumento de 32°C con respecto a la matriz pura.

Estos valores son atribuibles a la mayor resistencia térmica aportada por los nanotubos de carbono como de las nanofibras de carbono en relación la matriz polimérica.

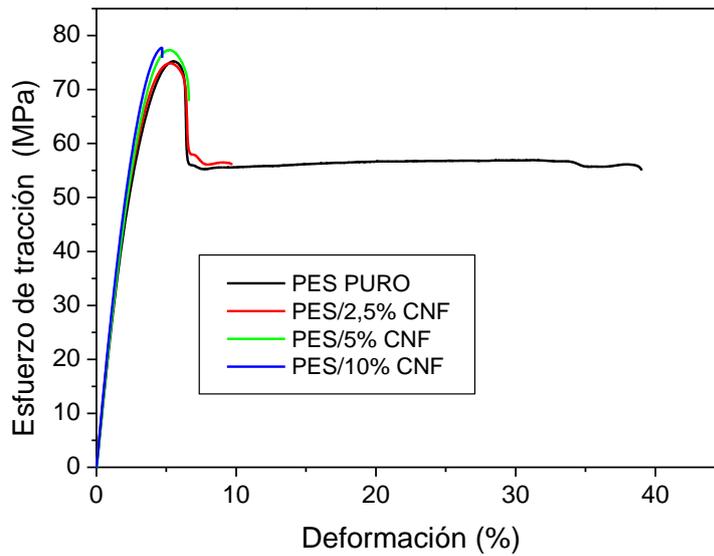
Varios autores han expresado en varias publicaciones los resultados de sus investigaciones con respecto al comportamiento de la estabilidad térmica de matrices poliméricas reforzadas con nanotubos y nanofibras de carbono [193-195].

4.3.5 Comportamiento a tracción

Para el estudio de las propiedades mecánicas del PES y los compuestos de PES/CNF y PES/CNT se utilizaron probetas en forma hueso de perro obtenidas por inyección de acuerdo a la norma ASTM-D638-84 en una máquina para ensayos de tracción Instron 5565K1603. Se probaron cinco probetas para cada formulación a temperatura ambiente a una velocidad de ensayo de 5mm/min.

En las Figura 90(a y b) se representan los diagramas esfuerzo-deformación para los sistemas de PES/CNF y PES/CNT, como también para el PES puro. De las curvas podemos obtener información importante como el módulo de Young, el esfuerzo de cedencia y la deformación a rotura, proporcionando información sobre el comportamiento mecánico de los compuestos PES/CNF y PES/CNT tomando como referencia la matriz sin refuerzo.

a)



b)

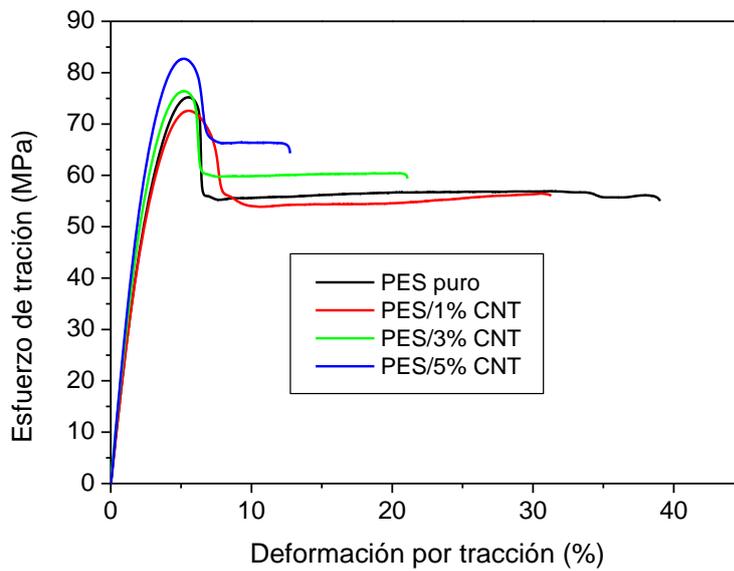


Figura 90 Diagramas tensión-deformación del PES puro y los compuestos a) PES/CNF
b) PES/CNT

En la tabla 23 resumimos los valores promedios obtenidos para el módulo, tensión de cedencia y alargamiento a rotura del PES/CNF y PES/CNT. Para cada formulación se

RESULTADOS Y DISCUSIONES

ensayaron un máximo de cinco probetas, descartando en algunos casos los valores que no mantenían una proporcionalidad con el resto.

Para las mezclas de PES con nanofibras de carbono, de acuerdo a los datos mencionados en la tabla 23, se observa un incremento del 7.7% del módulo de Young para el compuesto de composición PES/10%CNF con respecto al PES puro, mientras que, el esfuerzo de cedencia aumenta solo un 4% para el mismo sistema. La deformación se caracteriza por una pérdida de la ductilidad para contenidos de fibra mayores del 2,5 % en peso, prácticamente se reduce en un 80% la capacidad de la matriz para deformarse.

Los resultados obtenidos para el sistema PES/CNT son mejores que los obtenidos para el sistema PES/CNF. Por un lado, el módulo de Young presenta un incremento del 20% para contenidos de CNT del 5%, sin embargo, este aumento es más pronunciado y ocurre para porcentajes de CNT menores, comprendidos entre 1 y 3 %; para contenidos mayores sigue aumentando pero no en la misma proporción.

La tensión de cedencia, que consideramos es el parámetro de la resistencia a tracción de estos materiales, sigue una tendencia distinta a la del módulo. Por un lado se mantiene el valor de la matriz para contenidos de nanotubos del 3% en peso, y para porcentajes mayores de refuerzo se observa un ligero aumento para los compuestos PES/CNF, y un aumento más significativo para PES/CNT pudiendo verse incrementado su valor en un 10% con respecto al valor de la PES puro. En lo que respecta a la ductilidad de estos materiales, la deformación a rotura para este sistema refleja una caída progresiva de la ductilidad con el porcentaje de refuerzo añadido, siendo la formulación con mayor cantidad de fibra la que presenta un comportamiento más pobre en relación a este parámetro.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

PES/CNF				PES/CNT			
Porcentaje (%) en peso	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_R (%)	Porcentaje (%) en peso	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_R (%)
0	2655±28	75,1±0.1	40,3±19	0	2655±28	75,1±0.1	40,3±19
2,5	2776±36	75±0.4	7,8±1.1	1	2780±0.2	75,2±2.4	31,3±1.1
5	2781±58	77,27±0.5	6,21±0.4	3	3131±1.5	75,8±3.6	19,11±1.7
10	2859±22	77,96±12.1	5,04±1.4	5	3182±1.0	82,9±4.0	12,8±1.5

Tabla 23 Propiedades mecánicas de los compuestos de PES/CNF y PES/CNT

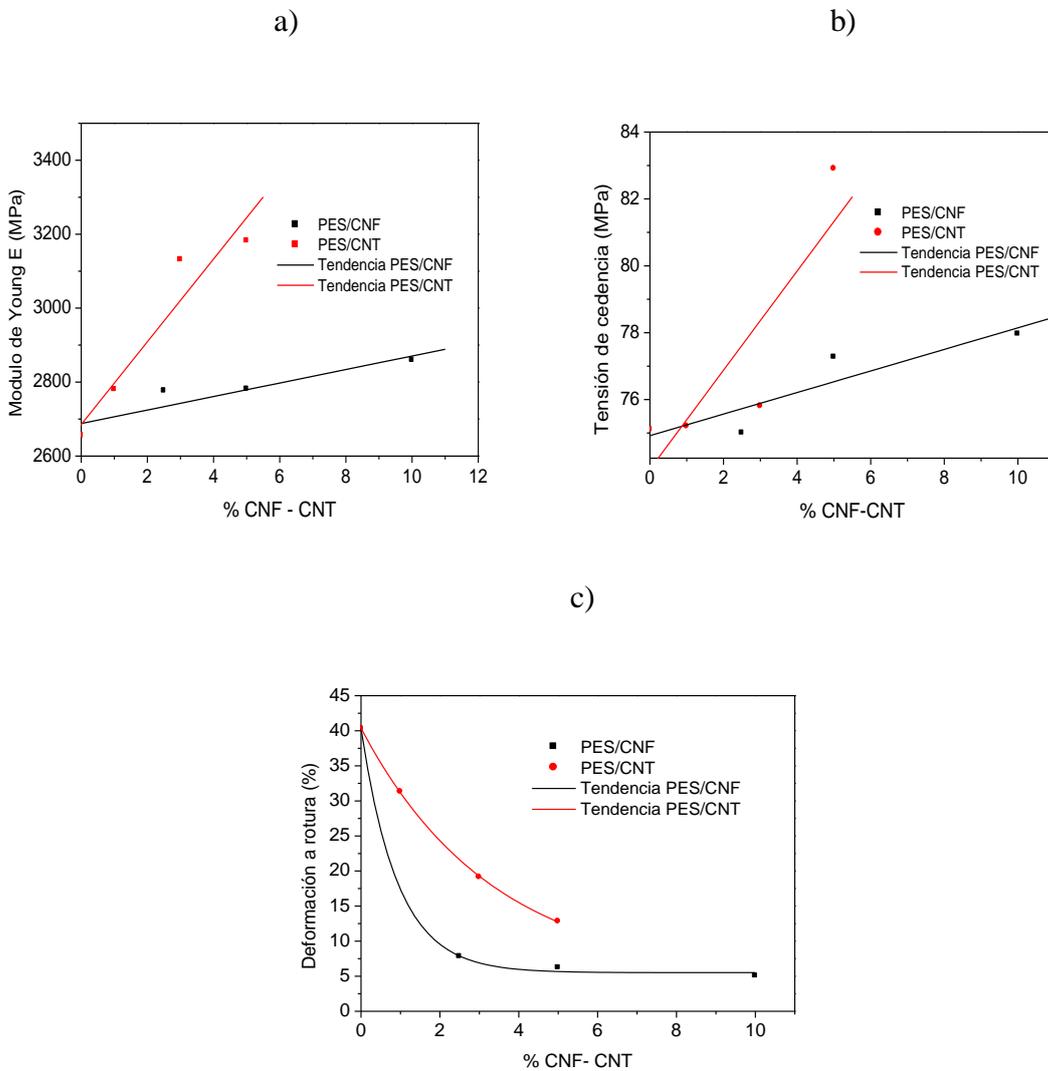


Figura 91. Propiedades mecánicas de los compuestos de PES/CNF y PES/CNT a) módulo de Young b) tensión de cedencia c) deformación a rotura

RESULTADOS Y DISCUSIONES

La evaluación de las propiedades mecánicas de los dos sistemas se puede realizar sobre la base de la Figura 91(a-c) en la que podemos realizar un análisis comparativo entre los sistemas tomando como referencia cada uno de los parámetros mecánicos obtenidos del diagrama esfuerzo-deformación. En la gráfica 91(a), relacionamos el módulo de Young frente a los porcentajes de nanofibras de carbono y nanotubos de carbono, en ella podemos observar una tendencia de aumento progresivo con el contenido de refuerzo en los dos sistemas reforzados; aunque para el sistema PES/CNF es muy leve el incremento, para el sistema PES/CNT la diferencia es más marcada con un 4% más que los compuestos con CNF.

Para el límite de cedencia Figura 91(b), el comportamiento es similar al módulo de rigidez, se observa un incremento muy leve en los dos sistemas, mas acusado en el sistema con 5% CNT. Ya en relación a la deformación a la rotura la diferencia entre los dos tipos de sistemas es más amplia, teniendo en cuenta que para las formulaciones con CNF, la pérdida de la ductilidad es más drástica con casi un 80 % para las dosificaciones con 2,5% fibra, mientras tanto para el sistemas con CNT, la pérdida de la ductilidad se hace de forma escalonada y se mantiene para cantidades inferiores al 5% CNT en peso.

En la referencia 105 podemos señalar el trabajo obtenido por Shui y Chung en relación al comportamiento mecánico de composites de PES/VGCF (*vapor grown carbon nanofibers*). Los resultados arrojaron un decrecimiento de la resistencia a la tensión conforme incrementaba el contenido de fibra. Otros sistemas con estructuras semejantes a la poliéter sulfona, son reportadas en la literatura con relación a la influencia de fibras nanométricas de carbón sobre la conducta mecánica de termoplásticos de matriz amorfa como PMMA/CNT [196], PES/Carbon fiber [197], PC/VGCF [198].

Según los valores obtenidos para cada sistema con relación al comportamiento mecánico, se puede entender como de mayor eficiencia el sistema PES con nanotubos de carbono frente al sistema PES con nanofibras de carbono. La interpretación de estos resultados se puede encaminar desde varios puntos de vista, como por ejemplo, la

RESULTADOS Y DISCUSIONES

formación de aglomerados permite la formación de tensiones residuales dentro del material dando origen a roturas prematuras.

Otro aspecto importante es la interfase formada tanto por las nanofibras como los nanotubos de carbono, en este caso, nos podemos plantear una mejor adhesión de los nanotubos de carbono a la matriz, debido a su menor tamaño con respecto a las nanofibras de carbono. Todas estas conclusiones o hipótesis que podemos plantear desde el punto de vista general de los resultados en los ensayos de tracción posteriormente se pueden reafirmar con las micrográficas tomadas por TEM (microscopía electrónica de transmisión) para cada sistema de compuestos.

Y por último mencionar el grado de dispersión de los compuestos con nanotubos de carbono. Previsiblemente los resultados a tracción de este sistema hacen pensar que los nanotubos de carbono estén más dispersos en la matriz de PES.

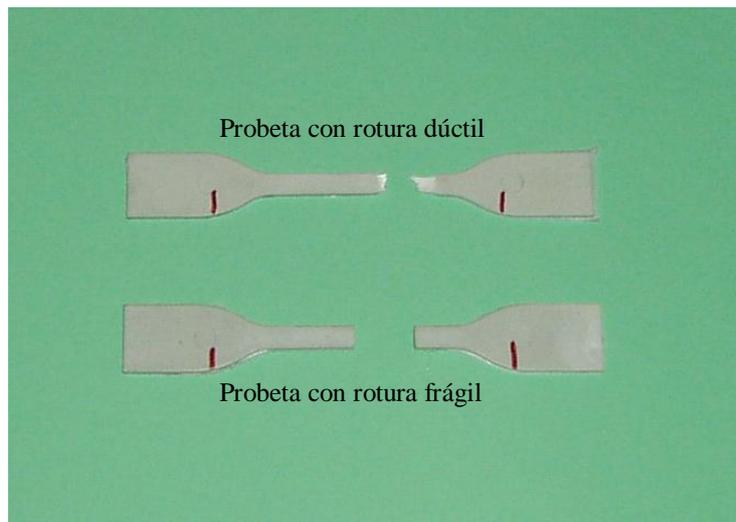


Figura 92 Tipos de fractura obtenidos después de los ensayos de tracción

4.3.6 Ensayos Charpy

Haciendo uso de la mecánica de fractura elástico lineal (MFEL), a través de los valores de absorción de energía obtenidos en el ensayo al impacto Charpy, se puede determinar la tasa de liberación de energía G_c , mediante el método de Plati y Williams [147].

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Cuando el material es sometido a una carga (P), la deformación producida en la zona elástica es directamente proporcional a la geometría de la probeta y a la profundidad de la entalla. Por medio de este método podemos determinar el parámetro G_c para sistemas poliméricos y compuestos de matriz polimérica.

Para poder trabajar con la energía de absorción como parámetro de medida, es necesario trabajar de tal forma que la deformación que experimenta la probeta sea totalmente de forma elástica, y por tanto el término de complianza (C), aparece en función de la geometría y de profundidad de la entalla, designada con letra (a).

$$\text{Complianza} \qquad C(a) = X / P \qquad \text{(Ecuación 28)}$$

$$\text{Energía de absorción} \qquad W = 1/2P * X \qquad \text{(Ecuación 29)}$$

Agrupando la ecuación 28 y 29 tenemos:

$$W = 1/2P^2 * C \qquad \text{(Ecuación 30)}$$

Conforme a MFEL, en una probeta de espesor B, la rotura se dará cuando la tasa de liberación de energía (G) alcance un valor crítico (G_c) que es característico del material.

Estos dos parámetros se definen de la siguiente manera:

$$G = \frac{1}{B} \cdot \frac{dw}{da}$$

$$G_c = \frac{P^2}{2B} \cdot \frac{dC}{da}$$

(Ecuación 31)

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Por tanto uniendo las ecuaciones 30 y 31, obtenemos una expresión que relaciona la energía elástica en función de la tasa de liberación de energía G_c .

$$w = \frac{1}{2} \cdot P^2 \cdot C = G_c \cdot C \cdot B \cdot \frac{da}{dC} = G_c \cdot B \cdot \frac{C}{dC/da} = G_c \cdot B \cdot D \cdot \frac{C}{dC/d(a/D)} = G_c \cdot B \cdot D \cdot \phi$$

(Ecuación 32)

$$w = G_c B D \phi$$

(Ecuación 33)

En esta última expresión, ϕ es una función elástica que relaciona la rigidez con la profundidad de grieta y el ancho (D) de la probeta. Esta función se puede sacar de ensayos o mediante cálculos por elementos finitos. Por lo tanto, obteniendo los valores de la energía de rotura para diferentes profundidades de entalla en función de $B \cdot D \cdot \phi$ se obtiene la tendencia lineal de los puntos obtenidos, calculando el valor de la pendiente que para el caso es el valor de G_c .

A partir de los ensayos de impacto sobre entallas de diferente profundidad, la tasa de liberación de energía crítica G_c se obtuvo utilizando los valores tabulados de ϕ para cada caso [147]. De este modo se estudió el comportamiento a la fractura del PES y sus compuestos de PES/CNF y PES/CNT. Los ensayos de impacto Charpy fueron realizados en una máquina Resil Impactor con una mordaza 6545.937 modelo de energía 7,5 Julios y conforme a la norma ASTM D6110 - 08

Los resultados obtenidos para los compuestos de PES/CNF se muestran en la Figura 93. Observamos mayores valores de resiliencia para el sistema PES puro con respecto a los sistemas reforzados con 5 y 10 % peso de CNF, de igual forma, la tasa de liberación de energía G_c es menor para los compuestos con nanofibras, manteniendo una tendencia a la baja conforme aumentamos el contenido de fibra.

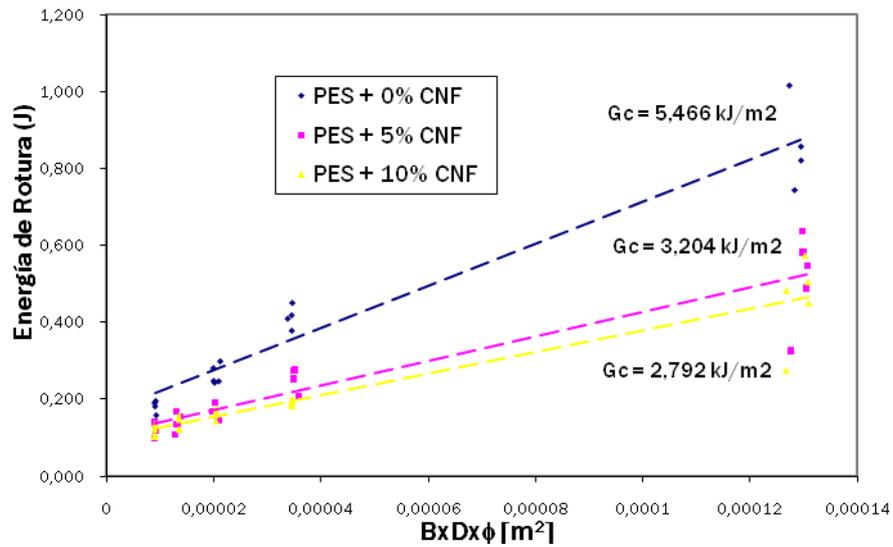


Figura 93 Cálculo del valor G_c mediante el método de Plati y Williams, para los compuestos de PES/CNF

Los valores de las energías de impacto y la tenacidad a la fractura para los compuestos de PES/CNT se representan en la Figura 94. El comportamiento es algo similar al conjunto de compuestos con nanofibras de carbono, con tendencias negativas de valores de resiliencia y G_c para los compuestos con nanotubos de carbono y representando un mejor comportamiento para el PES puro. Sin embargo los valores de G_c obtenidos para los compuestos de PES/CNT son superiores a los obtenidos para los PES/CNF.

Uno de los objetivos de combinar refuerzos de tipo cerámico, resistentes y de alto módulo elástico, con una matriz polimérica es obtener unas buenas propiedades específicas en relación a la densidad (ρ), es decir, mayor resistencia/ ρ y mayor rigidez/ ρ . Sin embargo, el mecanismo conducente a la fractura hay que controlarlo mediante el estudio de la evolución del tamaño de las microgrietas distribuidas a lo largo del material [199].

Algunos trabajos reportados en la literatura con relación al estudio de la mecánica de fractura de resinas poliméricas con refuerzos de tipo carbonoso son mencionados [200-204]. En nuestro caso el estudio de fractura indica que la incorporación de refuerzos de tipo CNF y CNT representa beneficios en las propiedades mecánicas quasi-estáticas en

RESULTADOS Y DISCUSIONES

términos de módulo y resistencia, pero esta mejora de propiedades se ve contrarrestada por una disminución de la ductilidad y de la tenacidad de fractura del material con respecto al PES sin reforzar.

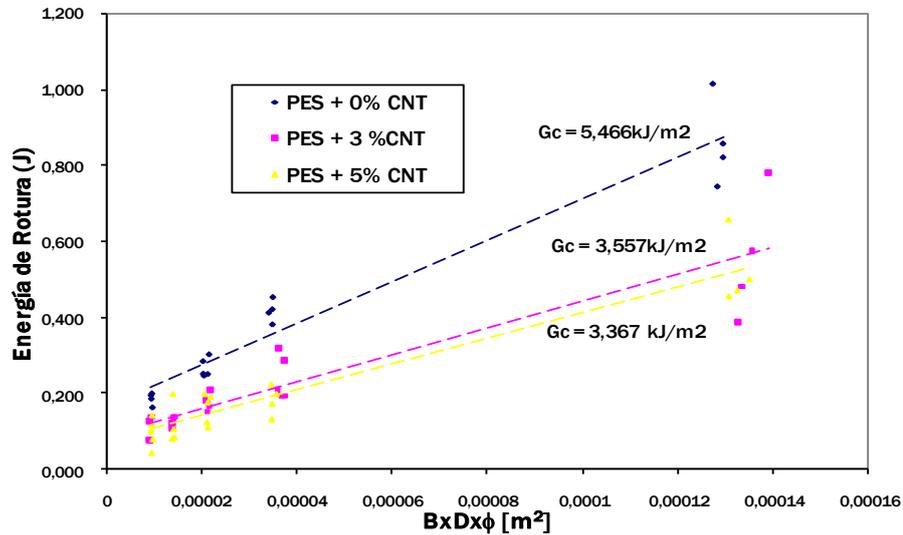


Figura 94 Cálculo del valor G_c mediante el método de Plati y Williams, para los compuestos de PES/CNT

La tabla 24 muestra los valores de G_c para los compuestos estudiados en el presente capítulo. Podemos resaltar varios puntos con respecto de un sistema y otro. Teniendo en cuenta que en ninguno de los dos sistemas se observan mejorías considerables del valor de G_c con respecto a la matriz pura, debemos subrayar una leve mejoría de G_c del sistema con 3% CNT con respecto al PES/5% CNF.

PES/CNF				PES/CNT			
Porcentaje de fibra (%)	0	5	10	Porcentaje en peso (%)	0	3	5
G_c (kJ/m ²)	5.466	3.204	2.792	G_c (kJ/m ²)	5.466	3.557	3.367

Tabla 24 Valores G_c para los composites de PES/CNF y PES/CNT

RESULTADOS Y DISCUSIONES

La Figura 95 muestra la evolución de G_c en función del porcentaje de refuerzo para un sistema y otro. Los compuestos con nanofibras de carbono parecen mostrar un descenso más acusado conforme se incrementa la cantidad de nanofibras, y por otro lado, siendo éste descenso de G_c para el sistema con nanotubos de carbono más leve.

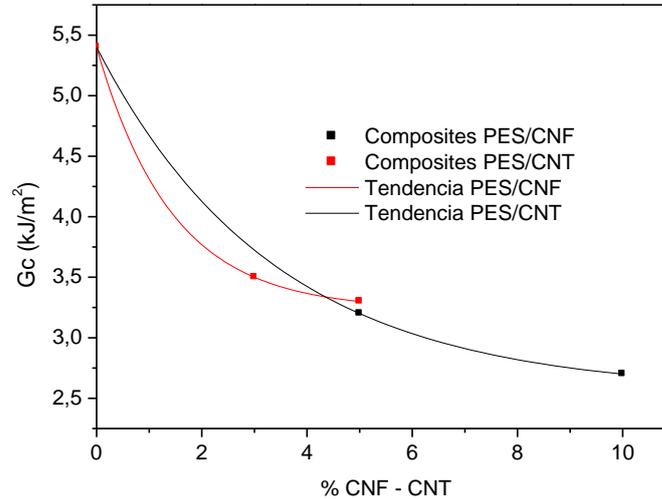


Figura 95 Variación del valor G_c con respecto al contenido de nanorefuerzo

En la Figura 96 se representa conjuntamente la evolución del módulo de Young y del valor G_c con respecto a los diferentes contenidos de nanofibras utilizadas, aquí apreciamos la tendencia de los dos factores, con incrementos del módulo por un lado, y con un descenso del valor de G_c en la medida que incorporamos las fibras en la matriz. El comportamiento es relativamente satisfactorio si se tienen en cuenta varios factores como la unión interfacial entre la matriz-fibra y la dispersión, que contribuyen a un incremento del módulo, sin embargo las fibras actúan como puntos de intensificación de la tensión y provocan la presencia de microgrietas que unido a su crecimiento acelerado conduce a una reducción en la ductilidad y en la tasa de liberación de energía crítica (o tenacidad de fractura) observados.

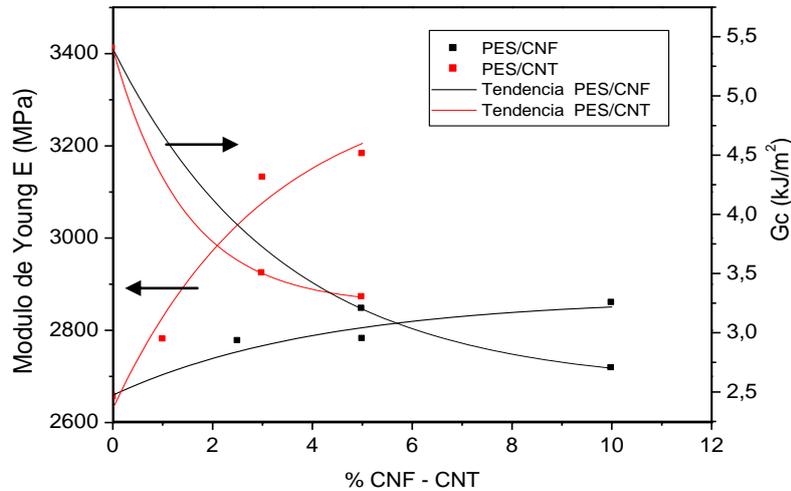


Figura 96 Diagrama comparativo entre el módulo de Young y Gc para los diferentes contenidos de CNF y CNT

4.3.7 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

A través de la microscopía electrónica de transmisión (TEM), analizamos la morfología de los compuestos con diferentes grados de nanofibras de carbono y nanotubos de carbono, examinando el grado de dispersión de las fibras en la matriz.

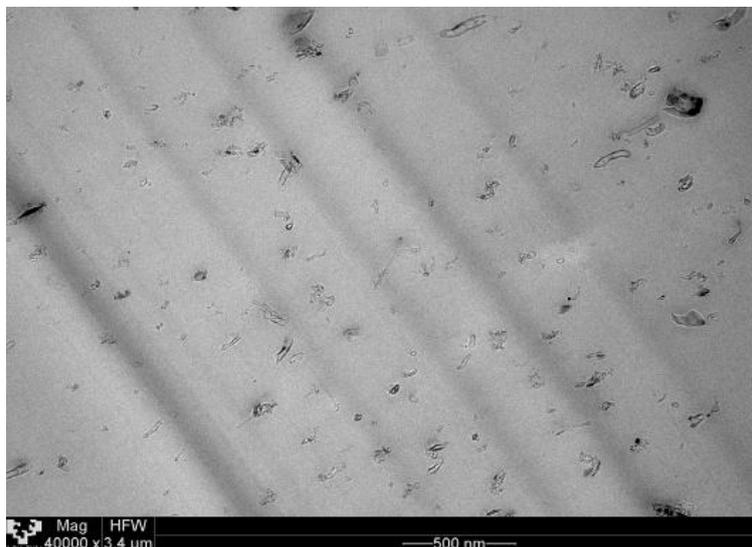
Las pruebas de microscopía electrónica de transmisión se llevaron a cabo bajo la colaboración de los servicios generales de UPV/EHU a través de Sgiker. Para el registro fotográfico se tuvo en cuenta un microscopio electrónico de transmisión de la marca TEM PHILIPS CM120 con 120kV que dispone de una cámara digital Olympus SIS Morada.

En primer lugar, trataremos las imágenes obtenidas para los compuestos de PES con nanofibras de carbono. En la Figura 97 (a-c) podemos observar el grado de dispersión aceptable de nanofibras de carbono en la matriz de PES. Aunque la cantidad analizada para este caso corresponde a valores del 2,5 % en peso de nanofibras, en algunas zonas

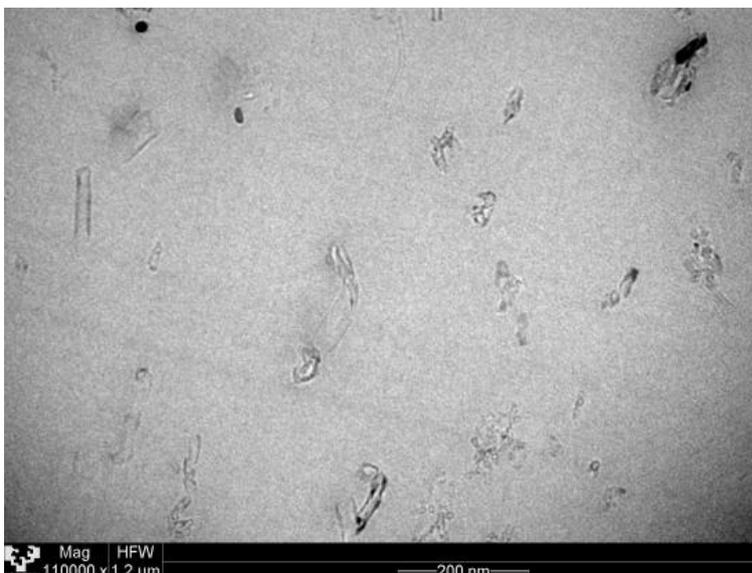
RESULTADOS Y DISCUSIONES

se presentan pequeñas aglomeraciones de fibra. El diámetro de las nanofibras fue medido y comprende valores comprendidos entre 20 y 100 nanómetros.

a)



b)



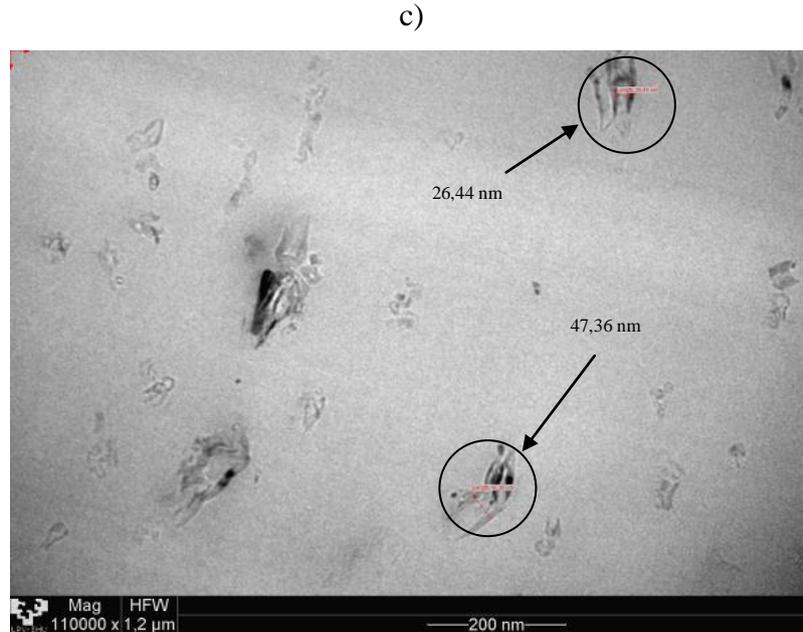


Figura 97 Imágenes de TEM de los compuestos de PES/2,5% CNF a diferentes aumentos, mostrando el diámetro de las CNF

En la Figura 98 se observa un clúster de CNF de gran tamaño, lo cual nos hace pensar, de una pobre dispersión para contenidos de CNF del 5%. La posible causa de la formación de estos aglomerados, los podemos referenciar con el alto volumen de fibra agregado en el mezclador. Por consiguiente se generan concentraciones de nanofibras de carbono en algunas zonas, presentando heterogeneidades entre los dos materiales. Estas discontinuidades presentadas por las CNF se ven reflejadas en una disminución de las propiedades finales del compuesto.

La estructura de las CNF es hueca en el centro semejante a un tubo, los planos de grafito que se forman sobre el eje de la fibra forman una estructura muy típica denominada de tipo bambú. En la referencia [205] se estudió la morfología de las CNF en una resina de poliéster, obtenidos a través de proceso de fabricación en fundido, por medio de TEM, las imágenes mostradas en este documento se observa una estructura semejante a las imágenes obtenidas en la Figura 97 de este trabajo.

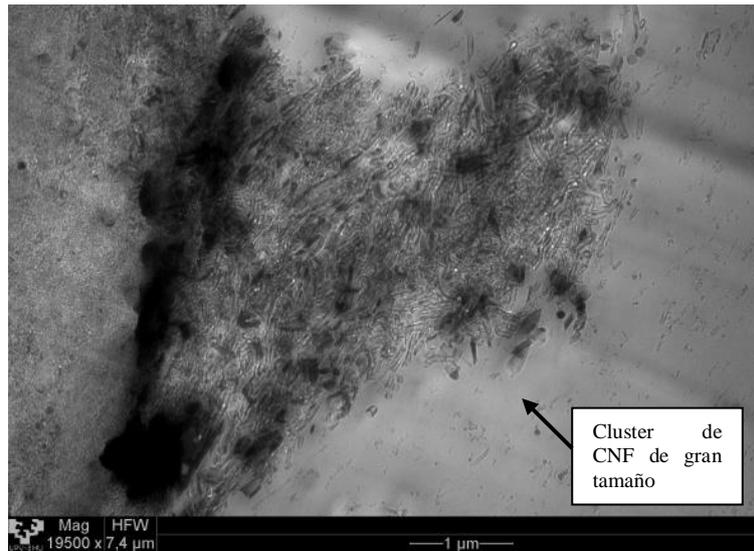
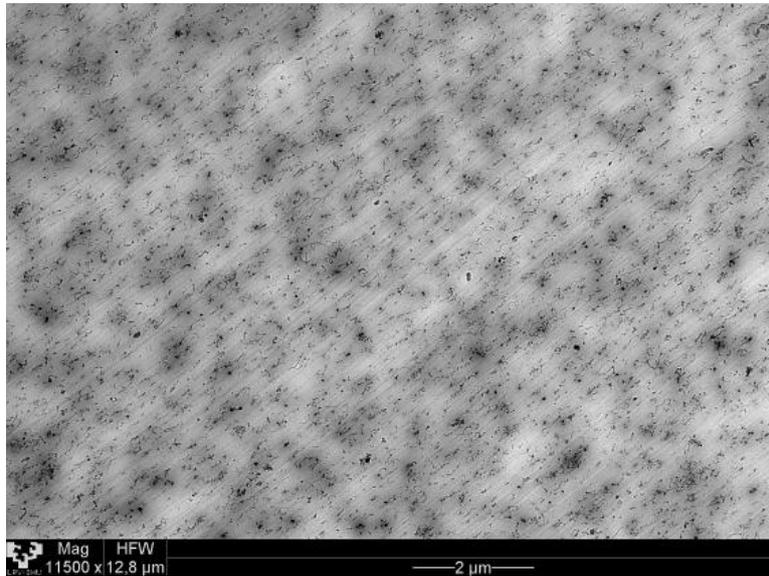


Figura 98 Imagen de TEM para el compuesto de PES/5%CNF

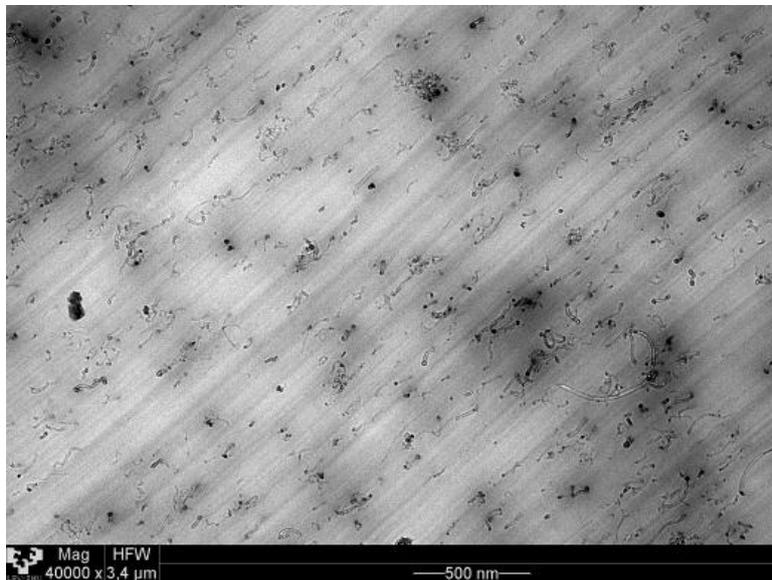
Las imágenes obtenidas para los compuestos de PES/CNT, Figura 99 (a y c) presentan un aspecto diferente con relación a la disposición de los nanotubos de carbono en la matriz. Se observa un grado de dispersión mejor, si lo comparamos con respecto a los sistemas con nanofibras de carbono debido a que el contacto entre las fibras y la matriz es mejor, traduciéndose en mejores propiedades mecánicas, térmicas etc. La forma de los nanotubos se representa formando una estructura hueca de diámetro que oscila entre 10 y 20 nm. A pesar del alto grado de dispersión, se observan algunos aglomerados de tamaño no muy significativo aproximadamente de 100 nm. En la parte final de los nanotubos se observan algunos puntos negros, probablemente son partículas de catalizador que dan origen al crecimiento de los CNT durante el proceso de síntesis.

También se observan algunas bandas que atraviesan los CNT, estas líneas fueron ocasionadas durante la preparación de la muestra en el ultramicrotomo, por el efecto de la cuchilla que provoca un esfuerzo sobre el material debido a la elevada resistencia de los mismos.

a)



b)



c)

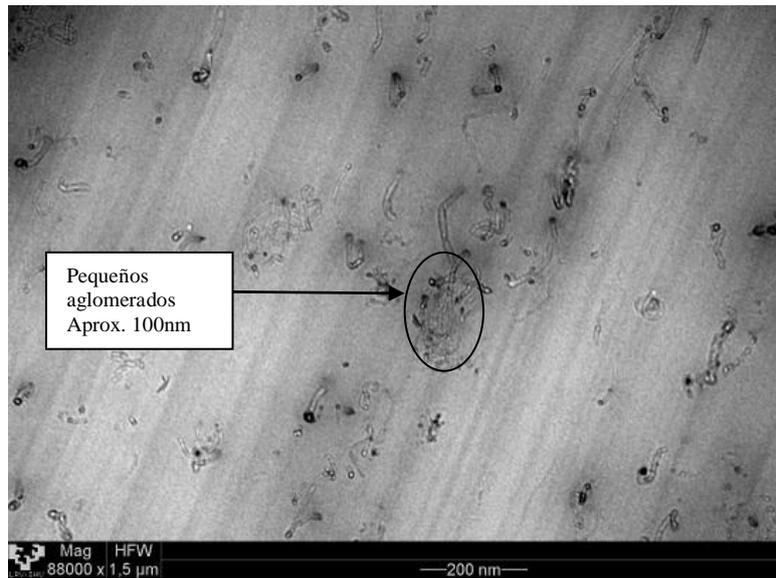


Figura 99 Imágenes de TEM para los compuestos de PES/3%CNT a varios aumentos

4.3.8 Conclusiones.

En este capítulo final nos hemos planteado el uso de fibras nanométricas y nanotubos de carbono para la fabricación de compuestos empleando una matriz de poliéter sulfona (PES). Varias concentraciones, tanto de nanofibras de carbono CNF como de nanotubos de carbono CNT fueron mezclados con la PES en una extrusora, para luego obtener probetas en una máquina de inyección. Los resultados de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) han determinado un leve incremento del valor de la Tg en los dos sistemas, sin embargo entre los sistemas de PES/CNF y PES/CNT no se aprecian cambios significativos entre ellos con respecto a la Tg.

En relación a las propiedades visco-elásticas, observamos incrementos del módulo de almacenamiento por debajo de la Tg, este aumento se ve un poco más pronunciado en los sistemas que contienen CNT. Esta mejoría en el módulo de almacenamiento puede ser atribuida al confinamiento ocasionados por una fuerte interacción entre las fibras y el polímero.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

La evaluación de los resultados obtenidos en los diagramas tensión-deformación indican incrementos moderados del módulo de Young y de la tensión de fluencia. La deformación a la rotura se ve reducida en la medida en que aumenta la cantidad de fibras. Estos fenómenos se presenta para los dos sistemas, sin embargo, la tendencia para los sistemas con CNF es más brusco, además el cambio de dúctil a frágil se consigue para contenidos de fibras superiores al 2,5% en peso de CNF, mientras que para el sistema PES/CNT la caída de la ductilidad no es tan drástica ya que incluso se mantiene para contenidos de CNT del 5%. La explicación a estos resultados se puede enfocar desde el punto de vista del grado de dispersión alcanzado durante el proceso de fabricación en desde el fundido donde las CNF no se disgregan tanto como los CNT dentro de la matriz y por tanto forman aglomerados de mayor tamaño que actúan como concentradores de tensiones acelerando la rotura del material.

En lo que concierne al estudio de los parámetros a la fractura en compuestos de matriz termoplástica con fibras de carbono nanométricas, se observa que las fibras de carbono con estas características de tamaño nanométrico presentan una pobre contribución a los posibles mecanismos para el aumento de la tenacidad como por ejemplo en la desviación de la grieta, extracción de nanofibras, etc. De igual forma, de la pérdida de la ductilidad y del moderado incremento de la resistencia resulta un descenso de la resistencia al impacto en la medida que adicionamos el contenidos de fibra. En este sentido debemos reseñar que factores como la obtención de un grado de dispersión, a través de la funcionalización de los nanorefuerzos, podrán conducir a la mejor interacción entre matriz y fase dispersa, de modo que se pueda conseguir un sistema donde a través de los mecanismos de tenacidad se mejoren los parámetros de la mecánica de fractura del sistema estudiado.

Por último destacar que a través del estudio obtenido a través de la microscopía electrónica de transmisión conseguimos relacionar la micro/nano estructura de los compuestos con los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos. Podemos evidenciar claramente que en el sistema que incluye nanofibras de carbono se produce una peor dispersión de las fibras en la matriz, formándose concentraciones de nanofibras de gran tamaño. En el caso de los compuestos de PES/CNT, la apariencia de los nanotubos

RESULTADOS Y DISCUSIONES

dentro de la matriz demuestra un grado de dispersión bastante aceptable. Estas imágenes reflejan de algún modo los resultados obtenidos en el comportamiento mecánico de los compuestos. Cabe señalar que los nanotubos de carbono tienen relación de aspecto (L/D) mayor en comparación con las nanofibras de carbono, debido a su menor diámetro, lo que hace que se les considere de mayor rendimiento que las CNF.

4.4 RELACION ENTRE LA ESTRUCTURA Y LAS PROPIEDADES FISICOMECAICAS DE LAS RESINAS TERMOPLASTICAS (PEEK), (PPS) Y (PES), CON NANOFIBRAS DE CARBONO

En los capítulos anteriores los estudios se basaron en determinar las consecuencias tanto en el comportamiento mecánico como térmico tomando como referencia la misma matriz y modificando la fibra, ya sea en cantidad y en tamaño.

A lo largo de este apartado, las nanofibras de carbono CNF se han tomado como punto de referencia para el estudio de los parámetros mecánicos como el módulo de Young, el esfuerzo de fluencia, la deformación a rotura y la tasa de liberación de energía G_c en diferentes resinas tanto de carácter semicristalino (PEEK y PPS), como de carácter amorfo (PES).

De igual forma, buscamos determinar la influencia de las CNF en las transiciones térmicas, como la temperatura de transición vítrea T_g . En el caso de los sistemas de estructura cristalina analizaremos el efecto de las nanofibras de carbono en la cristalización en frío y la fracción cristalina del PEEK y PPS.

Se ha caracterizado la fase amorfa rígida de la fase cristalina para el PPS puro y sus composites con nanofibras de carbono, por medio de la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Por último, se han obtenido de las curvas máster los parámetros de fragilidad dinámica de las resinas PEEK, PPS y PES y de sus compuestos PEEK/1%, PPS/1% PES/1%CNF, por medio de la ecuación de Williams-Landel-Ferry (WLF).

4.4.1 Comparación de las propiedades mecánicas

Para realizar esta comparativa, nos hemos valido de los resultados obtenidos en los capítulos anteriores en cuanto a los resultados de tracción se refiere. Las condiciones para los ensayos de tracción fueron mencionadas en cada uno de los apartados de acuerdo al sistema estudiado. Todos los resultados de las propiedades mecánicas para el conjunto de matrices con nanofibras de carbono fueron obtenidos por el método extruido y moldeado por inyección (E-MI).

En el caso de las matrices cristalinas como el PEEK y el PPS, los resultados fueron analizados después de un tratamiento térmico a fin de garantizar el mismo grado de cristalinidad de la matriz independientemente del contenido de fibra, en cada caso. El tratamiento térmico aplicado fue un recocido subsiguiente a la fabricación. Para los compuestos de PEEK/CNF se realizó a una temperatura de 220°C durante 30 minutos y para los compuestos de PPS/CNF se realizó a una temperatura de 130 °C durante 60 minutos.

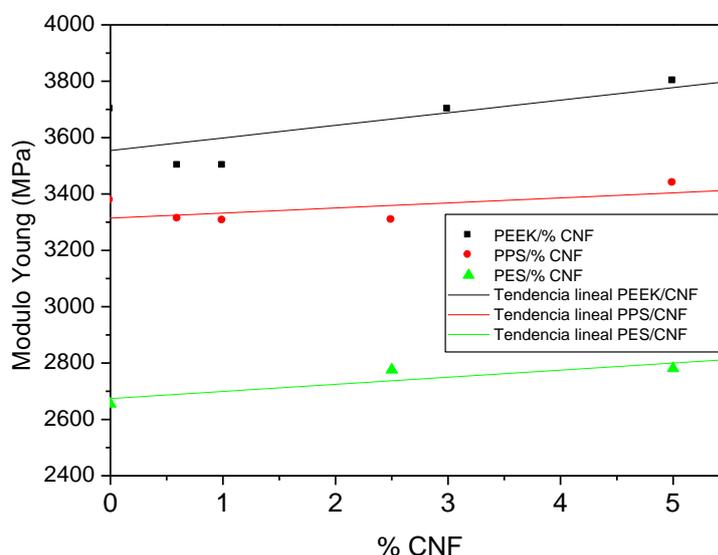


Figura 100 Variación del módulo de Young con respecto al contenido de CNF para los compuestos PEEK/CNF, PPS/CNF y PES/CNF

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En primer lugar analizaremos el módulo de Young para las diferentes formulaciones de resinas con nanofibras de carbono. La Figura 100 muestra que los dos sistemas de material compuesto de matriz semicristalina, PEEK y PPS, en este orden muestran valores más elevados que el sistema de matriz termoplástica amorfa (PES). Además, para los tres sistemas se observa un aumento lineal del valor del módulo en función del contenido de nanofibras de carbono.

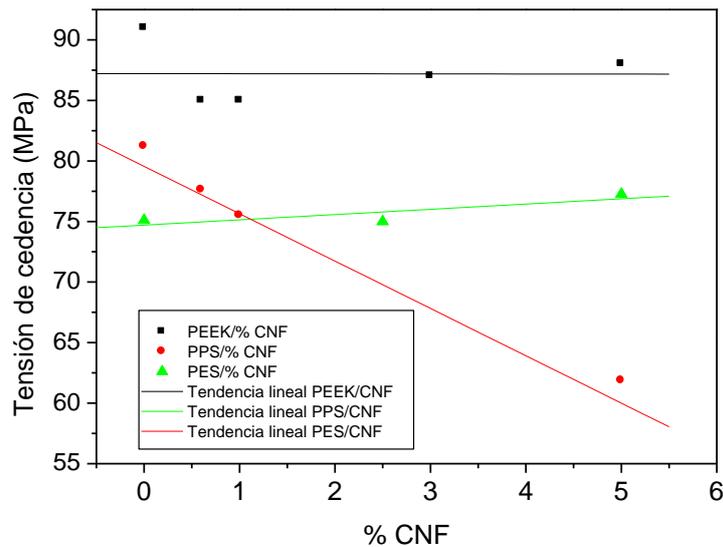


Figura 101 Variación de la tensión a la cedencia con respecto al contenido de CNF para los compuestos PEEK/CNF, PPS/CNF y PES/CNF

El comportamiento de la resistencia a la tracción se realizó a través de la tensión de cedencia (Figura 101). Los resultados arrojan una disminución clara de la resistencia mecánica para los dos sistemas de matriz semicristalina, mucho más acusada en el PPS que en el PEEK, cuyos compuestos mantienen valores de la tensión de cedencia cercanos a la de la matriz sin reforzar.

En el caso de la deformación a rotura (Figura 102), el comportamiento es similar en los tres sistemas, en el sentido de que se observa un descenso en la medida que incrementamos la cantidad de nanofibras en todos los casos. La diferencia que se puede evidenciar entre un sistemas u otro es la forma como desciende el valor de la deformación, por ejemplo, para el sistema de PEEK/CNF el descenso lo hace de forma

RESULTADOS Y DISCUSIONES

escalonada, lo mismo que para los compuestos con PPS/CNF. Sin embargo para la resina amorfa presenta un cambio repentino en la composición de 2,5% de CNF.

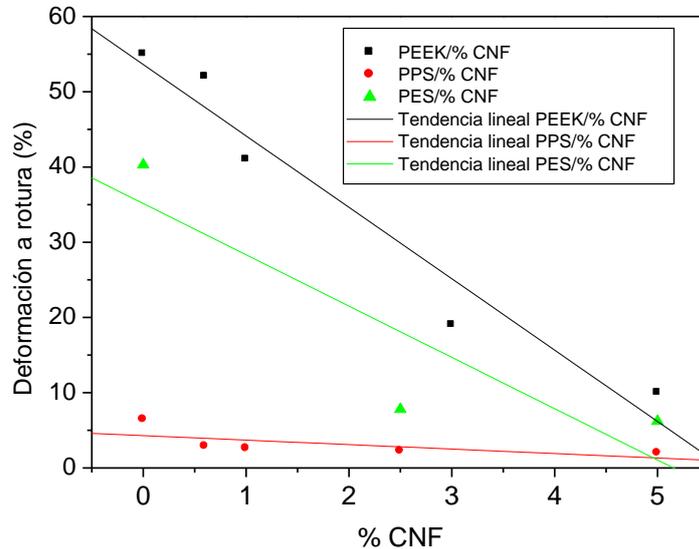


Figura 102 Variación de la deformación a rotura con respecto al contenido de CNF para los compuestos PEEK/CNF, PPS/CNF y PES/CNF

Para terminar, con respecto a la evolución del parámetro G_c , con el contenido de nanofibras en los sistemas PPS/CNF y PES/CNF se observa un descenso del mismo tal y como se observa en la Figura 103. El sistema PES/CNF presenta valores más altos y por lo tanto un mejor comportamiento de tenacidad a la fractura que el sistema PPS/CNF.

Esto indica que la adición de nanofibras de carbono lleva a una reducción de la energía necesaria para la rotura una vez iniciada la grieta con respecto a la matriz pura. Entre las posibles causas que podemos mencionar al respecto, el aumento de la fragilidad inherente al alto volumen que representan las fibras en los compuestos originando la formación de aglomerados de CNF, y el efecto concentrador de tensión de los CNF que aumentará el número de microfisuras tipo defecto de los materiales compuestos.

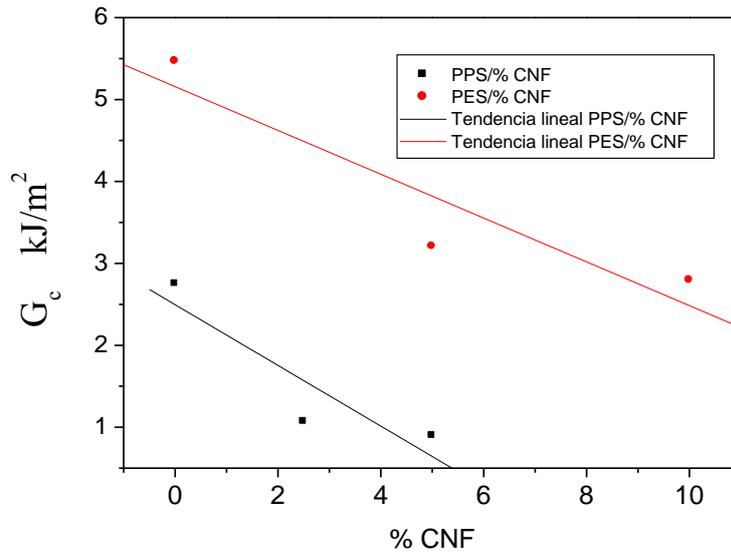


Figura 103 Variación del parámetro al fractura G_c con respecto al contenido de CNF para los compuestos PPS/CNF y PES/CNF

4.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), se realizó sobre las superficies de fractura de los compuestos moldeados por inyección tras ser ensayados a tracción. Para poder ser observadas al microscopio electrónico, las muestras fueron recubiertas con una delgada capa conductora de oro.

Cada una de las muestras fue examinada al SEM con el propósito de correlacionar los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas de las resinas de PPS, PEEK y PES en presencia de nanofibras de carbono en relación a las micrografías reveladoras del grado de dispersión y del grado de adherencia en las intercaras fibra/matriz.

En la Figura 104 se muestran la imagen de una superficie de fractura de una probeta ensayada a tracción del compuesto de PEEK /1 % CNF. Se observa un pequeño grupo de nanofibras de carbono en la matriz, lo que indica que las nanofibras no alcanzan a

RESULTADOS Y DISCUSIONES

cubrir totalmente la superficie de la matriz, señalando una pobre dispersión de las fibras durante el mezclado en la extrusora.

Para los compuestos de PES/5%CNF (Figura 105) el comportamiento es algo similar al sistema anterior. No se observa una distribución clara de nanofibras en la matriz, por tanto la dispersión de las nanofibras de carbono no fue la óptima. Otro aspecto en esta imagen está relacionado con la interface fibra-matriz, en la ilustración se puede observar con claridad que la fibra no está completamente rodeada de matriz. Este hecho nos permite pensar, que las nanofibras de carbono y la matriz no consiguieron unirse adecuadamente, y por tanto, al no formarse una buena interfase, esta no logra transferir las tensiones a las nanofibras.

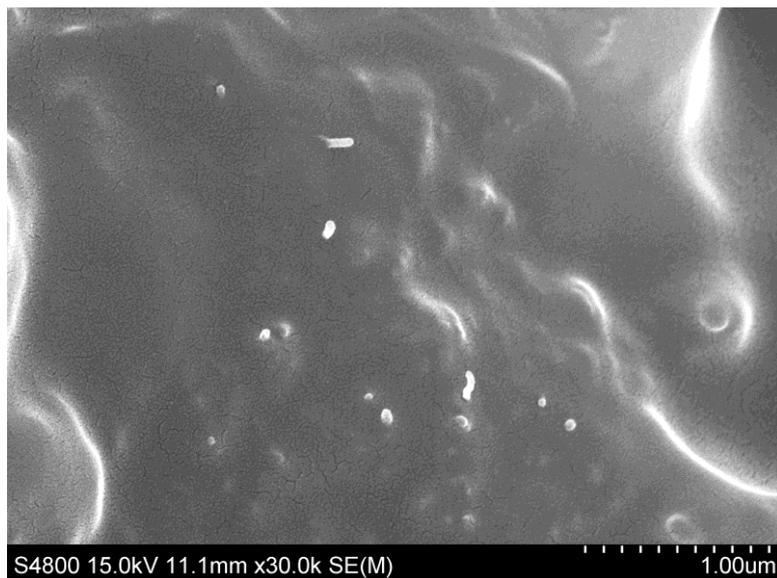


Figura 104. Imagen de SEM de la superficie de fractura del composite PEEK/1%CNF

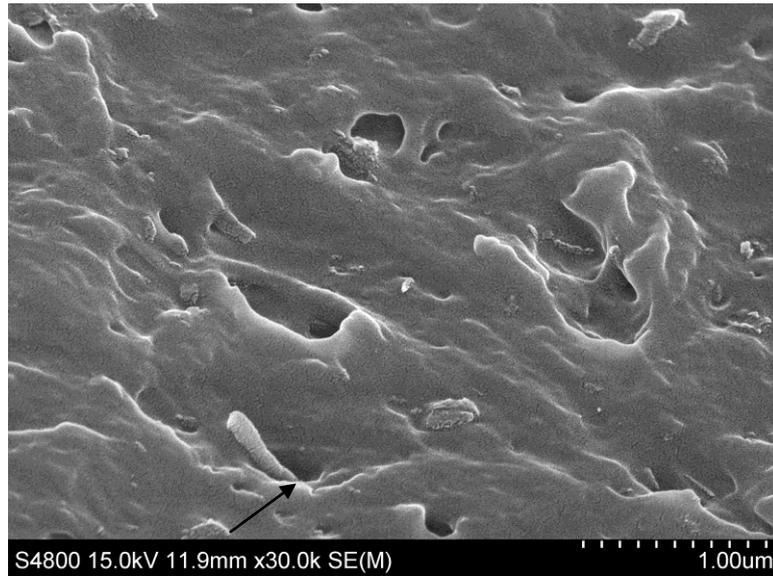


Figura 105. Imagen de SEM de la Superficie de fractura del compuesto PES/5% CNF

Para los compuestos de PPS/2,5% CNF, como se ilustra en la Figura 106, podemos determinar sitios en donde la dispersión es moderadamente buena, sin embargo se aprecian zonas de alta concentración de aglomerados, reflejándose en la mecánicas de los compuestos de PPS.

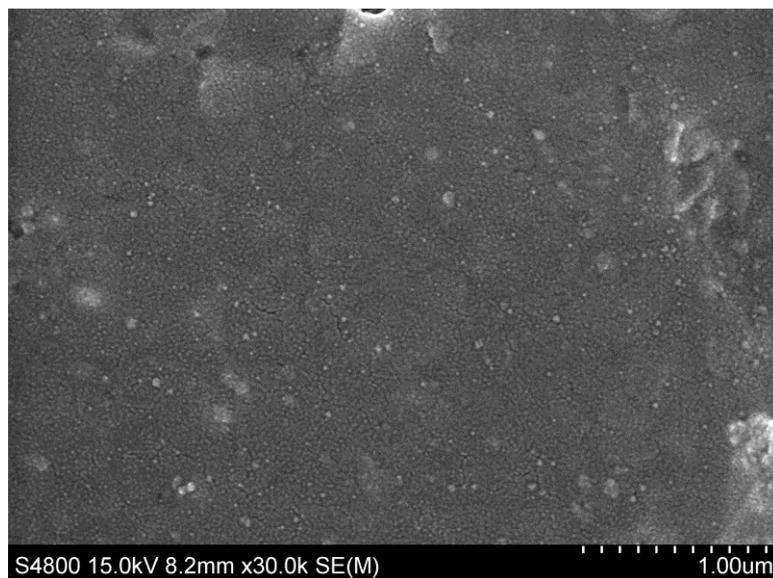


Figura 106. Imagen de SEM de la Superficie de fractura del compuesto PPS/2,5% CNF

La evaluación de las propiedades mecánicas conviene estudiarla a la luz de las ilustraciones anteriores. Con la ayuda de estas micrografías se pueden explicar algunos factores que influyen en el pobre aumento o en algunas ocasiones el descenso de las propiedades finales del compuesto con respecto a la resina pura. Aquí podemos valorar varios aspectos, en primer lugar, la dispersión en cada uno de los sistemas no fue el óptimo, las posibles causas pueden estar orientadas al alto volumen que representan las nanofibras de carbono con respecto al volumen de la matriz, esto puede dar a la formación de aglomerados de gran tamaño. En segundo lugar, una inadecuada interfase entre la matriz y las nanofibras, por tanto, no se puede obtener un canal para transferir las tensiones de la matriz a la fibra permitiendo que las nanofibras no cumplan con su propósito de refuerzo.

4.4.3 Análisis comparativo de las propiedades térmicas.

En este apartado se analizan las transiciones térmicas obtenidas a través de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para los compuestos PEEK/%CNF, PPS/%CNF y PES/%CNF. Las condiciones para los barridos de temperatura fueron ya mencionadas previamente en el estudio particular de cada uno de los sistemas.

Principalmente comentaremos los cambios en la temperatura de transición vítrea al introducir nanofibras de carbono. Para las matrices cristalinas determinaremos cómo afecta al grado de cristalinidad y al proceso de cristalización en frío al añadirle nanofibras de carbono. Los compuestos fueron obtenidos por medio del método de extruido e inyectado (E-MI)

Con el objeto homogenizar la estructura química de los dos polímeros semicristalinos estudiados se llevó a cabo un tratamiento de recocido en una estufa, para los compuestos de PEEK/%CNF a 220°C durante 30 minutos mientras para los compuestos con PPS/%CNF el tratamiento se realizó a 130°C durante 60 minutos.

Para el cálculo de la fracción cristalina en los compuestos se tomo la siguiente ecuación para determinar su valor porcentual:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \cdot (1 - w_f)} * 100 \quad (\text{Ecuación 34})$$

En donde ΔH_m^0 corresponde a la entalpía de fusión estándar para el cien por ciento del polímero en estado cristalino, el valor ΔH_m hace referencia a la entalpía de fusión y w_f al peso en gramos de la fibra. Los valores de las entalpías estándar de fusión para el PEEK y el PPS son 130 J/g [151], y 76,5J/g [10] respectivamente.

Los valores del grado de cristalinidad con respecto al contenido de nanofibras para los compuestos de PEEK/%CNF y PPS/%CNF son representados en la Figura 107. Las tendencias entre un sistema y otro son similares, se observan incrementos del grado de cristalinidad proporcionales al incremento del contenido de nanofibras de carbono. Sin embargo, para las formulaciones con el 5% en peso de nanofibras se puede contemplar una caída de la fracción cristalina que puede estar asociado a la presencia de una mayor cantidad de aglomerados que interfieren negativamente en el proceso de nucleación heterogénea del compuesto.

Una primera valoración de los resultados con respecto al incremento de la fracción cristalina del PEEK y del PPS revela un efecto de las nanofibras de carbono para mejorar el alineamiento de las cadenas poliméricas en torno a las superficies de contacto con las nanofibras acelerando el proceso de nucleación heterogénea de la matriz.

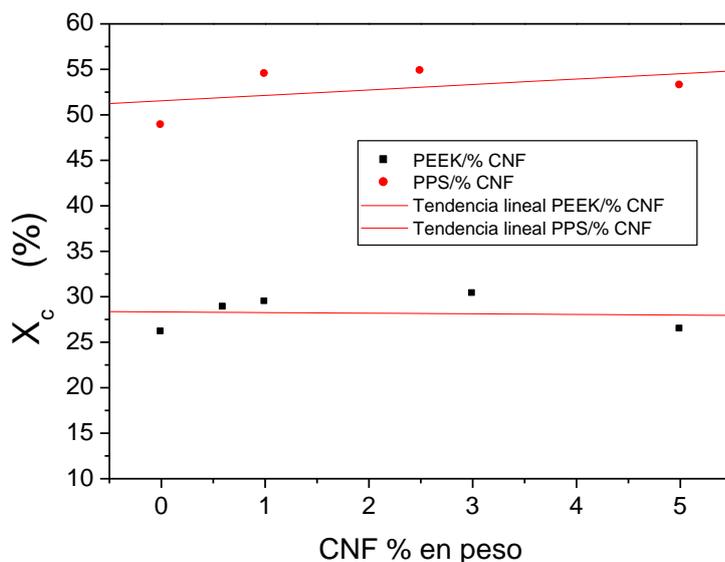


Figura 107. Variación del grado de cristalinidad X_c (%) con respecto al contenido de CNF para los compuestos PEEK/CNF, PPS/CNF y PES/CNF

En la Figura 108 representamos las temperaturas de transición vítrea obtenidas por medio de un calorímetro diferencial de barrido para los diferentes polímeros (PEEK, PPS y PES), también de sus compuestos con nanofibras de carbono. Los resultados con respecto a la T_g demuestran varios aspectos importantes con relación a la T_g de cada material, como por ejemplo, un incremento moderado de la T_g proporcional al aumento del contenido de nanofibras para los sistemas PEEK/CNF y PES/CNF. Para los compuestos de PPS con CNF, el valor de la T_g se mantiene constante en todo rango de compuestos.

Estos resultados nos dan una idea del comportamiento de la T_g tanto en materiales de morfología semicristalina como el PEEK y el PPS, así como, de una resina totalmente amorfa como la PES, lo que permite pensar, que el aumento de T_g inducido por el confinamiento de las cadenas por las nanofibras CNF puede ser posible en ambos tipos de matrices, semicristalinas y amorfas.

Además debemos reconocer que los polímeros de alto rendimiento se caracterizan por su elevada temperatura de transición vítrea (T_g), esta propiedad se debe fundamentalmente a su estructura química, compuesta por anillos bencénicos y otros tipos de elementos que le confieren rigidez a la cadena principal. A pesar de poseer buena rigidez, las CNF pueden interactuar para mejorar las propiedades térmicas de la matriz.

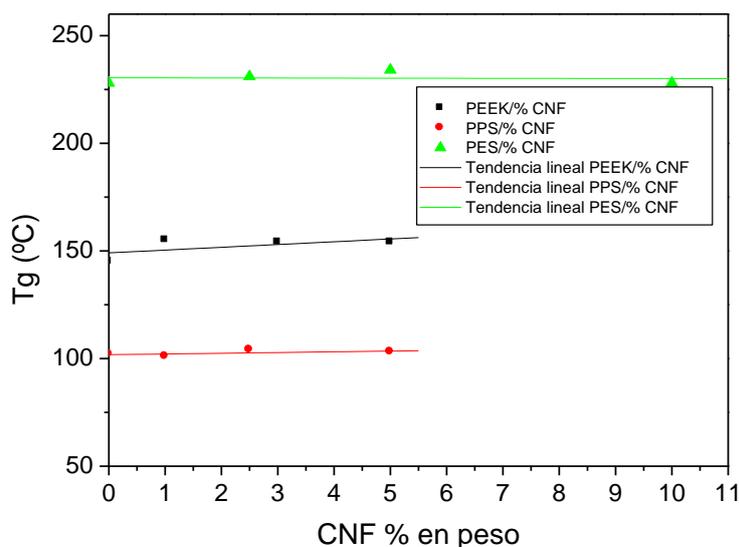


Figura 108 Variación de la T_g con respecto al contenido de CNF para los compuestos PEEK/CNF, PPS/CNF y PES/CNF

4.4.4 Medida de la fracción amorfa móvil (MAF) y rígida (RAF) del PPS y sus compuestos con nanofibras de carbono

La idea de estudiarla con más detalle la transición vítrea de uno de los polímeros semicristalinos objeto de estudio de esta tesis, el PPS, proviene de que en sus compuestos con nanofibras de carbono analizados mediante DMA en el apartado (4.2.2) se observó una doble transición sugiriendo la presencia de una fase amorfa rígida, además de una fase amorfa móvil. Los resultados del DMA del pico de disipación (la $\tan \delta$) revelaron la presencia de un segundo pico a $T=125^{\circ}\text{C}$ por encima del pico característico de la fase amorfa del PPS a 95°C .

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Este segundo pico se observa que disminuye a medida que se incrementa el porcentaje de nanofibras CNF presente en los materiales compuestos de matriz PPS.

Por tanto decidimos analizar el comportamiento de este polímero semicristalino, en presencia y ausencia de nanofibras de carbono, a la luz de un modelo de tres fases constituido de una fase amorfa móvil, una fase amorfa rígida y una fase cristalina.

Los ensayos fueron llevados a cabo mediante la calorimetría diferencial de barrido DSC 2920 (TA Instruments) utilizando argón como gas inerte. La velocidad de calentamiento fue de 20°C/min. Las expresiones para el cálculo de la fracción amorfa rígida (χ_{RA}), fracción amorfa móvil (χ_{MA}) y la fracción cristalina (X_c) fueron ya comentadas en el apartado 1.2.2.

El PPS es un material con una cristalinidad elevada y su velocidad de cristalización es demasiado rápida como para poder obtener una estructura totalmente amorfa. Para conocer el valor de la variación de la capacidad calorífica en la Tg correspondiente al PPS totalmente amorfo, ΔC_p^0 necesario para calcular la fracción amorfa rígida (χ_{RA}) se han extrapolado los valores de ΔC_p correspondientes al PPS con diferentes cristalinidades para un valor de cristalinidad cero. Los valores de las fracciones de cristalinidad obtenidas mediante tratamientos térmicos específicos al PPS y sus correspondientes valores de ΔC_p subsiguientes se muestran en la tabla 25.

Cristalinidad (%)	ΔC_p (J/g°C)
10	0,2592
14,5	0,2609
17,8	0,2436
18,9	0,2276
21	0,213
37,1	0,1678
45,1	0,1164
46,6	0,09074

Tabla 25 Valores obtenidos en el DSC del ΔC_p de diferentes cristalinidades para el PPS

RESULTADOS Y DISCUSIONES

De acuerdo con los valores obtenidos en la tabla 25, el valor de ΔC_p^0 que se obtiene es 0.315 J/g°C, obtenido de la extrapolación de los datos de los diferentes niveles de cristalinidad y sus correspondiente ΔC_p , como se muestra en la Figura 109.

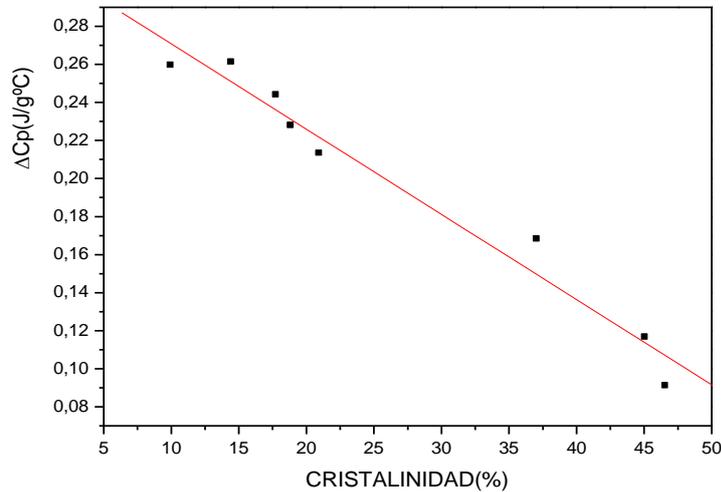


Figura 109 Extrapolación del ΔC_p a diferentes cristalinidades para el PPS puro

Con este valor de ΔC_p^0 utilizando las ecuaciones 6, 7 y 8 mencionadas en el apartado 1.2.2 podemos calcular las fracciones de la fase amorfa rígida y de la fase amorfa móvil, así como la fracción cristalina para el PPS a diferentes tratamientos térmicos. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 26.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - (\Delta H_c + \Delta H_{rc})}{\Delta H_m^0} \quad \text{(Ecuación 6)}$$

$$\chi_{RA} = 1 - \chi_c - \frac{\Delta C_p}{\Delta C_p^0} \quad \text{(Ecuación 7)}$$

$$\chi_{MA} = 1 - \chi_c - \chi_{RA} \quad \text{(Ecuación 8)}$$

RESULTADOS Y DISCUSIONES

PPS	X_{MA}	X_{RA}	X_c
Non-treated (quenched in nitrogen)	0.828	0.027	0.145
1 min at 120°C	0.533	0.096	0.371
5 min at 120°C	0.288	0.246	0.466
15 min at 120°C	0.233	0.268	0.499

Tabla 26 Valores de χ_{RA} , χ_{MA} y χ_c obtenidos para el PPS a temperatura constante (T=120°C) y diferentes tiempos de recocido

Del análisis de los valores de la tabla es de destacar que la fracción de fase amorfa rígida crece con el aumento de la cristalinidad. En la tabla 27 se muestran los valores obtenidos de las distintas fracciones amorfas, móvil y rígida junto con la fracción de los compuestos del PPS para el sistema PPS/CNF.

CNF %	$X_c(\%)$	ΔC_p	X_{MA}	X_{RA}
0	14.5	0.261	0.828	0.027
0.6	24.8	0.209	0.663	0.089
1	25.3	0.194	0.616	0.131
3	26.0	0.163	0.517	0.223
5	30.5	0.156	0.495	0.200

Tabla 27. Valores de ΔC_p , χ_{RA} , χ_{MA} y χ_c (%) obtenidos para el PPS y sus compuestos de PPS/CNF

4.4.5 Cálculo del parámetro de fragilidad dinámica.

En este apartado discutiremos los resultados obtenidos a partir de los valores de fragilidad dinámica para los sistemas PEEK/1%CNF, PPS/1%CNF y PES/1%CNF. En el caso de las muestras cristalinas se han realizado tratamientos térmicos previos a fin de homogenizar la estructura interna del material. Los tratamientos se realizaron en una

RESULTADOS Y DISCUSIONES

estufa a 190°C durante 40 min para el PEEK, mientras para el PPS fue de 140°C durante 40 min.

Las curvas master y la fragilidad dinámica se llevaron a cabo en un analizador dinámico-mecánico (DMA/SDT) A 861 de Mettler Toledo empleando un sistema de mordazas en modo de cizalla. Las condiciones para obtener las curvas master fueron realizadas en un rango de frecuencias entre 20 Hz y 0,01Hz en condiciones isotérmicas comprendidas entre Tg -30 °C y Tg +30 °C de acuerdo a las transiciones térmicas de cada matriz. Los incrementos de los isoterms fueron de 3°C.

Los valores calculados en condiciones isotérmicas a lo largo de la escala de frecuencia, son obtenidos de acuerdo al principio de superposición tiempo-temperatura. En la (Figura 110), se representa la curvas master para el PPS puro en un rango de frecuencias entre 20 Hz y 0,01Hz. El intervalo de temperatura en las vecindades de la Tg comprende isoterms que iban desde 90°C hasta 140°C. De esta forma se calcularon las curvas para los demás sistemas incluyendo los compuestos con nanofibras de carbono.

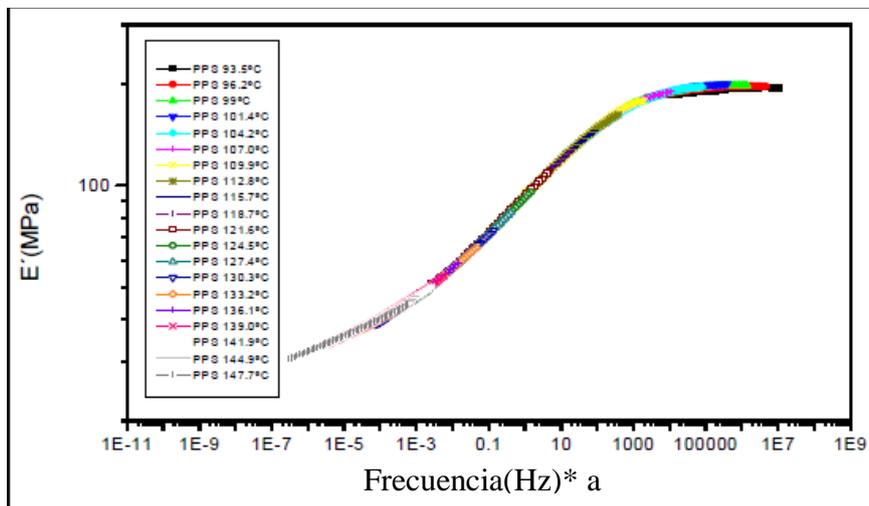


Figura 110. Curvas master del PPS sin refuerzo, rango de frecuencia 20-001 Hz

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Las teorías desarrolladas para el cálculo del parámetro de la fragilidad dinámica fueron comentadas en el apartado 1.2.2.3. Para el cálculo del parámetro de la fragilidad dinámica en el siguiente trabajo nos hemos apoyado en la teoría de Williams-Landel-Ferry (WLF) (ecuación 11). En esta expresión los valores de las constantes C_1 y C_2 se obtienen mediante el ajuste de los valores de una función hipérbola, obtenidos mediante la representación gráfica de los valores $-(\log a_T)$ Vs $T-T_g$ como se muestra en la Figura 111, y que son característicos para cada sistema. Una vez obtenidos los valores de C_1 y C_2 , calculamos el valor del parámetro de fragilidad (m) reemplazando estos valores en la ecuación 12.

$$\log \frac{\tau}{\tau_0} = \log a_T = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \quad (\text{Ecuación 11})$$

$$m = \left. \frac{d(\log a_T)}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g} = \frac{T_g C_1}{C_2} \quad (\text{Ecuación 12})$$

Este mismo procedimiento se llevó a cabo para el cálculo de los parámetros de fragilidad de las matrices PEEK, PPS, y PES de igual forma para los composites PEEK/1%CNF y PPS/1%CNF, PES/1%CNF resumido en la tabla 28.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

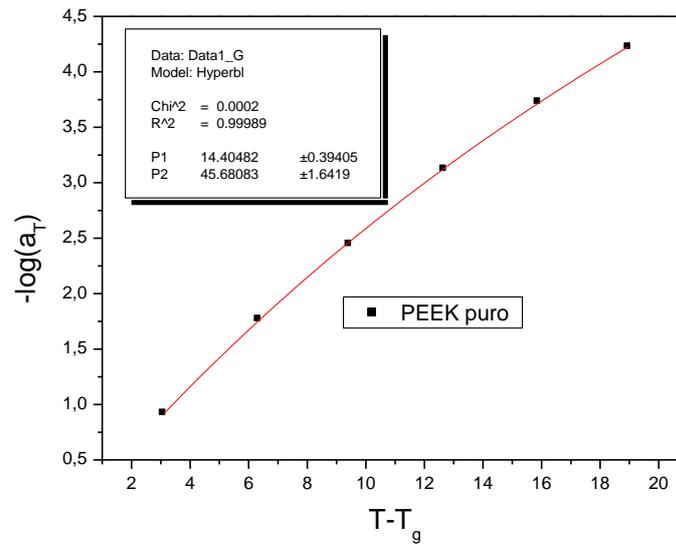


Figura 111 Cálculo de las constantes C_1 y C_2 para el PEEK puro

Sistema	T _g [°K]	C ₁	C ₂	<i>m</i>
PPS	388,75	18,00±0,79	84,00±3,6	84
PPS/1%CNF	389,13	11,70±0,7	47,18±3,8	97
PEEK	435,48	14,40±0,4	45,68±1,6	137
PEEK/1%CNF	435,17	5,407±0,3	17,20±1,6	137
PES	503,32	7,41±0,7	28,66±4,5	130
PES/1%CNF	504,72	7,86±1,0	31,71±5,5	125

Tabla 28 Valores de las constante C_1 y C_2 , para el cálculo del parámetro de fragilidad dinámica (m) para PPS, PEEK, PES y sus compuestos con 1% de nanofibras de carbono

Según la bibliografía el parámetro de fragilidad dinámica comprende para polímeros valores de m entre 40 y 200 [51]. Si m tiene un valor alto entonces el material está clasificado como un líquido frágil y por lo tanto los cambios conformacionales de las cadenas del polímero al pasar a lo largo de la transición se ven acelerados con respecto a cuando se tiene un líquido dinámicamente duro o resistente, cuyo valor de m es bajo.

Siguiendo este procedimiento se obtuvo un valor del parámetro de fragilidad para PPS sin refuerzo de $m = 84$. Este valor es relativamente bajo dentro de los parámetros de la fragilidad e indica una dificultad a cambiar su estado de conformación y relajarse sobre el enfriamiento alrededor de la T_g , en comparación con otros polímeros de ingeniería tales como polieterimida ($m = 214$), polisulfona ($m = 141$), o policarbonato ($m = 132$) [48].

El valor de m para el composite PPS/1%CNF es igual a 97, lo que indica un incremento del valor de la fragilidad asociado a la incorporación de nanofibras de carbono sugiriendo un aumento de volumen libre que puede ser la explicación a la desaparición del segundo pico de T_g de las curvas de DMA de la Figura 68 cuando aumenta el porcentaje de nanofibras de carbono del compuesto PPS/CNF. Este incremento en el valor de m puede estar asociado a pesar de que el alto valor de T_g de la fase rígida amorfa aparentemente indique un impedimento ejercido por las nanofibras de carbono a cambiar su estado de conformación. Sin embargo el volumen libre asociado puede ser mayor [48].

Para el PEEK puro el valor de la fragilidad dinámica $m=137$, este valor se puede considerar relativamente alto según se reporta en la referencia [52] para algunos polímeros con alta fragilidad, exhiben valores en el rango $100 < m > 220$. Por tanto estos materiales contienen una estructura rígida que contribuye a mantener la T_g a altas temperaturas.

Con respecto al sistema PEEK con nanofibras de carbono no representa cambios en el valor de fragilidad. Lo que nos permite pensar que las CNF, no contribuyen a incrementar la fragilidad dinámica manteniéndose el mismo valor de m .

El valor obtenido del parámetro de fragilidad para el PES puro ($m=130$) se encuentra dentro del grupo de materiales denominados muy frágiles. Sin embargo para los composites con 1% de nanofibras de carbono es $m = 117$, representa un valor algo inferior con respecto al índice de fragilidad si lo comparamos con el PES puro

4.4.6 Conclusiones

Esta cuarta sección del apartado cuarto de la tesis está dedicada a la presentación, análisis y discusión de los resultados obtenidos en las tres secciones anteriores dedicadas a los sistemas de base PEEK, PPS y PES respectivamente, subrayándose, a modo comparativo, el efecto de las nanofibras de carbono en las propiedades de los tres sistemas compuestos.

Los resultados obtenidos con relación a las propiedades mecánicas fueron distintos en función de la matriz termoplástica empleada. A pesar de obtenerse una mejora de las propiedades, esta es moderada. Pensamos que la preparación de los compuestos puede todavía ser optimizada para lograr una buena dispersión de las nanofibras en la matriz. Además, la interacción entre las fibras y la matriz puede ser mejorada a través de algún proceso específico de funcionalización de las nanofibras de carbono que pueda redundar en una mejora de las propiedades de la interfase fibra/matriz.

La dispersión de las fibras en la matriz fue analizada a través de imágenes de SEM constatándose la existencia de aglomerados que explican el aumento moderado de propiedades mecánicas obtenido. En cuanto a las propiedades térmicas se observaron leves incrementos tanto el grado de cristalinidad como en la Tg para los sistemas reforzados con CNF con respecto a las nanofibras. Podríamos pensar que las CNF pueden actuar como sitios dentro de la matriz que faciliten el alineamiento de las cadenas durante el enfriamiento facilitando los procesos de nucleación de los cristales en el caso del PPS y del PEEK.

Con respecto al estudio de la fase amorfa rígida podemos evidenciar la relación entre la cristalinidad y la fracción amorfa rígida: cuando aumenta la cristalinidad el valor de la fracción amorfa rígida es más elevado. Se han determinado así mismo los valores de fragilidad dinámica para el PEEK, PPS y PES. Según los valores obtenidos, estos materiales se pueden clasificar como materiales con estructuras formada por anillos bencénicos rígidos, y se pueden catalogar de dinámicamente frágiles, de más a menos en este orden: PEEK, PES y PPS.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los sistemas de material compuesto reforzados con nanofibras de carbono sólo presentan alguna modificación de la fragilidad dinámica en el caso del sistema PPS/CNF. Los otros dos sistemas PEEK/CNF y PES/CNF no presentan variaciones significativas del parámetro de fragilidad dinámica con respecto a la matriz pura

5 CONCLUSIONES GENERALES

La posibilidad de incorporar una segunda fase a escala nanométrica como refuerzo y en particular nanofibras de carbono o nanotubos de carbono en matrices termoplásticas está suscitando en los últimos años un gran interés científico y tecnológico debido a la posibilidad de mejorar sustancialmente las propiedades mecánicas de los materiales plásticos a través de procesos de fabricación de bajo coste.

Los polímeros de alto rendimiento como los estudiados en la presente tesis (PPS, PES y PEEK) son buenos candidatos para desarrollar nuevos materiales compuestos mediante la adición de nanofibras y nanotubos de carbono, para aplicaciones de máxima exigencia mecánica.

Los ensayos tribológicos realizados revelan el efecto positivo de la adición de las fibras de carbono a la matriz de PEEK pura. Sin embargo, en el caso de las nanofibras de carbono esta mejora no resulta tangible. Esto puede deberse a una pobre dispersión de las nanofibras de carbono en la matriz termoplástica y sugiere la posibilidad de incrementar el porcentaje de nanofibras de carbono añadido y/o mejorar la dispersión de las mismas en la matriz termoplástica para optimizar el comportamiento en cuanto a fricción y desgaste. Por todas estas razones para las nanofibras de carbono se plantean métodos de mejora del grado de dispersión con el objetivo de optimizar las propiedades de los nanocompuestos.

Mediante las cinéticas de cristalización en ausencia y presencia de nanorefuerzos de carbono de los termoplásticos cristalizables objeto de estudio en esta tesis, y de la aplicación de la teoría de cristalización de Avrami a los mismos, ha quedado demostrado el efecto nucleante de las nanofibras de carbono para el PEEK y el PPS, donde se observa una aceleración del proceso de cristalización, demostrándose así la eficiencia de las fibras de tamaño nanométrico en el proceso de nucleación heterogénea de las matrices poliméricas cristalizables.

CONCLUSIONES GENERALES

Las técnicas utilizadas en la preparación de nanocompuestos desde el fundido, y en especial los métodos de amasado y moldeado por compresión (A-MC) y extruido e inyectado (E-MI), constituyen métodos sencillos y convencionales de la producción de nanocompuestos termoplásticos a bajo coste. Sin embargo, cabe destacar que los nanocompuestos obtenidos por el método extruido e inyectado reportan mejores condiciones para la dispersión de las fibras de tamaño nanométrico en matrices termoplásticas.

Los resultados de los ensayos dinámico-mecánicos para el PPS y sus compuestos PPS/CNF revelan la existencia de dos picos de $\tan \delta$. La primera T_g se centra en torno a los 95°C y corresponde a la mayor parte de fase amorfa móvil, mientras que, una segunda transición vítrea coincide con la temperatura de cristalización en frío a 125°C y puede ser atribuida al confinamiento de la fase amorfa dentro de la región inter-lamellar o interesferulítica, dando lugar a la existencia de una fase amorfa rígida. La altura de la segunda T_g decrece con el aumento en el contenido de nanofibras de carbono presente, interpretándose como un impedimento al reordenamiento de las cadenas en fase amorfa rígida del PPS en presencia de las nanofibras CNF.

La fracción amorfa rígida y móvil determinadas por calorimetría diferencial de barrido para el PPS demuestran la relación entre un aumento de cristalinidad y un aumento en la fracción amorfa rígida. Sin embargo el efecto inducido por las nanofibras en el análisis de DMA, con la presencia de segundo pico de T_g , no se corresponde con las cantidades de fracción amorfa rígida para los materiales reforzados de nanofibras carbono, lo que sugiere un aumento del volumen libre del PPS en presencia de nanofibras de carbono.

La eficiencia en el comportamiento mecánico de compuestos de matriz termoplástica reforzados con nanofibras de carbono y nanotubos de carbono se basa principalmente en factores que involucran la dispersión de las nanopartículas en la matriz y el método de fabricación, ya sea en fundido o en disolución. Por otro lado, el grado de adherencia interfacial o compatibilidad entre los constituyentes juega un papel determinante en el comportamiento mecánico, y por tanto, las propiedades mecánicas obtenidas podrían

CONCLUSIONES GENERALES

verse significativamente mejoradas en el caso de que se utilizara alguna modificación superficial o funcionalización en superficie de las fibras, incrementándose así las fuerzas de interacción entre los componentes fibra y matriz.

La inclusión de nanofibras de carbono en la estructura química de las resinas estudiadas en el presente trabajo representa modificaciones en las transiciones termodinámicas de las matrices, principalmente atribuidas al confinamiento de las cadenas poliméricas ocasionado por la interacción de las nanofibras de carbono con la matriz.

Las contribuciones aportadas en la presente tesis doctoral permiten evaluar la eficiencia de los procesos de fabricación a escala industrial de compuestos de matriz termoplástica reforzados con fibras nanométricas de carbono. El futuro tanto de las nanofibras de carbono como de los nanotubos de carbono promete una nueva era de materiales compuestos con mejores prestaciones con respecto a los materiales tradicionales por sus excelentes propiedades.

Sin embargo, existen lagunas de conocimiento que deberán ser resueltas previamente para que la optimización de los sistemas nanoestructurados propuestos tengan aplicaciones en sectores como el aeroespacial, construcción, automoción o, incluso, biomédico. Entre estas lagunas se encuentra la necesidad de investigaciones en profundidad de la interfase polímero/nanorefuerto. Los esfuerzos deberán ir encaminados hacia aspectos tales como la funcionalización activa de los CNF y CNT para su integración en las distintas matrices poliméricas de interés.

La funcionalización además deberá encaminarse hacia el confinamiento, posicionamiento y alineamiento de los CNF y CNT en las matrices poliméricas. Los nuevos métodos de funcionalización deberán combinar el crecimiento de polímeros desde la superficie con las interacciones físicas y supramoleculares con las matrices poliméricas. Finalmente serán cruciales los estudios de modelización y caracterización de las intercaras entre los nanorefuerzos de carbono y las matrices de los nanocomposites poliméricos.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] F. J. Shakelford. *Ciencia de Materiales para Ingenieros*. 4ª edición, (1998)
- [2] J. Gehring. *Radiation Physys and Chemistry*, **57**, (2000) 361
- [3] Pardos, Françoise. "Plastics in the world to 2020." November (1999), 3034-3038
- [4] Pardos, Françoise. "Forecast for the World Plastics Industry to 2020." *Plastics Engineering*, November (1999), 53-57
- [5] R. Stewart. *Plastics Engineering*, (2008) 20-33
- [6] Biron. M. *Thermoplastics and Thermoplastic Composites*, Technical Information for plastics User. 1ª edición (2007)
- [7] G.S Zhuang, G.X. Sui, H. Meng, Z.S. Sun, R. Yang. *Composites Science and Technology*, **49**, 1172 (2007)
- [8] Z.P. Lu, K. Friedrich. *wear*, 181(1995) 624
- [9] G. Reitzel, G. Reuschel. *Kunststoffe Plast Europe*, **10** (2005) 132
- [10] J. N. Hay, D. A. Luck. *Polymer*, **42** (2001) 8297
- [11] C. Silvestre, E. D. Pace, R. Napolitano. *Journal of Polymer Science*, **39** (2001) 415
- [12] C. William D. *Ciencia e Ingeniería de Materiales*. 3ª edición 1996
- [13] J.Areizaga, M.M. Cortazar, J. M. Elorza, J.J. Iruin. Libro. Polimeros. Editorial Sintesis, Capitulo 9. 2002.
- [14] G. Zhang, D. Yan. *Journal of Applied Polymer Science*, **18** (2003) 2182
- [15] T.D. Fornes, D.R. Paul. *Polymer*, **44** (2003) 3945
- [16] L. B. Nohara. *Polimeros: Ciencia e Tecnologia*, **16** (2006) 104
- [17] T. H. Lee, F. Y. C. Boey, K. A. Khor. *Composite Science and Technology*, **53** (1995) 259
- [18] Y. C. Boey, T. H. Lee. *Polymer Testing*. **13** (1994) 47.
- [19] P. C. Guschl, H. S. Kim, J. U. Otaigbe. *Journal of Applied polymer Science*, **83** (2002) 1091.
- [20] J.J. Tierney, J.W. Gillespie Jr. *Composites parte A. appliedscience and manufacturing*, **35**, (2004) 547
- [21] Yang-Chuan Ke, Tian-Bin Wu, Yan-Feng Xia. *Polymer*, **48** (2007) 3324
- [22] J. M. Kenny, A Maffezzoli. *Polymer Engineering and Science*, **31** (1991) 607.
- [23] S. Chang chao, M. Chen and C. T. Chun. *Journal Polymer Research*, **5** (1998) 221

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [24] Y. Lee, R. S. Porter. *Polymer Engineering & Science*, **26** (1986) 633
- [25] G. P. Desio, L. Rebenfeld. *Journal of Applied Polymer Science*, **44** (1992) 1989
- [26] J. R. Sarasua, P. M. Remiro, J. Pouyet. *Polymer Composites*, **17** (1996) 468
- [27] J. R. Sarasua, P. M. Remiro, J. Pouyet. *Journal of Materials Science*, **30** (1995) 3501
- [28] J. R. Sarasua and J. Pouyet. *Journal of Materials Science*, **32** (1997) 533
- [29] M. Shibata, R. Yosomiya. Z Siang. *Journal of Applied. Polymer Science*, **74** (1999) 1686
- [30] A. Chatterjee, B. L. Deoputa. *Fiber and Polymers*, **4** (2003) 106
- [31] K. Lozano, E.V. Barrera. *J. Appl. Polym. Sci*, **79** (2001)125.
- [32] T.D Fornes, D.R. Paul. *Polymer*, **44** (2003) 3961
- [33] D. Wu, L. Wu, G. Yu, B. Xu. M. Zhang. *Polymer Engineering and Science*, (2008) 1057
- [34] S.Lee, M. Kim, A. Ogale. *Journal of Applied Polymer Science*, **106** (2007) 2605
- [35] R. Gomez Anton, J. R. Gil Tercero, *Los Plásticos y el Tratamiento de sus Residuos*, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, 1997.
- [36] P. Slobodian, *J. Therm. Anal. Cal.*, **94** (2008) 545
- [37] D. Cangialosi, A. Alegría, J. Colmenero. *Europhys. Lett.*, **70** (2005) 614
- [38] R. Androsch, B. Wunderlich. *Polymer*, **46** (2005) 12556
- [39] S.X. Lu, P. Cebe, M. Capel. *Macromolecules*, **30** (1997) 6243
- [40] S.X. Lu, P. Cebe. *Polymer*, **37** (1996) 4857
- [41] T. Jimbo, S. Asai, M. Sumita. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, **36** (1997) 381
- [42] A. Nogales A., T.A.Ezquerra, F. Batallan, B. Fric, E. Lopez-Cabarcos, F. J. Balta-Calleja. *Macromolecules*, **32** (1999) 2301
- [43] H. Xu, P. Cebe. *Polymer*, **46** (2005) 8734
- [44] E. Laredo, M. Grimau, A. Muller, A. Bello, N. Suarez. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **34** (1996) 2863
- [45] E. Zuza, J. M. Ugartemendia, A. Lopez, E. Meaurio, A. Lejardi, J.R. Sarasua. *Polymer*, **49** (2008) 4427
- [46] M. Arnoult, E. Dargent, J. F. Mano. *Polymer*, **48** (2007) 1012
- [47] C.A. Angell. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **131** (1991) 13

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [48] C.A. Angell. *Science*, **267** (1995) 1924
- [49] D. Huang, G.B. McKenna. *Journal of Chemical Physics*, **114** (2001) 5621
- [50] R. Bohme, K.L. Ngai, C.A. Angell, J. Plazek. *Journal of Chemical Physics*, **99** (1993) 4201
- [51] I. M. Hodge. *Journal of Non Crystalline Solids*, **202** (1996) 164
- [52] Q. Qin, B. McKenna. *Journal of Non Crystalline Solids*, **352**,(2006) 2977
- [53] J.R Sarasua, E. Zuza, N. Imaz, E. Meaurio. *Macromolecular Symposia*, **272** (2008) 81
- [54] M. Williamns, M.L. Landel, R.F. Ferry. *Journal of the American Chemical Society*, **77** (1955) 3701.
- [55] S. F.Willian. *Fundamentos de Ciencia de los Materiales*. 4^a edición. Editorial McGraw-Hill. 2006.
- [56] Miravete A. *Materiales Compuestos I*. Editorial Reverté. 2007.
- [57] M.L. Greene, R.W. Schwartz, J.W. Treleaven. *Carbon*, **40** (2002) 1226.
- [58] D.R. Askela. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. 3^a edición. International Thomson Editores, 2006.
- [59] E Pamula, P.G. Rouxhet. *Carbon*, **41** (2003) 1915
- [60] Steven W. Hudnut and D. D. L. Chung. *Carbon*, **33** (1995) 1631
- [61] Z. Jiang, H. Zhang, Z. Zhang, H. Murayama, K. Okamoto. *Composites: Part A*, **39** (2008) 1762.
- [62] H. Zhang, Z. Zhang, Claudia Breidt. *Composites Science and Technology*, **64** (2004) 2021
- [63] J.M. Barton, L Hamerton, J.R. Jones and J.C. Stedman. *Polymer*, **37** (1996) 4519.
- [64] M. Wanga, Q Kang, Ning Pan. *Applied Thermal Engineering*, **29** (2009) 418
- [65] J.F. Feller, I. Linossier, Y. Grohens. *Materials Letters*, **57** (2002) 64.
- [66] Z.Z Zhang, H.J. Songa, X.H Mena, Z.Z Luoa. *Wear*, **264** (2008) 599
- [67] J. Flock a, K. Friedrich, Q. Yuan. *Wear*, **(225–229)**, (1999) 304
- [68] C. Soutis. *Materials Science and Engineering A*, **412** (2005) 171.
- [69] L.A Utracki, Libro. *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*, Volumen 1, Rapra Technology Limited, 2004.
- [70] A. Pratheep, D. Depana, N. S. Tomerb, R. Singha. *Progress in Polymer Science*, **34** (2009) 479

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [71] M. Arroyo, M.A.L Machado. *Revista de Plasticos Modernos*, **83** (2002) 295
- [72] E.T. Thostenson, C. Li, T. Wei Chou. *Composites Science and Technology*, **65** (2005) 491
- [73] I. M.Gullon. *Boletin del Grupo Español de Carbon*, Junio (2007).
- [74] M. Schmid. *Plastics Engineering*, Europe Cover Sotory, Mayo (2007)
- [75] M. Endo, Y.A. Kim, T. Takeda, S.H Hong, T. Matusita, T. Hayashi, M.S. Dresselhaus. *Carbon* **39** (2001) 2003
- [76] M. Endo, Y.A. Kim, T. Hayashi, K Nishimura, T. Matusita, K. Miyashita, M.S. Dresselhaus. *Carbon* **39** (2001) 1287
- [77] A. Arenillas, S. Cuervo, A Dominguez, J. A. Menéndez, F. Rubiera, J. B. Parra, C. Merino, J.J Pis. *Thermochimica Acta*, **423** (2004) 99
- [78] J. I. Paredes, A Martinez-Alonso, J.M.D Tascon. *Carbon* **39** (2001) 1575
- [79] E.P.S Tan, C. T. Lim. *Composites Science and Technology*, **66** (2006) 1099
- [80] I. Martin-Gullon, J. Vera, J. A. Conesa, J. L. Gonzales, C Merino. *Carbon*, **44** (2006) 1572
- [81] M. Weisenberger, I.M. Gullon, J.V. Agullo, H.V. Rizo, C. Merino, R. Andrews, D. Qian, T. Rantell. *Carbon*, **47** (2009) 2211
- [82] S. Lijima, *Nature*, **354** (1991) 56
- [83] G. Matinez, M.A. Gómez. *Revista de Plásticos Modernos*, **90** (2005) 556
- [84] Q. Zeng, Z Li, Y. Zhou. *Journal of Natural Gas Chemistry*, **15** (2006) 235.
- [85] C. P. Poole Jr, F. J. Owens. *Introducción a la nanotecnología*, Editorial: Barcelona Reverté, (2007)
- [86] J. Huang, Z. Huang, X. Chen, F. Meng, M. Kon, J. Liu. *Materials Letters*, **60** (2006) 2312
- [87] H.L. Cox, British. *Journal of Applied Physics*, **3** (1952) 72
- [88] I.M. Daniel, O. Ishai.. *Engineering Mechanics of Composite Materials*. Segunda edición. Capitulo 3. 2005
- [89] D.Hull. *Materiales Compuestos*. Editorial Reverte, S.A. Capitulo 5. 1987.
- [90] B.D. Agarwal, L. J. Broutman, K. Chandrasshekhara. *Analysis and Performance of Fiber Composites*, Tercera edición, John Wiley & sons. 2006. Capitulo 4
- [91] S.P. Bao, S.C. Tjong. *Materials Science and Engineering A* **485** (2008) 508-516

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [92] H. Ma, J. Zeng, M. L. Realff, S. Kumar, D.A. Schiraldi, *Composites Science and Technology*, **63** (2003) 1617
- [93] O.S. Carneiro, J. A. Covas, C. A. Bernardo, G. Caldeira, F.W.J. Van Hattum, *Composites Science and Technology*, **58** (1998) 401
- [94] P. Richard, T. Prasse, J. Y. Cavaille, L. Chazeau, C. Gauthier, J. Duchet. *Materials Science and Engineering A*, **352** (2003) 344
- [95] C. Gauthier, L. Chazeau, T. Prasse, J.Y. Cavaille. *Composites Science and Technology*, **65** (2005) 335
- [96] M. Kim, Y. Bin Park, O. I. Okoli, C Zhang. *Composites Science and Technology*, **69** (2009) 335
- [97] A. Zhamu, Y. Hou, W. Zhong, J. J. Stone, J. Li, C. M. Lukehart. *Polymer Composites*, Society of Plastics Engineer (2007)
- [98] P. Hine, V. Broome, I. Ward. *Polymer*, **46** (2005) 10936
- [99] R. J. Kuriger, M. K. Alam, D.P. Anderson, R. L. Jacobsen. *Composites: Part A*, **33** (2002) 53
- [100] K. Lozano, S Yang, R. E. Jones. *Carbon*, **42** (2004) 2329
- [101] P. cortes, K. Lozano, E.V. Barrera, J. Bonilla-Rios. *Journal of Applied Polymer Science*, **89** (2003) 2527
- [102] K. Lozano, J. Bonilla-Rios E.V. Barrera. *Journal of Applied Polymer Science*, **80** (2001) 1162
- [103] C.E. Hong, J.H. Lee, P. Kalappa, S.G. Advani. *Composites Science and Technology*, **67** (2007) 1027
- [104] M. M. Hasan, Y. Zhou, S. Jeelani. *Materials Letters*, **61** (2007) 1134
- [105] X. Shui, D.D.L Chung, Conducting polymer-matrix composites containing carbon filaments of submicron diameter. Proceedings of the 38th International SAMPE Symposium, 10-13 may 1993. pp. 1869-1875.
- [106] C.A. Cooper, D. Ravicha, D. Lipsb, J. Mayerb, H.D. Wagnera, *Composites Science and Technology*, **62** (2002) 1105.
- [107] Y.K Choi, K. I. Sugimoto, S. M. Song, M. Endo. *Materials Letters*, **59** (2005) 3514
- [108] J. Sandler, H Windle, P. Werner, V. Altstadt, M.V. ES, M.S.P- Shaffer. *Journal of Materials Science*, **38** (2003) 2135.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [109] M.S.P- Shaffer, J.K.W. Sandler, S. Pegel, A.H. Windle, F.Gojny, K. Schulte, M. Cadek, W.J. Blau, J. Lohmar, M. V. Es. *NSTI-Nanotech*, **3** (2004) 280
- [110] Jan Sandler, M.S.P. Shaffer, Y.M. Lam, A.H. Windle, P. Werner, V. Altstadt, J. Nastalczyk, G. Broza, K Shulte, C.A. Keun. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **706** (2002) 105.
- [111] J. Sandler, P. Werner, M.S.P. Shaffer, V. Demchuk, V. Altstadt, Alan H. Windle. *Composites: Part A: Applied Science Manufacturing*, **33** (2002) 1033.
- [112] P. Werner, V. Altstad, R. Jaskulka, O. Jacobs, J.K.W. Sandler, M.S.P. Shaffer, A. H. Windle. *Wear*, **257** (2004) 1006.
- [113] V. Altstaedt, P. Werner, J. Sandler. *Polimeros: Ciência e Tecnologia*, **13** (2003) 218
- [114] S. Agarwal, M. Masud K. Khan, R. K. Gupta. *Polymer Engineering and Science*, Society of Plastics Engineers (2008) 2474
- [115] E. Hammel, X. Tang, M. Trampert, T. Schmitt, K. Mauthner, A. Eder, P. Pötschke. *Carbon*, **42** (2004) 1153
- [116] C.E. Hong, J. H. Lee, P. Kalappa, S.G. Advani. *Composites Science and Technology* **67** (2007) 1027
- [117] A.R. Bhattacharyya, T.V. Sreekumara, T. Liua, S. Kumara, L. M. Ericsonb, Robert, H. Hauge, R. E. Smalley. *Polymer*,**44** (2003) 2373
- [118] Z. Li, G. Luo, F. Wei, Y. Huang. *Composites Science and Technology*, **66** (2006) 1022
- [119] W. Chen, X. Tao, Y. Liu. *Composites Science and Technology*, **66** (2006) 3029
- [120] Z. Ounaies, C. Park, K.E. Wise, E.J. Siochi, J.S. Harrison. *Composites Science and Technology*, **63** (2003) 1637
- [121] M. Kim, Y.B. Park, O.I. Okoli, C. Zhang. *Composites Science and Technology*, **69**, (2009) 335.
- [122] Y.J. Kim, T.S. Shin, H.D. Choi, J.H. Kwon, Y.C. Chung, H.G. Yoon. *Carbon* **43** (2005) 23.
- [123] M.J. Rivas, J.R. Ganzer, M. L. Cosme, Nanotubos de Carbono Aplicaciones, Informe de Vigilancia Tecnológica, Julio de 2007
- [124] <http://nanotechweb.org/cws/article/tech/22597>
- [125] B. Zhao, H. Hu, S. K. Mandal, and R.C. Haddon, *Chemical Material*, **17** (2005) 3235

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [126] N. Sinha, J.T.W. Yeow. *IEEE Transactions on Nanobioscience*, **4** (2005) 180
- [127] G.G. Tibbetts, M.L. Lake, K.L. Strong, B.P. Rice. *Composites Science and Technology*, **67** (2007) 1709
- [128] C. Merino, P. Soto, E.V Ortego, J.M. Gomez, F. Pico, J.M. Rojo. *Carbon*, **43** (2005) 551
- [129] B. Jun Lee, S.R. Sivakkumar, J.M. Ko, J.H Kim, S.M Jo, D.Y. Kim. *Journal of Power Sources*, **168** (2007) 546
- [130] C Merino, G Ruiz, P Soto, A Melgar, I Gobernado, N. Villarreal, J.M Gómez De Salazar, “Desarrollo de nanofibras de carbono. Parte 2: Posibles aplicaciones y acciones futuras”. The International Conference on Carbon (Oviedo, Spain, 2003)
- [131] X.G. Li, M.R. Huang, H. Bai. *Journal of applied Polymer Science*, **83** (2002) 1940
- [132] K.L. Massey, *Permeability Properties of Plastics and Elastomers* (Second Edition), 2002, Pages 293-294
- [133] H.B. Qiaoa, Q. Guoa, A.G. Tianb, G.L. Pana, L.B Xua. *Tribology International* **40** (2007) 105
- [134] X. Hou, C.X. Shan, K.L. Choy. *Surface & Coatings Technology*, **202** (2008) 2287
- [135] Z.P. Lu, K. Friedrich. *Wear*, **181-183** (1995) 624
- [136] P. Mapleston, *Plastics Engineering*, Europe Cover Sotory, **Junio** (2007)
- [137] S.M. Kurtza, J.N. Devinec, *Biomaterials*, **28** (2007) 4845
- [138] M.S.A. Bakar, M.H.W. Cheng, S.M. Tang, S.C. Yu, K. Liao, C.T. Tan, K.A. Khor, P. Cheang. *Biomaterials*, **24**, (2003) 2245
- [139] G. Wu, S. Gan, L. Cui, Y. Xu, *Applied Surface Science*, **254** (2008) 7080.
- [140] E. Doring, *Kunststoffe-German Plastics*, **80**, (1990) 1990.
- [141] A.N. Imtani, V.K. Jindal. *Carbon*, **47**, (2 0 0 9) 3 2 4 7
- [142] M. Paradise, T. Goswami. *Materials and Design*, **28** (2007) 1477
- [143] M.A. LLorente, A.H. Zubiaga, *Técnicas de Caracterización en Polímeros*, (1991)
- [144] V.B.F. Mathot, *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers* (1986) capitulo 3.
- [145] K.P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis:A Practical Introduction*, (1999) Capitulo 1.
- [146] E.A. Turi, *Thermal characterization of polymeric materials* (1997) capitulo 1
- [147] E. Plati, J.G. Williams. *Polymer Engineering and Science*, **15** (1975) 476

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [148] W. Brostow, J.L. Deborde, M. Jaklewicz, P. Olszynski. *Journal of Materials Education*, **24** (2003) 119
- [149] J.M. Albella, A.M. Cintas, T. Miranda, J.M. Serratoso, *Introducción a la Ciencia de Materiales: Técnicas Preparación y Caracterización*, (1993) Capitulo 14.
- [150] T. P. Bigioni, B. A. Cruden. *Journal of Nanomaterials*, **2008** (2008) 1
- [151] J. Cao, W. Su, Z. Wu. *Polymer*, **37** (1996) 4579
- [152] D.C. Bassett, R.H. Olley, I.A.M. Al Raheil. *Polymer*, **29** (1998) 1745
- [153] M.J. Jenkins. *Polymer*, **42** (2001) 1981
- [154] S. Tan, A. Su, J. Luo, E. Zhou. *Polymer*, **40** (1999) 1223
- [155] J. Cao, W. Su, Z. Wu, J. Liu, T. Kitayama, K. Hatada. *Polymer*, **37** (1996) 4579
- [156] P. Cebe, S.D. Hong. *Polymer*, **27** (1986) 1183
- [157] Shang-Lin Gao, Jang-Kyo Kim. *Composites: Part A*, **31** (2000) 517
- [158] Q. Mingbi, X. Xiaonan, Z. Jun, W. Wei, Q. Zongneng. *Thermochimica Acta*, **134**, (1988) 223
- [159] S.C. Chao, M. Chen, C.T. Chung. *Journal of Polymer Research*, **5** (1998) 221
- [160] C.N. Velisaris, J. C. Seferis. *Polymer Engineering and Science*, **26** (1985) 1574
- [161] G. W. Lee, S. Jagannathan, H.G. Chae, M.L. Minus, Satish Kumar. *Polymer*, **49** (2008) 1831
- [162] A.R. Bhattacharyya, T.V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L.M. Ericson, R. H. Hauge, R.E. Smalley. *Polymer*, **44** (2003) 2373
- [163] A.M. Diez-Pascual, M. Naffakh, M.A. Gomez, C. Marco, G. Ellis, M.T Martínez, Alejandro Ansón, J.M.G. Domínguez, Y.M. Rubic, Benoit Simard. *Carbon*, **47** (2009) 3079
- [164] D.D.L. Chung. *Carbon*, **39** 119 (2001)
- [165] J. Hanchi, N.S. Eiss, Jr. *Wear*, **203-204** (1997) 380
- [166] J. P. Davim, R. Cardoso. *Wear*, **266** (2009) 795
- [167] Y. Yamamoto, M. Hashimoto. *Wear*, **257** (2004) 181
- [168] H. Voss, K. Friedrich. *Wear*, **116** (1987) 1
- [169] Q. Wang, J. Xu, W. Shen, W. Liu. *Wear*, **196** (1996) 82
- [170] G. Pan, Q. Gu, W. Zhang, A. Tian. *Wear*, **266** (2009) 1208
- [171] Q. Wang, Q. Xue, H. Liu, W. Shen, J. Xu. *Wear*, **198** (1996) 216
- [172] Q.H. Wang, J. Xu, W. Shen, Q. Xue. *Wear*, **209** (1997) 316

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [173] B.G. Risch, S. Srinivas, G.L. Wilkes, J.F. Geibel, C. Ash, S. Whites, M. Hicks. *Polymer*, **37** (1996) 3623
- [174] L.C. López, G. L. Wilkes. *Polymer*, **29** (1988) 106
- [175] L. I. Minkova, P. L. Magagnini. *Polymer*, **36** (1995) 2059
- [176] R.C Zhang, Y. Xu, A. Lu, K. Cheng, Y. Huang, Z.M. Li. *Polymer*, **49** (2008) 2604
- [177] J. P. Jog, V. M. Nadkarni. *Polymer Science and Engineering*, **30** (1985) 997
- [178] G.Z. Papageorgiou, D.S. Achilias, D.N. Bikiaris, G.P. Karayannidis. *Thermochimica Acta*, **427** (2005) 117
- [179] J. Yang, T. Xu, A. Lub, Q. Zhang, H. Tan, Q. Fu. *Composites Science and Technology*, **69** (2009) 147
- [180] G. Curtzwiler, J. Singh, J. Miltz, J. Doi, K. Vorst. *Journal of Applied Polymer Science*, **109** (2008) 225
- [181] K. J. L. Burg, and S. W. Shalaby. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, (2008), Pag 6837-6839
- [182] H. Kumazawa, J.S. Wang, E. Sada. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **31** (1993) 881
- [183] V.A. Pham, J.P. Santerre, T. Matsuura, and R.M. Narbaitz. *Journal of Applied Polymer Science*, **73** (1999) 1363
- [184] J.F. Li, Z.L. Xu, Hu Yang, L.Y. Yu, M. Lu. *Applied Surface Science*, **255** (2009) 4725
- [185] S.C. Jana, S. Jain. *Polymer*, **42** (2001) 6897
- [186] B. Fragneaud, K. Masenelli-Varlot, A. Gonzalez-Montiel, M. Terrones, J.Y. Cavaillé. *Composites Science and Technology*, **68** (2008) 3265
- [187] J.Q. Pham, C.A. Mitchell, J. Bahr, J. Tour, R. Krishnamoorti, P.F. Green. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **41** (2003) 3339
- [188] Y. Xu, B. Higgins, W. J. Brittain. *Polymer*, **46** (2005) 799
- [189] J.R. Sarasua, J. Pouyet. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, **11** (1998) 1
- [190] T.M. Wu, S.H. Yang. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **44** (2006) 3185
- [191] J. Zenga, B. Saltysiak, W.S. Johnson, D.A. Schiraldi, S. Kumar. *Composites: Part B engineering*, **35** (2004) 245

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [192] B.K. Satapathy, R. Weidisch, P. Potschke, A. Janke. *Composites Science and Technology*, **67** (2007) 867
- [193] W.J Lee, S.E Lee, C.G. Kim. *Composite Structures*, **76** (2006) 406
- [194] Y.-K. Choi, K. Sugimoto, S.M. Song, Y. Gotoh, Y. Ohkoshi, M. Endo. *Carbon*, **43** (2005) 2199
- [195] J. Xiong, Z. Zheng, X. Qin, M. Li, H. Li, X. Wang. *Carbon*, **44** (2006) 2701
- [196] S. Kumar, T. Rath, R.N. Mahaling, C.K. Das. *Composites: Part A*, **38** (2007) 1304
- [197] G. Wu. *Journal Polymer*, **29** (1997) 705
- [198] Y.K. Choi, K. Sugimoto, S.M. Song, M. Endo. *Composites: Part A Applied Science and Manufacturing*, **37** (2006) 1944
- [199] J.L. Arana, y J.J. Gonzáles. *Mecánica de Fractura*, Servicio editorial Universidad del País Vasco.
- [200] R. Chaos-Morán, M.R. Gude, M.D. Escalera, A. Ureña. *Anales de Mecánica de la Fractura* 25, **1** (2008) 257
- [201] K. Lozano, S. Yang, R.E. Jones. *Carbon*, **42** (2004) 2329
- [202] T. Yokozeki, Y. Iwahori, M. Ishibashi, T. Yanagisawa, K. Imai, M. Arai, T. Takahashi, K. Enomoto. *Composites Science and Technology*, **69** (2009) 2268
- [203] M. Arai, Y. Noro, K. Sugimoto, M. Endo. *Composites Science and Technology*, **68** (2008) 516
- [204] G.M.Lin and J.K.L. Lai. *Journal of Materials Science*, **28** (1993) 5240
- [205] J. Vera-Agullo, A. Glória-Pereira, H. Varela-Rizo, J.L. Gonzalez, I. Martin-Gullon. *Composites Science and Technology*, **69** (2009) 1521