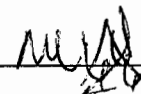


# TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

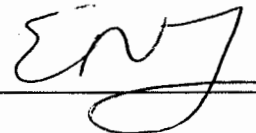
---

AUTOR: MARÍA ELENA ESPARZA JUÁREZ FIRMA

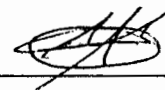


TITULO: Nanocompuestos de Poliésteres con Nanofibras de Carbono y con Nanofibras de Carbono Carboxiladas: Dispersión, Interacciones, Morfología y Propiedades.

ASESORES: Dr. Eduardo Ramírez Vargas FIRMA



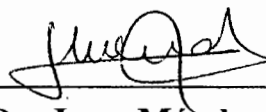
Dr. Carlos Alberto Avila Orta FIRMA



El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 16 de julio de 2010



Dr. Juan Méndez Nonell  
Director General del CIQA



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA  
APLICADA**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE  
POLÍMEROS**

**TESIS DOCTORAL**

**“Nanocompuestos de Poliésteres con Nanofibras de  
Carbono:  
Dispersión, Interacciones, Morfología y Propiedades”**

**Presenta:**

**MC MARIA ELENA ESPARZA JUÁREZ**

**Asesores:**

**DR. EDUARDO RAMÍREZ VARGAS**

**DR. CARLOS A. ÁVILA ORTA**

Saltillo, Coahuila

Agosto 2010

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros**

**TESIS**

**Nanocompuestos de Poliésteres con Nanofibras de Carbono y con Nanofibras de Carbono Carboxiladas: Dispersión, Interacciones, Morfología y Propiedades**

*Presentada por:*

**MARÍA ELENA ESPARZA JUÁREZ**

*Para obtener el grado de:*

**DOCTOR EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS**

*Asesorada por:*

**Dr. Eduardo Ramírez Vargas**

**Dr. Carlos Alberto Avila Orta**

**SINODALES**



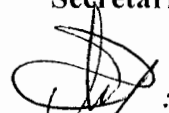
**Dr. Francisco Javier Rodríguez González**  
**Presidente**



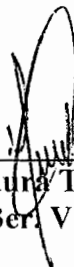
**Dr. Juan Guillermo Martínez Colunga**  
**Secretario**



**Dr. Luis Francisco Ramos de Valle**  
**1er. Vocal**



**Dra. Aidé Sáenz Galindo**  
**2do. Vocal**



**Dra. Maura Tellez Rosas**  
**3er. Vocal**

## DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 16 de julio de 2010



MARÍA ELENA ESPARZA JUÁREZ

Nombre y Firma

Este trabajo de investigación fue desarrollado en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) gracias al apoyo de la misma institución y al Consejo Nacional para la Ciencia y la Tecnología (CONACyT) a través de los proyectos 43983 y 49551Y.

*Agradezco a Dios la maravillosa oportunidad de vivir*

*A mis Padres por darme la vida y cuidar de mí*

*A Galo, Galo, Aida y Yair,*

*compañeros inseparables*

---

## AGRADECIMIENTOS

---

Agradezco el apoyo económico brindado por el Consejo Nacional para la Ciencia y la Tecnología (CONACyT) a través de los proyectos 43983 y 49551. Agradezco al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo de investigación.

Mi gratitud a mis asesores, Dr. Eduardo Ramírez Vargas y Dr. Carlos Alberto Ávila Orta por la confianza depositada en mí para la realización de este proyecto de investigación.

Agradezco al comité de evaluación formado por el Dr. Luis Francisco Ramos de Valle, Dr. Francisco Rodríguez González, Dr. Juan Guillermo Martínez Colunga, Dra. M. Maura Téllez Rosas y Dra. Aidé Saénz Galindo, por sus valiosos comentarios y sugerencias.

Agradezco al Dr. Juan Méndez Nonell, Director del CIQA, al Director de Posgrado, Dr. Luis E. Elizalde Herrera y a la coordinadora de posgrado M.C. Gladys de los Santos Villarreal por el apoyo recibido.

Agradezco también a la M.C. Isaura Guadalupe Yáñez Flores, M.C. Leticia Rodríguez González, Dr. Dámaso Rodríguez Navarro, Dra. Leticia Larios López, Dra. Silvia G. Solís R. y a la M.C. María Luisa López Quintanilla.

Agradezco su apoyo para la caracterización fisicoquímica a la **M.C. Silvia Torres Rincón**, y a la **L.C.Q. Gabriela Padrón Gamboa**. Por el apoyo brindado para la caracterización morfológica y térmica, agradezco a la **L.C.Q. Miryam Lozano Estrada**, **Lic. Josefina Zamora**, a la **M.C. Blanca Huerta**, a la **L.C.Q. Guadalupe Méndez Padilla**, al **L.C.Q. Luis Enrique Reyes Vielma**, **M.C. Marcelina Sánchez Adame**, a la **M.C. Anabel Ochoa Córdova**, **M.P. José Ángel Sánchez Molina**, **L.C.Q. Sandra Luz Ramos Ramírez**, **L.C.Q. José Javier Borjas Ramos** y **L.C.Q. J. Alejandro Espinosa Muñoz**. Agradezco a la **L.C.Q. Janet Anaid Valdez Garza** su soporte para el estudio de las diferentes propiedades de los materiales analizados.

Agradezco por su apoyo administrativo a la **Lic. Nancy Contreras Espinoza** y a la **C.P. Imelda Vargas**.

Agradezco a la Coordinación de Servicios Bibliotecarios, particularmente la M.C. Brunilda Seguí Knocker, **Lic. Patricia del Carmen Siller**, al **Técnico Daniel Alvarado Medrano** y al **LCQ José Luis de la Peña Solís**

A todos mis compañeros y amigos por el apoyo incondicional que me brindaron a lo largo del desarrollo del trabajo de investigación, muchas gracias.

## RESUMEN

El tema central de esta investigación es la elucidación de los fenómenos que ocurren durante las transiciones de fase de nanocompuestos de poliéster con nanofibras de carbono (CNFs). Para el análisis de lo anteriormente planteado, se prepararon nanocompuestos de PET y de PBT con nanofibras de carbono (CNFs) y con nanofibras de carbono modificadas con grupos carboxílicos (MCNFs), mediante mezclado en fundido. La finalidad de introducir grupos carboxílicos en las CNFs es evaluar el efecto de la presencia de este grupo en el nanocompuesto, ya que la lenta velocidad de cristalización del PET permite analizar si alguna de las secciones de las cadenas poliméricas que constituyen la unidad estructural del PET: grupos aromáticos, éster o sección alifática, presentan una mayor interacción con las CNFs. Para alcanzar el objetivo de la investigación, se emplearon calorimetría diferencial de barrido (DSC, MDSC), dispersión de rayos X (SAXS, WAXD), microscopía electrónica (SEM, TEM) y se evaluaron la conductividad eléctrica, las propiedades mecánicas y la degradación térmica. De acuerdo a los resultados, se observó que las CNFs actúan como agentes de nucleación y, que esta actividad depende de la naturaleza química de la superficie. El análisis de Ozawa indica que al introducir CNFs en el sistema, la morfología de las estructuras cristalinas, en la escala de micrómetros, cambia de esfera a cilindro, lo cual puede interpretarse como una restricción espacial, que confina el desarrollo de las estructuras cristalinas a una o dos dimensiones. La incorporación de las CNFs o de MCNFs en PET no modifica la estructura triclinica del PET, pero sí permite que la cristalinidad del sistema cambie de acuerdo a la velocidad de enfriamiento. Otro aspecto observado fue, que al formular los sistemas con MCNFs, la cristalinidad cambió en grado mínimo, lo cual también se presentó en los nanocompuestos de PET y de PBT. Lo anterior sugiere la posibilidad de que los grupos funcionales inhiban el depósito ordenado de las cadenas poliméricas durante la cristalización. Fue posible determinar que la velocidad de enfriamiento y la naturaleza de la química superficial de las CNFs tienen efecto sobre la conductividad eléctrica, presentando una mayor conductividad los nanocompuestos con CNFs, que al ser analizados con microscopía electrónica, presentan dispersión más pobre en la matriz polimérica. Las MCNFs confieren un incremento mínimo en el módulo en relación a las CNFs. La estabilidad térmica de los nanocompuestos no se modifica, independientemente de la concentración y de la naturaleza química de las CNFs.



# INDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>2. ANTECEDENTES.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Polímeros con Nanocargas.....</b>	<b>3</b>
2.1.1 Dispersión.....	3
2.1.1.1 En Solución .....	4
2.1.1.2 En Fundido .....	4
2.1.1.3 En Polimerización in situ .....	5
2.1.2 Interacciones .....	6
2.1.2.1 Funcionalización .....	6
<b>2.2. Poliésteres.....</b>	<b>7</b>
2.2.1 Polietilen tereftalato (PET).....	7
2.2.1.1 Generalidades .....	8
2.2.1.2 Síntesis .....	8
2.2.1.3 Morfología.....	8
2.2.1.4 Propiedades .....	9
2.2.1.5 Aplicaciones .....	12
2.2.2 Poli(butilen tereftalato) (PBT).....	12
2.2.2.1 Generalidades .....	13
2.2.2.2 Síntesis .....	13
2.2.2.3 Morfología.....	13
2.2.2.4 Propiedades .....	15
2.2.2.5 Aplicaciones .....	15
2.2.3 Cristalización .....	16
2.2.3.1 Cristalización Isotérmica.....	17
2.2.3.2 Cristalización No-isotérmica.....	18
2.2.3.3 Cristalización Inducida por esfuerzo.....	22
2.2.4 Fusión .....	22
2.2.5 Procesamiento.....	23
2.2.4.1 Moldeo por Inyección .....	23
2.2.4.2 Extrusión .....	24

<b>2.3. Nanocargas de carbono.....</b>	<b>25</b>
2.3.1 Nanocargas Cilíndricas de Carbono .....	25
2.3.2 Nanofibras de Carbono .....	25
2.3.3 Tipos de nanofibras de carbono.....	25
2.3.4 Propiedades y aplicaciones.....	26
2.3.5 Modificación superficial de CNFs.....	26
2.3.6 Métodos de funcionalización.....	27
2.3.6.1 No Covalente.....	28
2.3.6.2 Covalente.....	29
<b>2.4. Nanocompuestos de Poliéster/nanofibras de carbono.....</b>	<b>33</b>
2.4.1 PET/nanofibras de carbono .....	33
2.4.2 PBT/nanofibras de carbono .....	34
2.4.3 Propiedades.....	34
<b>3. HIPÓTESIS.....</b>	<b>38</b>
<b>4. OBJETIVOS.....</b>	<b>39</b>
<b>5. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>40</b>
<b>5.1 MATERIALES.....</b>	<b>40</b>
<b>5.2 METODOLOGÍA .....</b>	<b>40</b>
5.2.1 Modificación superficial de nanofibras de carbono (CNFs) .....	41
5.2.2 Preparación de nanocompuestos.....	41
5.2.3 Tratamiento isotérmico.....	43
5.2.4 Tratamiento no-isotérmico .....	44
5.2.5 Preparación de muestras con dimensiones controladas.....	44
<b>5.3 Técnicas de caracterización de materiales y de nanocompuestos.....</b>	<b>45</b>
5.3.1 Caracterización fisicoquímica .....	46
5.3.2 Caracterización morfológica .....	47
5.3.3 Caracterización térmica .....	49
5.3.4 Caracterización de propiedades.....	49
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>52</b>
<b>6.1. Nanofibras de carbono. Carboxilación con HNO<sub>3</sub> y microondas .....</b>	<b>52</b>
6.1.1. Tratamiento químico .....	53
6.1.2. Morfología .....	57

6.1.3.	Funcionalización de las CNFs .....	64
6.1.4.	Grupos polares en MCNFs.....	68
6.1.5.	Grado de funcionalización .....	69
6.1.6.	Estabilidad térmica de CNFs y de MCNFs.....	72
6.1.7.	Estabilidad térmica de grupos carboxílicos en MCNFs.....	75
6.1.8.	Conclusiones .....	76
<b>6.2</b>	<b>Nanocompuestos. Parte I. Efecto del grupo carboxílico .....</b>	<b>76</b>
6.2.1.	Dispersión .....	77
6.2.1.1.	Dispersión mediante FE-SEM.....	77
6.2.1.2.	Dispersión mediante TEM .....	78
6.2.2.	Interacciones .....	80
6.2.2.1.	Cristalización isotérmica.....	80
6.2.2.2.	Cristalización no-isotérmica.....	85
6.2.3.	Morfología .....	90
6.2.3.1.	Análisis morfológico de Ozawa.....	91
6.2.3.2.	Determinación de estructura lamelar.....	99
6.2.3.3.	Estructura cristalina.....	101
6.2.3.4.	Fusión.....	105
6.2.3.5.	Perfección cristalina y naturaleza de la cristalización.....	109
6.2.4.	Propiedades .....	112
6.2.4.1.	Conductividad eléctrica.....	112
6.2.4.2.	Módulo de almacenamiento .....	114
6.2.4.3.	Estabilidad Térmica.....	116
<b>6.2.</b>	<b>Nanocompuestos. Parte II. Efecto de la sección alifática.....</b>	<b>120</b>
6.3.1.	Dispersión .....	120
6.3.1.1.	Dispersión mediante FE SEM.....	120
6.3.2.	Interacciones. ....	122
6.3.2.1.	Cristalización isotérmica .....	122
6.3.2.2.	Cristalización no-isotérmica.....	124
6.3.3.	Morfología .....	133
6.3.3.1.	Planos cristalinos y cristalinidad .....	133
6.3.3.2.	Fusión.....	135
6.3.4.	Propiedades .....	138
6.3.4.1.	Conductividad eléctrica.....	139
6.3.4.2.	Estabilidad térmica.....	140
<b>6.3.</b>	<b>Estructura-propiedades.....</b>	<b>141</b>
<b>7.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>151</b>

<b>8. TRABAJO FUTURO.....</b>	<b>152</b>
<b>9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>153</b>
<b>10. INDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>161</b>
<b>11. INDICE DE TABLAS.....</b>	<b>166</b>
<b>APÉNDICE I .....</b>	<b>168</b>
<b>APÉNDICE II .....</b>	<b>171</b>

---

# 1.INTRODUCCIÓN

---

Las partículas de tamaño nanométrico utilizadas como refuerzo para la preparación de nanocompuestos, han sido usadas con el objetivo de incrementar algunas de las propiedades en los polímeros, particularmente mecánicas y/o eléctricas, lo cual se encuentra en función de su naturaleza (Winey y col., 2007; Kumar y Krishnamoorti, 2010). Con el fin de reforzar diferentes matrices poliméricas, se han utilizado nanopartículas como nanoarcillas, nanotubos de carbono (CNTs) y nanofibras de carbono (CNFs).

Entre las ventajas de la utilización de partículas con dimensiones nanométricas como material de refuerzo en matrices poliméricas, se encuentran los bajos porcentajes que se requieren para modificar algunas de sus propiedades (Xie y col., 2001), debido a presentan mayor área superficial, en comparación con materiales de dimensiones del orden de micrómetros (Rafiee y col. 2010), que requieren concentraciones más altas. El tamaño de las nanopartículas, ofrece la posibilidad de una buena dispersión, además de la posibilidad de ser sometidas a tratamiento superficial para modificar la naturaleza química de la superficie (Zhu y col., 2010), lo que potencialmente puede incrementar el grado de interacción con las matrices poliméricas que los contengan.

Las CNFs poseen baja densidad y alta rigidez (Lozano y col., 1999), con resistencia y módulo tensil de 1.4 y 207 GPa respectivamente (Dresselhaus, 2001). Debido a estas propiedades, las CNFs son materiales promisorios en el desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones específicas. Entre los trabajos de investigación que se han llevado a cabo, en CNFs, Zhang y col. (2004) reportaron valores de conductividad eléctrica del orden de  $10^4$  S/m para una CNF aislada. Otros autores han encontrado valores entre 100 y 300 S/m. Por las propiedades mencionadas, las CNFs se clasifican como materiales eléctricamente semiconductores (Tippens, 1988). Khare y Bose (2005), señalan que estas propiedades de las CNFs ofrecen potencialmente innumerables aplicaciones en el campo de la electrónica, ya sea como CNFs o como agentes de refuerzo en matrices poliméricas.

En la actualidad existen nanocompuestos formados por polímero-nanoestructuras de carbono que no han sido totalmente estudiados, como los nanocompuestos basados en poliéster/nanofibras de carbono, particularmente PET/CNFs y PBT/CNFs, debido a lo cual se

plantea el análisis de la masa de estos dos sistemas en este trabajo, en el que se investigará el efecto de la naturaleza de los poliésteres y de la química superficial de las nanofibras.

---

## 2.ANTECEDENTES

---

### 2.1.Polímeros con Nanocargas

Los nanocompuestos de polímeros son una nueva generación de materiales en donde el agente de refuerzo presenta al menos una de sus dimensiones en el orden de nanómetros. Estos nanocompuestos permiten mejoras en diferentes propiedades, como el módulo de almacenamiento, temperatura de cristalización, conductividad eléctrica u ópticas, aún con pequeñas concentraciones de dichos materiales. Se han desarrollado nanocompuestos a partir de matrices poliméricas con diferentes nanopartículas como nanoarcillas, nanoalambres de plata, nanotubos carbono de pared sencilla (SWNTs), de pared múltiple (MWNTs) y nanofibras (CNFs). En la formación de nanocompuestos con nanoestructuras cilíndricas de carbono, como los nanotubos de carbono (CNTs) y las nanofibras de carbono (CNFs) (los cuales se definen en la **Sección 2.3**), uno de los principales obstáculos en la formación de nanocompuestos poliméricos, consiste en la dispersión de éstos en la matriz polimérica y, en incrementar las interacciones entre la nanocarga y la matriz polimérica.

#### 2.1.1 Dispersión

La dispersión es crítica para la preparación de productos homogéneos y para el desempeño de un compuesto, debido a lo cual se busca evitar la formación de aglomerados de nanopartículas en la matriz polimérica. La dispersión de las nanopartículas en una matriz polimérica consiste en la separación individual de éstas y, para que un nanocompuesto presente propiedades homogéneas, éstas deben encontrarse distribuidas homogéneamente. Una dispersión y una distribución inadecuadas pueden estar representadas por propiedades heterogéneas en un nanocompuesto (Lux, 1993; Al-Saleh, 2009). Durante la preparación de nanocompuestos la dispersión de los nanomateriales en la matriz polimérica puede llevarse a cabo por tres métodos principalmente: solución, polimerización y fundido.

### **2.1.1.1 En Solución**

En este proceso se dispersan las nanopartículas en un solvente para, posteriormente incorporarlas a una solución polimérica preparada con el mismo solvente. Li y col. (2004) dispersaron CNFs en octadecilamina a 180-200°C para promover el injerto de ésta sobre la superficie de las CNFs. Con estas nanofibras prepararon películas de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE). Las películas presentaron una resistencia tensil y elongación a la ruptura de 40.5 MPa y de 540% respectivamente con respecto al polietileno sin CNFs.

En nanocompuestos de polipropileno isotáctico (iPP) con MWCNTs y CNFs, Sandler y col. (2003), usando TEM, SEM y DSC, estudiaron el proceso de cristalización, obteniendo los índices de Avrami y el efecto de las nanoestructuras como agentes de nucleación. Ambos agentes de refuerzo presentaron efecto nucleante, sin embargo, los MWCNTs mostraron ser más efectivos, tomando como base para esta afirmación, que la cristalización se lleva a cabo a temperaturas de cristalización más altas en el caso de los MWCNTs. Estos autores atribuyeron este efecto a que las dimensiones de éstos son del orden de nanómetros, más cercanas a las dimensiones de las cadenas poliméricas.

Yang y col. (2004) prepararon nanocompuestos de poliestireno (PS) con CNFs, mediante dispersión ultrasónica. Los autores encontraron que la conductividad eléctrica de los nanocompuestos alcanza  $2.6 \times 10^5$  S/m, con un 3% de CNFs, lo que equivale a un incremento de 10 órdenes de magnitud en comparación con la conductividad de PS puro.

Li y col. (2004) prepararon mediante solución, un nanocompuesto de 10% de nanotubos de carbono con poli(etileno-*co*-acetato de vinilo) (EVA) y, mediante SEM, observaron buena dispersión de los CNTs en el EVA; también estudiaron el efecto de la cristalización no-isotérmica de EVA mediante DSC, observando que la temperatura de inicio y de máxima cristalización fueron 10 y 5°C mayores con respecto a las del EVA puro, sin embargo, la velocidad de cristalización, caracterizada por el tiempo medio de cristalización ( $t_{1/2}$ ) del nanocompuesto fue menor, lo cual lo atribuyen al confinamiento de las cadenas de EVA sobre la superficie de los CNTs.

### **2.1.1.2 En Fundido**

El mezclado en fundido consiste en calentar un material polimérico semicristalino, hasta que éste funda, para posteriormente, incorporar el agente de refuerzo mediante esfuerzos de



corte. Este método es útil desde el punto de vista tecnológico, ya que es una manera práctica de preparar un nanocompuesto a mayor escala. Se han reportado numerosas investigaciones, entre las cuales, Ran y col. (2004) estudiaron el desarrollo de la estructura cristalina de un nanocompuesto de MCNFs, con tratamiento químico superficial y mediante la polimerización *in situ* de segmentos de poliolefinas, lo cual se llevó a cabo con el fin de promover la compatibilidad con iPP. Estos autores encontraron que las nanofibras actuaron como agente de nucleación, evidente por la temperatura de cristalización, se presentó a temperatura más alta en comparación con la del iPP sin reforzar. La evaluación de los nanocompuestos indicó que aquellos con 5% de mCNFs presentaron módulo y elongación a la ruptura elevados, lo cual atribuyeron a la dispersión de las CNFs modificadas en la matriz polimérica.

Kumar y col. (2002) obtuvieron un nanocompuesto de PP/CNFs con composición de 5% en peso, utilizando un extrusor de doble husillo y, posteriormente obtuvieron fibras en un equipo de laboratorio. Analizaron módulos y resistencia a la compresión, encontrando que estas propiedades superaron en 50 y en 100% a las del PP de referencia.

Zeng y col. (2004) prepararon un nanocompuesto de poli(metil metacrilato) (PMMA) con 5 y 10% de CNFs, con el cual fabricaron fibras y varillas, las cuales mostraron un incremento del 50% en el módulo, en pruebas de tensión-elongación. Comparado con muestras de control, la eficiencia del refuerzo fue menor para nanocompuestos con formulación  $\geq 10\%$ . Las fibras preparadas con los nanocompuestos presentaron mayor estabilidad térmica, reducción en el encogimiento térmico y retención del módulo a mayor con la temperatura, así como mayor resistencia a la compresión.

### **2.1.1.3 En Polimerización *in situ***

La preparación de un nanocompuesto mediante polimerización *in situ*, consiste de la reacción de los precursores del polímero, en presencia de las nanoestructuras que se incorporarán al sistema. Se han llevado a cabo diferentes investigaciones con nanocompuestos preparados mediante este método, como el trabajo desarrollado por Kumar y col. (2004), quienes reportan la polimerización *in situ* de poli(fenilbenzotiazol) con CNFs de diámetros entre 20 y 200 nm y el cual fue utilizado para la preparación de fibras, de las cuales estudió la morfología

mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). También encontraron que las CNFs presentaron buena dispersión en la matriz polimérica y que se orientaron a lo largo de la fibra, lo cual favoreció el incremento de las propiedades físicas: resistencia a la tensión, elongación y módulo de elasticidad.

### **2.1.2 Interacciones**

Potencialmente, las nanopartículas son susceptibles de presentar una mayor interacción con las cadenas poliméricas, ya que las dimensiones de ambas son aproximadas, del orden de nanómetros (Baskaran y col. 2005; Koo, 2006). En el caso de las CNFs, las interacciones con la matriz polimérica podrán ser influidas, además de sus dimensiones, por el tratamiento químico al que sean sometidas, ya que un tratamiento de este tipo puede promover el desarrollo de grupos funcionales, de naturaleza diferente a los enlaces C-C que idealmente forman las CNFs (Helveg y col., 2004).

#### **2.1.2.1 Funcionalización**

Para obtener las propiedades máximas de los nanocompuestos, las nanopartículas deben encontrarse dispersas y distribuidas en la matriz polimérica, además de presentar interacciones entre ambos componentes. La dispersión se refiere a la separación individual de las CNFs y, la distribución, a que éstas se encuentren presentes de forma homogénea en la matriz polimérica. Las CNFs, debido a su estructura y a que presentan fuertes atracciones de Van der Waals entre ellas, tienden a aglomerarse (Fischer, 2003). Debido a lo anterior, la funcionalización química ha atraído la atención de los investigadores, con el fin de facilitar su dispersión y su procesamiento en diferentes matrices poliméricas (Huang y col. 2003). En cuanto a la funcionalización química, es probable que sirva no solamente para facilitar la dispersión, sino también para ayudar a estabilizar las CNFs y prevenir aglomeraciones que pudieran conducir a defectos no deseables durante la preparación del nanocompuesto. Existen básicamente dos métodos para la modificación superficial de CNTs y CNFs: no-covalente, que no modifica la regularidad en la estructura física de la nanopartícula, por lo que su integridad no se ve afectada. Wu y col., (2008) reportan haber funcionalizado CNFs con porfirinas de forma no-covalente, para aplicarlas en la fabricación de un biosensor de etanol de alta sensibilidad. Li y col. (2006, 2007, 2009) y Wang y col (2008) funcionalizaron, de manera no covalente, CNTs

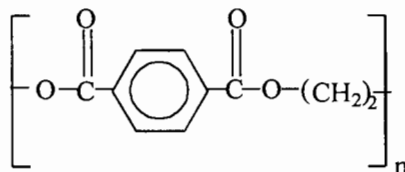
y CNFs con polietileno (PE), Nylon 66 o con Polióxido de etileno, mediante un proceso en solución, encontrando que las cadenas polimérica se depositan sobre los CNTs o las CNFs mediante lo que él denominó deposición epitaxial suave, en la cual no existe una estricta concordancia de las celdas unitarias. Por otra parte, el segundo método consiste en la unión covalente de moléculas o de grupos funcionales a las paredes de las nanoestructura, en la cual se rompe la regularidad de los enlaces de carbono para formar grupos funcionales unidos químicamente a la superficie. Proença y col. (2009), reportan la funcionalización de CNFs con 1.3-butadieno, generado a partir de sulfoleno, mediante una reacción de cicloadición. Zhu y col. (2010) modificaron CNTs de forma covalentemente con grupos de tipo carboxílico, mediante tratamiento con ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>).

## 2.2.Poliésteres

Históricamente los poliésteres fueron los primeros polímeros de condensación sintéticos, estudiados por Carothers, quien trabajaba para la compañía DuPont. Los poliésteres pueden ser producidos por esterificación directa de un diácido con un diol o por autocondensación de un ácido hidroxicarboxílico. Los catalizadores usados son acetato de manganeso, óxido de antimonio (III) y alcóxidos de titanio. Los poliésteres tienen un excelente balance de propiedades y de características de procesado y, por otra parte, tienen una alta resistencia a una gran cantidad de químicos, incluyendo hidrocarburos alifáticos, gasolina, tetracloruro de carbono, percloroetileno, aceites, grasas, alcoholes, glicoles, ésteres, éteres, ácidos y bases diluidas, pero son atacados por ácidos y bases fuertes.

### 2.2.1 Polietilen tereftalato (PET)

Es el poliéster comercialmente más importante y se sintetiza a partir de dimetiltereftalato y etilenglicol en un proceso de intercambio de éster de dos etapas. La unidad de repetición se presenta en la **Figura 2.1**.



**Figura 2.1. Unidad de repetición del PET.**

La naturaleza rígida del PET es producto de las secciones que forman la unidad de repetición: dos grupos metilénicos, dos grupos éster y un anillo aromático.

### **2.2.1.1 Generalidades**

El PET fue lanzado al mercado como fibra textil y tiempo después como película. Cuando el PET es sometido a procesos que orientan las cadenas, como el soplado para fabricación de botellas para refresco, las propiedades de barrera a gases se incrementan. Tanto el PBT como el PET son fabricados por numerosas compañías europeas y americanas. La aplicación más sobresaliente del PET en la actualidad, es como material para empaque y, para PBT, en piezas automotrices.

### **2.2.1.2 Síntesis**

Es el poliéster comercialmente más importante, con el nombre IUPAC poli(oxietilenoitereftaloil). Se sintetiza a partir de dimetiltereftalato y etilenglicol, un diácido y un diol, respectivamente. El proceso se divide en dos etapas principales, durante las cuales se lleva a cabo una reacción de intercambio de éster. En la primera, la reacción se lleva a cabo en solución, a una temperatura entre 150° y 210° C. Para la segunda etapa, la temperatura es elevada hasta alcanzar entre 270 y 280°C, que se encuentra por encima de la temperatura de fusión del PET. En esta fase se incrementa el peso molecular de las cadenas de PET (O dian, 1991).

### **2.2.1.3 Morfología**

#### **Parámetros de Cristalinidad**

Se ha determinado que el cristal de PET tiene una celda unitaria con estructura triclinica cuyos parámetros son  $a=0.444$  nm,  $b=0.591$  nm,  $c=1.067$  nm,  $\alpha=100^\circ$ ,  $\beta=117^\circ$ ,  $\gamma=112^\circ$ ,  $V=0.210$  nm<sup>3</sup> y  $d=1.52$  g/cm<sup>3</sup>. El calor de fusión es 166 J/g (39.7 cal/g). Los productos comerciales tienen una gravedad específica de 1.33 para PET amorfo sin orientar y 1.39 para fibras altamente orientadas (Kirk-Othmer, 1978).

## Índices de Miller de PET

Los índices de Miller son combinaciones de tres números que identifican un sistema de planos cristalográficos y que se ubican en un eje de coordenadas. Éstos se indican como una combinación de tres números, que se denominan con las letras (h k l). Estos números pueden ser negativos o positivos. Los índices de Miller de PET, asociados con cada señal de difracción de rayos-X, se indican junto a su localización en  $2\theta$  en la **Tabla 2.1**; éstos se encuentran localizados en el intervalo de 5 a 35 en  $2\theta$  y fueron analizados con una longitud de onda  $\lambda=1.307 \text{ \AA}$ .

**Tabla 2.1. Índices de Miller del PET**

ÍNDICE DE MILLER	LOCALIZACIÓN EN $2\theta$
$0\bar{1}1$	16.43
010	17.54
$\bar{1}11$	21.56
$1\bar{1}0$	22.85
$\bar{1}03$	25.28
100	26.12
$1\bar{1}1$	27.77-28.46
101	32.51

Wang y col. (2000)

### 2.2.1.4 Propiedades

#### Comportamiento en la fusión

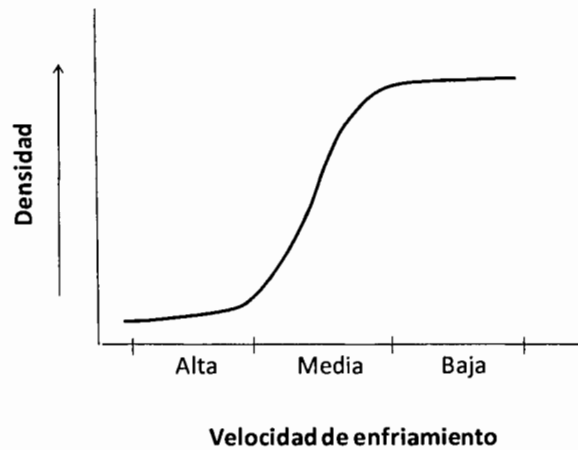
En muestras que han sido cristalizadas isotérmicamente, la fusión múltiple del PET se ha estudiado con el fin de entender los principales mecanismos de cristalización. Numerosos trabajos de este tipo han sido realizados por autores como Groeninckx y col. (1980), Piccarolo y col. (2000), Lu y Hay (2001) y Canetti y Bertini (2010). La presencia de más de una endoterma de fusión se ha explicado con dos teorías principalmente. La primera de ellas es la teoría de fusión-recristalización, lo cual implica que una fracción de cristales formados en condiciones isotérmicas funde a baja temperatura, mientras el resto recristaliza o se reorganiza durante el calentamiento, formando cristales más perfectos que funden a mayor temperatura

(Li y col. 2007). La segunda teoría, en la cual se asume el desarrollo de distintas poblaciones con diferentes distribuciones lamelares y, supone la formación de cristales primarios, mismos que funden a alta temperatura, además de lamelas secundarias, que funden a temperaturas menores.

Basado en mediciones por medio de DSC en PET, Jabarin (1987) reportó que es posible obtener resultados consistentes a partir de experimentos isotérmicos o no-isotérmicos, mediante la descripción del mecanismo de cristalización, el cual describe como semejante en ambos experimentos. Él describe estos mecanismos mediante el exponente de Avrami  $n$ . Para el análisis de sus resultados, Jabarin utilizó la ecuación de Avrami en el proceso isotérmico y, en el caso del proceso no-isotérmico, utilizó la ecuación de Ozawa, la cual, básicamente es una modificación de la ecuación de Avrami.

Piccarolo y col. (2000), en el estudio de la cinética de cristalización del PET, utilizaron diferentes velocidades de enfriamiento y, los resultados obtenidos en mediciones de densidad mostraron tres regiones principales: la de menor velocidad de enfriamiento ( $\sim 0.8$  °C/s), en donde se presentaron las mayores densidades; una intermedia (0.8 a 3°C/s), en donde se localizó el mayor cambio en densidad, la zona más sensible en donde pequeñas modificaciones en la velocidad de enfriamiento producen serios cambios en la estructura del polímero y, por último la región con mayor velocidad de enfriamiento, en la cual asocia la densidad con una fase amorfa. **Figura 2.2.**

Los estudios de WAXD confirmaron esta tendencia, pues a mayor velocidad de enfriamiento, la señal es un halo correspondiente al PET amorfo. Al disminuir la velocidad de enfriamiento, se presentaron las señales características de PET cristalizado, lo que se confirmó un mayor nivel de cristalinidad en estas muestras. Avila-Orta y col. (2003), para estudiar el comportamiento de fusión y los cambios morfológicos durante la fusión de PET, utilizaron MDSC (modulated diferencial scanning calorimetry) y SAXS/WAXS (simultaneous synchrotron small-angle X-ray scattering).



**Figura 2.2. Comportamiento de la densidad de muestras de PET en función de la temperatura de enfriamiento, alta, media o baja (Piccarolo, 2000)**

Estos autores encontraron que para muestras con tratamiento isotérmico de 30 minutos a 200°C se presentaron tres endotermas de fusión: la primera, a menor temperatura, asociada con la fusión no reversible de cristales formados durante las últimas etapas de la cristalización secundaria. La segunda endoterma de fusión, es asociada a la fusión reversible de cristales secundarios y fusión parcial de cristales primarios formados antes del calentamiento de DSC. La tercera endoterma, que se presenta a la temperatura más alta durante el barrido, se encuentra relacionada con la fusión de cristales primarios y cristales que se formaron durante el calentamiento.

### **Velocidad de cristalización**

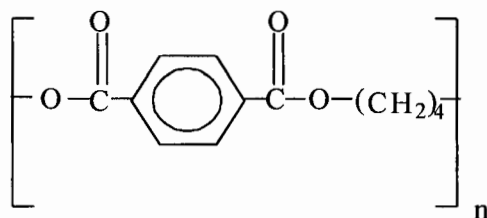
El PET tiene una constante de cristalización  $k$  en el orden de  $10^{-4}$  a  $10^{-2} \text{ min}^{-n}$ . La velocidad de cristalización del PET relativamente lenta lo ha hecho particularmente útil para el estudio de su cinética, también sus aplicaciones han ganado amplio terreno en la obtención de botellas y películas en donde la transparencia y la claridad son importantes. Para moldeo por inyección, una velocidad lenta de cristalización representa una desventaja debido a que los ciclos de producción aumentan notablemente, a menos que éste tenga un agente de nucleación (Chuah, 2001).

### 2.2.1.5 Aplicaciones

Debido a que el grado de cristalinidad y de orientación puede ser controlables mediante el cambio en las condiciones de procesado (Liangbin y col. 2000; Jabarin, 1987; Piccarolo, 2000), el PET se usa en la producción de fibras sintéticas para textiles, alfombras, encordados para llantas, películas de empaque para alimentos, películas fotográficas y para videos, botellas para bebidas carbonatadas y envases para productos farmacéuticos y sanitarios. Ejemplos de algunas resinas de PET que se comercializan son: Voridian Aqua PET 18696, Voridian, PET 9663 por Eastman Chemical Products, Inc. y PET 3301 por *INVISTA*®. Su bajo coeficiente de fricción permite que sean utilizados para la elaboración de elementos mecánicos como engranes, cojinetes y otros elementos deslizables para mecánica de precisión y componentes de maquinaria.

### 2.2.2 Poli(butilen tereftalato) (PBT)

El PBT fue introducido comercialmente por primera vez en 1970. Se caracteriza por un excelente flujo en el molde y ciclos cortos de moldeo, con excelente desempeño y resistencia química a temperaturas elevadas (Rubin, 1990). Éste polímero se sintetiza principalmente a partir de dimetiltereftalato y butanodiol o, a partir de ácido tereftálico y butanodiol. La unidad de repetición del PBT se presenta en la **Figura 2.3**.



**Figura 2.3. Unidad de repetición del PBT.**

Presenta cuatro grupos metilénicos en su sección alifática, en comparación con el PET, posee el doble de estos grupos, lo que le confiere al PBT mayor flexibilidad en la cadena. La diferencia del número de grupos metileno presentes en la cadena en este tipo de poliésteres alifático-aromático, permite que las propiedades sean muy diferentes, como reportaron Gilbert y Hybart (1972), quienes encontraron que en los poliésteres, el punto de fusión del polímero decrece considerablemente cuando se incrementa la secuencia alifática entre el anillo



aromático en la cadena y que en PET se manifiesta en una temperatura de fusión de 280°C, mientras que en el PBT es de 250°C. Las temperatura en donde se lleva a cabo la máxima cristalización para el PET es de 180°C (Sperling, 1992) y para PBT se encuentra a aproximadamente 210°C (Nichols y Robertson, 1992).

### **2.2.2.1 Generalidades**

El PBT es un polímero semicristalino, con resistencia química y rigidez menores que el PET. Con una rápida velocidad de cristalización, permite ciclos cortos en aplicaciones de manufactura.

### **2.2.2.2 Síntesis**

El PBT es obtenido mediante la reacción de intercambio de éster entre 1,4-butanodiol y dimetil tereftalato, seguido de la polimerización a altas temperaturas y vacío con remoción del exceso de butanodiol hasta que se alcancen altos pesos moleculares. Los catalizadores usados son ortoésteres. El nombre IUPAC es poli (oxibutilenoxitereftaloil). Esta reacción se lleva a cabo a temperaturas entre 150 y 180°C y presión atmosférica.

### **2.2.2.3 Morfología**

#### **Parámetros de cristalinidad**

El PBT presenta una transformación cristalina reversible a bajos niveles de esfuerzo aplicado (de la forma  $\alpha$  a la forma  $\beta$ ). Esta transformación está relacionada al cambio conformacional de la cadena de butileno de una forma gauche-trans-gauche a una forma estirada trans-trans-trans. Ambas formas cristalinas son triclinicas y los parámetros de ambas formas cristalinas se enlistan en la **Tabla 2.2** Las dos modificaciones cristalinas  $\alpha$  y  $\beta$  se presentan en celdas unitarias triclinicas y la forma  $\beta$  se presenta sólo bajo condiciones especiales de procesamiento, debida a deformación mecánica uniaxial. La transformación entre estas dos formas cristalinas es reversible (Hsiao y col. 1999).

**Tabla 2.2. Parámetros de Cristalinidad del PBT**

PARÁMETRO	FORMA $\alpha$ (a)	FORMA $\beta$ (b)
a, nm	0.482	0.469
b, nm	0.593	0.580
c, nm	1.174	1.300
$\alpha$ , °	100.0	102.0
$\beta$ , °	115.5	120.5
$\gamma$ , °	111.0	105.0
V, nm	0.260	0.267
d, g/cm <sup>3</sup>	1.410	1.370

(Kirk-Othmer, 1978)

**Índices de Miller de PBT**

Los índices de Miller son característicos de cada estructura cristalina y definen su geometría. Para el PBT existen reportados en la literatura los siguientes valores de la fase  $\alpha$ , que se encuentran dentro del intervalo de 5 a 35 en  $2\theta$ , analizados con una longitud de onda de  $1.542 \text{ \AA}$ . Presenta ocho señales que se indican en la **Tabla 2.3**:

**Tabla 2.3. Índices de Miller del PBT**

ÍNDICE DE MILLER	LOCALIZACIÓN EN $2\theta$
001	8.6
$0\bar{1}1$	16.04
010	17.33
$\bar{1}11$	20.51
100	23.42
$1\bar{1}1$	25.04
101	29.42
$11\bar{1}$	31.49

Yasuniwa y col. (2001)

#### **2.2.2.4 Propiedades**

##### **Comportamiento en la fusión**

Para el PBT se han planteado dos formas de explicar su comportamiento de fusión múltiple, al igual que en el caso del PET: fusión y recristalización. Éstas han sido analizadas por diferentes autores como Hobbs and Prats (1975), Stein y Misra (1980). Ellos lo explican en términos de cristalización primaria, secundaria y recristalización durante el análisis de DSC. Los picos múltiples pueden ser atribuidos a una variedad de causas como la presencia de modificaciones en los cristales, segregación de pesos moleculares acompañando a la cristalización, variación en la morfología, efectos de orientación, recristalización, fusión y procesos de templado que se presenten durante la exploración en DSC.

##### **Velocidad de Cristalización**

El PBT tiene más alta velocidad de cristalización comparado con el PET, con una constante de cristalización  $K$  en el orden de  $10^{-2}$  a  $10^{-1} \text{ min}^{-n}$ , alrededor de dos órdenes de magnitud mayor que el PET (Chuah, 2001), con el mismo grado de superenfriamiento. El superenfriamiento se define como la diferencia de la temperatura del fundido y la temperatura a la cual el polímero fundido es llevado instantáneamente, para permitir que cristalice por un tiempo preestablecido. Este proceso que se describe más detalladamente en la **Sección 2.2.3.1**.

#### **2.2.2.5 Aplicaciones**

El PBT se usa como material de ingeniería por su estabilidad dimensional, para aplicaciones de extrusión y de moldeo por inyección (Kirk-Othmer, 1978). Sus propiedades se explotan en una variedad de productos electrodomésticos, agarraderas para puertas, componentes de sistemas de frenos, cremalleras estructurales, válvulas de aire acondicionado; partes eléctricas y electrónicas, componentes industriales y bienes de consumo. Ejemplos de resinas de PBT que se comercializan actualmente son: Celanex® PBT por Ticona Engineering Polymers, Ultradur®B2550 por BASF, Valox por General Electric Plastics y Crastin® S600F20 por DuPont.

### 2.2.3 Cristalización

La cristalización es el proceso de formación de estructuras ordenadas en un sistema. Este proceso de cristalización depende de diferentes parámetros termodinámicos y cinéticos, tal como energía libre, entropía, entalpía, temperatura, velocidad de enfriamiento y del tiempo.

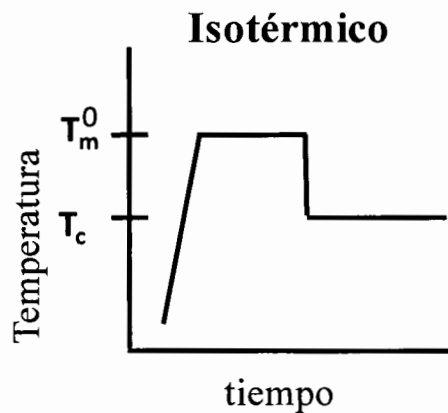
Las variables más importantes que afectan a la cristalización son: la temperatura de cristalización ( $T_c$ ), el tiempo de cristalización ( $t_c$ ), el peso molecular ( $M_w$ ) y la naturaleza del polímero. El efecto de estas variables se refleja en la fusión de los termoplásticos semicristalinos durante un análisis por DSC. La mayoría de los estudios de cinética de cristalización y tipo de cristales utilizan principalmente las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), calorimetría diferencial de barrido con temperatura modulada (MT-DSC), difracción de rayos X (WAXD), microscopía óptica con luz polarizada (POM) y dispersión de rayos X (SAXS).

El entendimiento de los mecanismos de cristalización es indispensable para el modelado del proceso de cristalización; el éxito de un modelo depende de su confiabilidad sobre un intervalo amplio de una ventana de datos. Estos estudios generalmente se han realizado sobre la base de mecanismos de cristalización isotérmica (Piccarolo y col., 2000).

Los materiales que pueden cristalizar a partir del fundido, en ausencia de esfuerzos cristalizan en forma de esferulitas, que consisten de regiones cristalinas y amorfas, las cuales crecen alrededor de un núcleo. Estas esferulitas crecen esféricamente, inmersas en un medio amorfo (Di Lorenzo y col., 2010), hasta que este crecimiento se ve impedido por el crecimiento de otras esferulitas. Los límites pueden observarse bajo luz polarizada en un microscopio con polarizadores cruzados. Los polímeros semicristalinos, dependiendo de su composición química, pueden ser clasificados en dos grandes grupos: los de cristalización rápida como el polietileno (PE) y el polibutilentereftalato (PBT) y, los de cristalización lenta, como la poliétertercetona (PEEK) y el polietilentereftalato (PET). Básicamente los polímeros de cristalización rápida tienen cadenas principales flexibles, con estructura regular. Esto permite que experimenten una rápida cristalización porque sus cadenas pueden acomodarse fácilmente (Daly y col. 1999). Para analizar la cristalización en un sistema determinado, es posible hacerlo de dos maneras principalmente, isotérmica o no-isotérmicamente. Las características principales de cada método de análisis se describen a continuación.

### 2.2.3.1 Cristalización Isotérmica

En un proceso isotérmico, la velocidad de cristalización depende en gran medida de la temperatura de cristalización. La muestra es calentada rápidamente hasta alcanzar la temperatura de fusión de equilibrio ( $T_m^0$ ) y, posteriormente, llevada hasta la temperatura de cristalización ( $T_c$ ), utilizando una alta velocidad de enfriamiento, generalmente superior a  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ . A la diferencia entre la temperatura entre la temperatura del fundido y la ( $T_c$ ), se denomina sobreenfriamiento o superenfriamiento. Finalmente, el material permanece durante un tiempo predeterminado a la temperatura de cristalización. En la **Figura 2.4** se describe de manera gráfica este tratamiento.



**Figura 2.4. Proceso de cristalización isotérmico.**

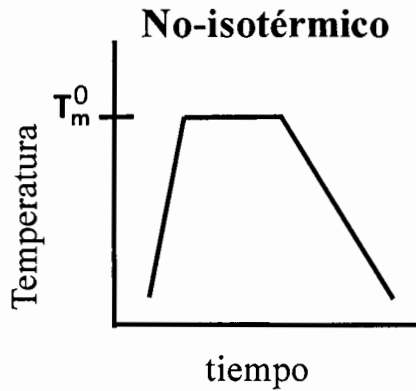
Durante el enfriamiento de la muestra, se presenta el proceso de cristalización, el cual se desarrolla en dos etapas principales: la cristalización primaria, que se caracteriza por la aparición de núcleos, seguido por el crecimiento de éstos dentro de un ambiente amorfo, en donde los cristales crecen sin restricciones. Los cristales que se desarrollan durante esta etapa, son gruesos y con mayor grado de perfección. La segunda etapa, denominada cristalización secundaria, consiste en la formación de cristales a partir de las cadenas y segmentos de cadenas entre las estructuras cristalinas ya formadas, debido a lo cual, estos cristales serán delgados y con menor grado de perfección, en comparación con los cristales primarios (Ávila Orta y col., 2003).

En un análisis mediante DSC, la curva de fusión de un termoplástico presenta una endoterma de fusión, que se encuentra dentro de un intervalo de temperaturas, lo que se debe a la diversidad de los tamaños de los cristales y a su grado de perfección (Alfonso y col., 1979). En los análisis de cristalización isotérmica del PET y del PBT, se ha encontrado que el comportamiento durante su fusión es complejo y, durante su análisis usando DSC, pueden presentar múltiples endotermas. Este comportamiento ha sido objeto de múltiples investigaciones a partir de las cuales se han postulado diferentes teorías con relación a sus cinéticas de cristalización. Estos estudios han sido numerosos en el caso del PET, como ha sido reportado por autores como Di Lorenzo y col. (2010), quienes analizaron el comportamiento de las fases cristalina y amorfa en materiales cristalizados isotérmicamente, encontrando que la temperatura de 210°C favorece el desarrollo de cristales con mayor grado de perfección y, por lo tanto, térmicamente más estables. También mediante cristalización isotérmica, Canetti y Bertini (2010), estudiaron la evolución de las estructuras cristalinas durante la cristalización isotérmica, con base en estudios de SAXS y de WAXD, encontrando una relación de interdependencia entre la temperatura de fusión, el espesor de los cristales y la temperatura de fusión de equilibrio. También se han planteado diferentes teorías para justificar el comportamiento durante la fusión en estos polímeros. En el caso del PBT, la alta velocidad de cristalización complica el análisis. Sin embargo también se han postulado teorías para explicar el comportamiento de las estructuras cristalinas durante el desarrollado del proceso de cristalización.

### **2.2.3.2 Cristalización No-isotérmica**

De particular interés en aplicaciones industriales son los sistemas no-isotérmicos o dinámicos, desde el punto de vista de cristalización de la masa, ya que en un proceso de producción convencional, como la extrusión o el moldeo por inyección, el polímero fundido es enfriado a altas velocidades desde que es extruido o inyectado en el molde, hasta que es expulsado como producto terminado. En el caso de la cristalización no-isotérmica, las muestras se analizan asumiendo una velocidad de enfriamiento constante, ya que es el caso que más se aproxima a la simulación de procesos de fabricación (Jabarin, 1987). En un experimento típico, el polímero es calentado hasta la temperatura de fusión de equilibrio ( $T_m^0$ ) y, posteriormente es

enfriado con una velocidad de enfriamiento controlada. En la **Figura 2.5** se describe de manera gráfica la secuencia del tratamiento.



**Figura 2.5. Proceso de cristalización no-isotérmico**

En la primera etapa, el material es calentado rápidamente hasta la temperatura de fusión de equilibrio. En la segunda etapa, el material permanece a esa temperatura durante un tiempo predeterminado. La tercera etapa consiste en el enfriamiento del material con una velocidad de enfriamiento controlada.

Numeros trabajos de investigación acerca de la cristalización no-isotérmica de PET y de PBT han sido llevados a cabo, con el objetivo de determinar los parámetros que controlan el proceso. En el estudio realizado con PET, Ozawa (1971), incluyó el término de la velocidad de enfriamiento en la ecuación de Avrami, con el fin de determinar los índices que describen la morfología de las estructuras cristalinas que se desarrollan en la escala de  $\mu\text{m}$ . El modelo de Avrami o de Ozawa se aplica para el estudio de la morfología en sistemas poliméricos semicristalinos. Al-Mulla y col. (2007) han estudiado al PBT y nanocompuestos con CNFs y con nanoarcillas, principalmente la cinética de cristalización desde el punto de vista de la masa, encontrando la relación que existe entre las propiedades térmicas y la cantidad de agente de refuerzo, mediante la aplicación del modelo y Avrami para el análisis de la cristalización no isotérmica, mismo que han encontrado que se ajusta a la parte experimental que han realizado. También estos autores, Al-Mulla y col. (2010), han estudiado la cinética de cristalización de mezclas ternarias de PBT con politrimetilen tereftalato y con policarbonato, con el objetivo de encontrar modelos que describan el proceso de cristalización isotérmica de estas formulaciones.

## Modelos de cristalización

El estudio de la cristalización se ha desarrollado a partir de dos puntos de vista, molecular y de la masa.

### Cristalización molecular

Los análisis desde el punto de vista molecular considera factores termodinámicos y cinéticos como las energías libres, entalpía, entropía y energía libre de Gibbs; la velocidad de crecimiento individual y la posición de las moléculas, factores que en conjunto determinan características morfológicas como el espesor lamelar y el radio esferulítico. Desde el punto de vista molecular y, debido a que se analiza la velocidad de crecimiento individual, la posición de las moléculas, las energías libres y la naturaleza del cristal y sus principios se basan en la teoría de nucleación secundaria de Lauritzen y Hoffman, (1973).

### Cristalización de la masa

La cristalización de la masa considera el crecimiento como un todo y el tipo y la forma de la estructura cristalina depende de la cinética de cristalización. La cinética de cristalización de la masa se ha analizado principalmente desde un punto de vista isotérmico. Uno de los modelos que se han usado ampliamente para describir un proceso de cristalización isotérmico de la masa, son los índices de Avrami, que se presentan en la **tabla 2.4**, debido a que éstos proporcionan información acerca de la morfología de la macroestructuras y del mecanismo de cristalización dominante, primario o secundario. La teoría de la cristalización isotérmica se basa en ecuación de Johnson-Mehl-Avrami y las formas modificadas **Ecuación 2.1**.

$$\theta(T) = 1 - \exp [-kt^n] \quad \text{Ec. 2.1}$$

En donde  $\theta$  es la  $k$  es la constante de velocidad que depende de la temperatura y  $n$  es el índice de Avrami (Avrami, 1939). Los valores de  $n$  y de  $k$ , mismos que se determinan experimentalmente, se encuentran relacionados con la fracción cristalina formada al tiempo  $t$ ; morfología y con el mecanismo de nucleación. Los valores de  $n$  pueden ser cualquier entero positivo entre 1 y 4 (**Tabla 2.4**). Un valor de cuatro o de tres, corresponde a una morfología esferulítica en función del tipo de nucleación, homogéneo cuando no existen agentes de nucleación presentes en el sistema y, heterogéneo cuando se introducen en el sistema partículas que intervienen en el desarrollo de la cristalización.



**Tabla 2.4. Índices de Avrami**

<b>Tipo de crecimiento Cristalino</b>	<b>Modo de Nucleación</b>	<b>Exponente de Avrami (n)</b>
Cilíndrico	Heterogéneo	1
	Homogéneo	2
Disco	Heterogéneo	2
	Homogéneo	3
Esfera	Heterogéneo	3
	Homogéneo	4

Derivado del modelo de Avrami, Ozawa (1971) consideró que la cristalización a una velocidad de enfriamiento constante es originada a partir de núcleos que crecen como esferulitas, con una velocidad de crecimiento radial constante a una temperatura determinada. Basado en mediciones por medio de DSC en PET, Jabarin, (1987), reportó que es posible obtener resultados consistentes a partir de experimentos de cristalización isotérmicos o no-isotérmicos, esto es, que el mecanismo de cristalización es semejante en ambos experimentos, descrito por el exponente de Avrami  $n$ . Para el análisis de sus resultados, Jabarin utilizó la ecuación de Avrami en el proceso isotérmico y en el caso del proceso no-isotérmico, la ecuación de Ozawa, que básicamente es una modificación de la ecuación de Avrami (**Ecuación 2.2**).

$$\theta(T) = 1 - \frac{\exp[-kt^n]}{|\varphi|^n} \quad \text{Ec. 2.2}$$

En donde  $\theta$  representa la fracción cristalina a una determinada temperatura,  $k$  es una constante de velocidad que depende de la temperatura,  $\varphi$  es la velocidad de enfriamiento y  $n$  es el índice de Ozawa, también conocidos como índice de Avrami. Los valores de estos índices son los indicados en la **tabla 2.4**, con valores entre 1 y 4, en función del tipo de nucleación y la geometría de crecimiento cristalino.

La **ecuación 2.3** es la forma forma lineal de la **ecuación 2.2** y, es la que utiliza para realizar un análisis de Ozawa:

$$\ln[-\ln(1 - \theta)] = \ln k + n \ln(1/\varphi) \quad \text{Ec. 2.3}$$

### **2.2.3.3 Cristalización Inducida por esfuerzo**

Hsiung y Cakmak, (1993) observaron que para polímeros con cristalización relativamente lenta, el efecto del esfuerzo es más pronunciado y claramente distinguible. Un fundido polimérico generalmente consiste de moléculas ovilladas que adoptan una configuración aleatoria. La aplicación de esfuerzos de corte al fundido provoca dos respuestas características para las moléculas poliméricas: la orientación y el desovillamiento de las cadenas poliméricas. Por lo tanto, durante el flujo no-isotérmico se supone que hay dos procesos característicos: uno es el incremento de la orientación molecular debido al flujo de corte y el otro es el reovillamiento de las moléculas debido a la elasticidad de las cadenas. El balance entre los dos procesos determina la probabilidad de que se presente una cierta morfología cristalina (Guo y col, 1999).

### **2.2.4 Fusión**

Las propiedades térmicas más importantes de los polímeros semicristalinos son la entalpía de fusión, la entalpía de cristalización, y la temperatura de cristalización. Cuando a un polímero se le suministra calor, la energía cinética promueve que haya movimientos de las cadenas hasta que éstas alcanzan la temperatura a la cual presentan completa movilidad (Piccarolo y col, 2000). La fusión es una transición endotérmica que, en correlación con la cristalización, proporciona información de las condiciones de tratamiento a las que fue sometido el polímero, así como de la naturaleza de la fase cristalina que se desarrolló durante procesamiento, debido a lo cual el análisis de ambas transiciones es importante para la elucidación de los fenómenos que se presentan durante el calentamiento y el enfriamiento de los polímeros.

En muestras de PET cristalizadas isotérmicamente, se han encontrado fusiones múltiples que también se han explicado con dos teorías principalmente, al igual que con el PBT: fusión-recristalización, lo que implica que una fracción de cristales formadas en condiciones isotérmicas funde a baja temperatura, mientras el resto recrystaliza o se reorganiza durante el calentamiento, formando cristales más perfectos, que funden a temperaturas más altas. La segunda explicación, la fusión de distintas poblaciones con diferentes distribuciones lamelares, supone la formación de cristales primarios que funden a alta temperatura y las lamelas secundarias que funden a temperaturas menores. El modelo de doble población laminar, propuesto por Cebe y Hong (1986) y por Basset y col. (1988), sugiere que la endoterma de

menor temperatura se desplaza a temperaturas más elevadas al aumentar el tiempo de cristalización, atribuido a un proceso de perfección de las lamelas delgadas, mismas que son más inestables durante el calentamiento. Para PBT, Hobbs y Prats (1975), Stein y Misra (1980) y Ludwig y Eyerer (1988), sugirieron que los picos múltiples que se presentan durante la fusión, puedan tener origen en la fusión y en la recristalización. Otros autores como Kim y Robertson (1998), explican mediante el análisis de procesos de cristalización isotérmica, que el PBT presenta el fenómeno de fusión múltiple y encontraron que después de tiempos cortos de cristalización, el análisis de DSC mostró dos endotermas y, que a tiempos largos mostró tres endotermas. Ellos lo explican en términos de cristalización primaria, secundaria y recristalización durante el análisis de DSC. Los picos múltiples pueden ser atribuidos a una variedad de causas como la presencia de modificaciones en los cristales, segregación de pesos moleculares acompañando a la cristalización, variación en la morfología, efectos de orientación, recristalización, fusión y procesos de templado que se presenten durante la exploración en DSC. Un estudio de Di Lorenzo y Righetti (2004), para analizar la morfología de las esferulitas durante la fusión de PBT, los llevó a concluir que la doble fusión del PBT es atribuible únicamente a un proceso de fusión-recristalización y no a diferentes morfologías desarrolladas durante la cristalización.

### **2.2.5 Procesamiento**

La industria de transformación del plástico implica la aplicación diferentes métodos para el procesamiento de los mismos. Los métodos más representativos, por el volumen de producción, son el moldeo por inyección y la extrusión, debido a que aproximadamente se procesa 32% de la producción mundial de plásticos mediante moldeo por inyección y, aproximadamente el 36% por extrusión (Sánchez y col, 2001). Ambos métodos tienen en común que se suministran altas velocidades de corte al fundido, el cual, al solidificar, presenta un alto grado de orientación, así como un gradiente de morfología desde la capa externa, hasta el núcleo de la pieza inyectada o extruída.

#### **2.2.4.1 Moldeo por Inyección**

El moldeo por inyección de un termoplástico descrito en su forma más simplificada, consiste en fundir material y alimentarlo a presión a un molde, expulsándolo cuando alcance la

temperatura que le permita tener estabilidad dimensional. Cuando se procesa un polímero mediante moldeo por inyección se deben tener en consideración aspectos importantes como las propiedades térmicas y reológicas. Las propiedades y la estabilidad térmica determinan la cantidad de calor que puede ser suministrado a un polímero, así como la temperatura máxima permitida que puede utilizarse, ya que si ésta es excedida, provocará degradación en el polímero (Rosato y Rosato, 1995). En un proceso de manufactura, las propiedades finales de los materiales poliméricos se ven influidas por el método y por las condiciones de procesado, ya que éstas son determinadas por la microestructura que se desarrolle en el material.

#### **2.2.4.2 Extrusión**

El proceso de extrusión, junto con el de moldeo por inyección, comparten los primeros lugares en volumen de transformación de plásticos; se pueden manufacturar por este método un número ilimitado de perfiles, además de utilizarse para el mezclado y formulado de plásticos, es decir, la incorporación de aditivos o cargas a las resinas de polímeros para producir materia prima como gránulos de concentrado o compuestos.

En un proceso de transformación de termoplásticos, la combinación de parámetros que se utiliza: temperatura, presión y tiempo, tienen efecto sobre la morfología que se desarrolla, e influye directamente sobre la cantidad y el tipo de estructuras cristalinas que se desarrollan en los polímeros procesados, como reportan Özen y col. (2010), quienes mejoraron la permeabilidad de gases en películas de PET/poliamida, mediante estiramiento controlado en películas, lo cual permitió el cambio en la morfología de las macroestructuras cristalinas desarrolladas, de esférica a discótica, que permitió el paso del oxígeno a través de caminos formados entre ellas. Otros autores como Lu y col. (2011), estudiaron la fractura y la deformación en cristales de mezclas de PET con Policarbonato de Bisfenol A, cristalizadas a alta presión y analizadas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) y con microscopía electrónica de barrido (SEM). Encontraron que la apariencia de la fractura y el comportamiento de deformación estuvieron influidas por la morfología de las cadenas, correspondiendo los cristales de cadena extendida a una fractura con superficie perfecta. También encontraron esferulitas con estructuras lamelares de cadena extendida como subestructuras.

### **2.3. Nanocargas de carbono**

Los Buckyballs, los CNTs y las CNFs son estructuras con el común denominador de estar constituidas de átomos de carbón; los Buckyballs son moléculas sencillas de carbono, como el C<sub>60</sub> o el C<sub>70</sub>. Los nanotubos de pared sencilla son la versión cilíndrica de los Buckyballs (un tubo de átomos de carbón con diámetro igual al correspondiente Buckyball esférico (~1.2 nm) y que puede tener cubiertos los extremos con hemisferios de Buckyball. Los “Buckyballs”, los nanotubos y las nanofibras están conformados por enlaces tipo sp<sup>2</sup>, los cuales crean una estructura tubular cerrada, constituida por caras hexagonales y pentagonales. La preparación y las propiedades de estas estructuras han sido objeto de un intenso trabajo de investigación, debido a sus excepcionales propiedades.

#### **2.3.1 Nanocargas Cilíndricas de Carbono**

Cuando la estructura posee únicamente un cilindro, se conoce como nanotubo de pared sencilla (SWCNT). Otras estructuras pueden presentar cilindros concéntricos de carbono adicionales, en cuyo caso se clasifica como nanotubo de carbono de pared múltiple (MWCNT). Los diámetros típicos de un MWCNT se encuentran entre 3 y 10 nm. El diámetro interno es determinado por el diámetro de la partícula de catalizador. El número de capas desarrollado, junto con la cantidad extra de vapor de carbón que se deposita sobre el nanotubo, determinan el diámetro final en estructuras más grandes, que se concen como nanofibras de carbono (CNFs).

#### **2.3.2 Nanofibras de Carbono**

Las nanofibras de carbono presentan una estructura muy semejante a los MWNTs, con la diferencia que sus diámetros externos oscilan entre 50 y 200 nm (Andrews y col., 2001; Mordkovich, 2003). La relación de Longitud/Diámetro (L/D), o índice de forma se ha reportado del orden de 100 a 1000 para estas nanoestructuras (Dresselhaus, 2001).

#### **2.3.3 Tipos de nanofibras de carbono**

En la actualidad, aunque se pueden sintetizar nanofibras con diferentes secciones transversales, la morfología preferida para refuerzo de matrices poliméricas es la de planos de grafeno paralelos al eje de las fibras, lo que imparte a las fibras y nanofibras sus excepcionales

propiedades, También se producen nanofibras con otras morfologías, por ejemplo conos apilados u hojas de grafito apiladas (Rodriguez y col., 1995).

#### **2.3.4 Propiedades y aplicaciones**

El uso de las CNFs como agente de refuerzo en el campo de los polímeros, se debe a que poseen excelentes propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y fisicoquímicas. Otras aplicaciones para las CNFs son almacenamiento de gases y materiales de soporte para catalizadores (Jong y Geus, 2000) y, en aplicaciones de energía, como celdas de combustible (Celebi y col, 2010 y Wallnöfer y col, 2009). La atención se centró en las nanofibras de carbono debido a que poseen alta resistencia tensil y módulo, respectivamente 1.4 y 207 GPa. (Dresselhaus, 2001), mismas que potencialmente pueden ser transferidas a una matriz polimérica o a otros materiales en los que se utilicen como agentes de refuerzo. La transferencia de estas propiedades a la matriz que las contenga dependerá de las interacciones partícula-polímero y de su dispersión.

#### **Dispersión y solubilidad**

Las CNFs no se dispersan fácilmente en líquidos o en matrices poliméricas. Los electrones  $\pi$  presentes en este tipo de estructuras y que se localiza en las paredes de éstas, conduce a atracciones del tipo Van der Waals, teniendo como resultado aglomeraciones que son difíciles de dispersar. Es de esperar que la dispersión en un medio líquido sea más fácil que en un medio polimérico, debido a limitantes de naturaleza entrópica (Schaefer y col., 2003). Los CNTs y las CNFs son dispersadas en medios líquidos utilizando métodos como el ultrasonido, sin embargo, una dispersión de este tipo no es estable y tienden a reaglomerarse después de un período corto de tiempo. La funcionalización de este tipo de nanoestructuras es importante para la dispersión y la solubilización, ya que los grupos funcionales que se desarrollan permite que se presenten interacciones a nivel molecular entre el solvente y la nanoestructura, lo que incrementa en gran medida la estabilidad de las suspensiones (Marshall y col., 2006).

#### **2.3.5 Modificación superficial de CNFs**

En aplicaciones de nanocompuestos, las interacciones entre los componentes y la separación individual de las CNFs son críticas para obtener un material con buenas propiedades (Liu,

2005). Debido a su naturaleza y a que presentan fuertes atracciones de van der Waals entre ellas, las CNFs tienden a aglomerarse (Fischer, 2003) y es deseable eliminar dichas atracciones para poder dispersarlas. Para lograr esto, generalmente se insertan grupos funcionales en la superficie de las nanoestructuras de carbono, que resulta en una funcionalización química, lo que también pudiera incrementar las interacciones entre los componentes de un sistema nanocompuesto, como lo señalan Gao y col. (2006), en su trabajo de nanocompuestos de Nylon 6 y SWCNTs, encontrando que una mayor concentración de grupos carboxílicos puede formar interacciones interfaciales entre CNF y polímero, que se refleja en mejores propiedades mecánicas, como el módulo de Young. Diferentes autores han realizado investigaciones en este campo, trabajando con nanotubos, o con nanofibras de carbono. Lozano y col. (1999), Hu y col. (2003) y Wang y col. (2005), sometieron muestras de CNFs o CNTs, al efecto de diferentes ácidos o mezclas de ácidos y plasma, encontrando que en todos los casos se desarrollaron grupos funcionales de diferente naturaleza, en función del tratamiento. En algunos de los trabajos se han introducido variantes en el tratamiento químico en solución, realizando el proceso en presencia de ultrasonido o microondas, con el fin de desarrollar técnicas rápidas y limpias que faciliten la funcionalización de nanomateriales de carbono. Entre los diferentes métodos para la modificación superficial de las nanoestructuras de carbono se encuentran principalmente el plasma y la oxidación.

### **2.3.6 Métodos de funcionalización**

En relación al tratamiento para solubilizar y para desagregar los aglomerados de CNFs, se han conducido diferentes investigaciones, en las cuales se ha encontrado que la introducción de grupos funcionales constituye un método para modificar las interacciones de las MCNFs con las del polímero, cuando se prepara un nanocompuesto, o bien, para llevar a cabo otras reacciones a partir del grupo carboxílico, por ejemplo una amidación (Wang y col., 2005) o Rodhes y col. (2007), quienes reportan en su trabajo la presencia de grupos oxigenados en CNFs oxidadas, en las cuales identificaron la presencia de grupos carboxílicos, a partir de los cuales sintetizaron un poliol mediante polimerización catiónica. Zhao y col. (2004) funcionalizaron CNTs con grupos isocianato altamente reactivos en su superficie, mediante la reacción de CNTs carboxilados con tolueno 2,4-di isocianato. Otro estudio de Zhao y col. (2009), reporta que llevaron a cabo la funcionalización de CNFs carboxiladas con

polietilenglicol, para mejorar su dispersión en tolueno. Zhao y col. (2005) estudiaron cómo la modificación superficial ayuda a la dispersión de nanofibras y, encontraron que las CNFs que han sido modificadas con grupos carboxílicos, permanecen suspendidas en agua por periodos de tiempo prolongados, en comparación con las CNFs que no han sido modificadas, ya que éstas se aglomeran de inmediato una vez que se les deja en reposo.

Para obtener las propiedades máximas de los nanocompuestos, los nanomateriales deben encontrarse dispersos y distribuidos en la matriz polimérica, además de existir una buena adhesión entre ellos. Como respuesta a lo anterior, la funcionalización química de estas estructuras ha atraído la atención, con la finalidad de facilitar tanto su dispersión como su procesamiento (Huang y col. 2003). En lo relativo a la funcionalización química, es probable que no solamente sirva para facilitar la dispersión, sino también para estabilizar las nanofibras y prevenir reaglomeraciones, mismas que pueden conducir a defectos indeseados durante la preparación de un nanocompuesto.

#### **2.3.6.1 No Covalente**

Este método, para algunos polímeros, consiste en envolver el nanotubo, alterando la naturaleza de la superficie y haciéndola compatible con la matriz polimérica. Fischer, (2003), menciona la necesidad de ajustar el parámetro de interacción de todos los componentes para lograr que una mezcla sea termodinámicamente estable, lo cual, de no ser así, llevaría a la segregación de las fases que componen el sistema. Se han reportado diferentes estudios sobre el tratamiento superficial no-covalente. Por ejemplo, Liu (2005), preparó SWNTs cubiertos mediante dispersión de los nanotubos en solución acuosa de almidón mediante ultrasonido suave. Shi y col. (2003) depositaron una película ultradelgada de PS sobre la superficie de CNFs en un tratamiento de polimerización con plasma, con lo que la dispersión en la matriz de PS fue facilitada por el recubrimiento de las CNFs. Las pruebas de tensión mostraron resultados superiores en comparación con nanocompuestos preparados con nanofibras sin recubrir. Li y col. (2005) estudiaron la funcionalización de nanotubos (~12 nm) en solución. Ellos decoraron periódicamente a lo largo del tubo su superficie en solución; en trabajos paralelos con PE y con Nylon-66, para probar la generalización de su método a otros polímeros; obtuvieron estructuras que denominaron shish-kebabs nanohíbridos (nano Irbid shish-kebabs, NHSKs). Ellos decoraron nanoestructuras de carbono con distintos diámetros externos: SWCNTs,



MWCNTs y CNFs en solución, para obtener NHSKs, los cuales presentaron diferencias en la orientación de las lamelas sobre la superficie de las nanoestructuras, lo cual depende de la curvatura de la nanoestructura y de su geometría. Una desventaja de esta modificación es que la fuerza de unión entre las moléculas y el nanotubo puede ser débil, por lo que la eficiencia de la transferencia de carga puede ser baja.

### **2.3.6.2 Covalente**

Un método comúnmente utilizado para modificar la naturaleza química de la superficie de CNFs y de CNTs, es el tratamiento con soluciones ácidas de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), ácido nítrico ( $HNO_3$ ), ácido clorhídrico (HCl), o una mezcla de ellos (Klein y col., 2008; Toebes y col., 2004; Kim y col., 2005). Debido a la capacidad de oxidación de los ácidos, éstos crean defectos en las mallas de grafeno que constituyen este tipo de nanoestructuras. (Lakshminarayanan y col., (2004); Weinberg y Reddy, (1973); Ros y col., (2002) y Lopez-Ramon y col., (1999) son algunos de los investigadores que han trabajado con diferentes métodos de oxidación con el fin de modificar químicamente la superficie de nanopartículas de carbono.

Durante el tratamiento para conseguir funcionalizar la superficie de las nanoestructuras se rompe la regularidad de la estructura de las nanopartículas y se introducen covalentemente grupos funcionales. Los grupos funcionales pueden ser moléculas pequeñas o cadenas poliméricas. Se ha reportado la funcionalización covalente de los CNTs con varios métodos como plasma, ultrasonificación, medio ácido para diferentes grupos: amino y carboxílicos, principalmente. Otras funcionalizaciones menos comunes incluyen grupos: hidroxilo, cetonas y aminas cuaternarias (Sun y col., 2002). Por último, la modificación superficial con plasma, proceso en el que los nanotubos son sometidos a la acción del plasma en una atmósfera seleccionada (He y col., 2006) y la oxidación superficial de CNTs y CNFs con tratamiento químico (Zhou y col. 2007), ha sido utilizada para modificar covalentemente la superficie de estas nanoestructuras con grupos carboxílicos y otros grupos oxigenados, de los cuales, algunos autores han reportado que contribuyen a incrementar las interacciones con la matriz polimérica y mejorando diferentes propiedades, como las mecánicas (Finegan col., 2003). En sus trabajos, Autores como Xu y col., (2005) y Lozano y col. (1999), purificaron y dieron diferentes tratamientos a las nanofibras con diferentes ácidos para funcionalizar sus superficies

con grupos carboxílicos y las caracterizaron por medio de FT-IR, encontrando que se desarrolló la señal en  $1730\text{ cm}^{-1}$  que hace evidente la presencia de estos grupos funcionales.

La unión covalente de grupos funcionales a la superficie del CNT o de la CNF puede mejorar la eficiencia de la transferencia de carga, sin embargo, podría disminuir la resistencia del componente de refuerzo debido a la destrucción parcial de la estructura, por lo que existe un compromiso entre la resistencia de la interfase y la resistencia del componente de refuerzo. En resumen, se ha trabajado con diferentes métodos para la modificación superficial de las nanoestructuras de carbono, entre los cuales sobresalen el plasma y la oxidación, cuyas características y fundamento se describen enseguida.

### *Plasma*

El tratamiento por plasma consiste en la aplicación de energía de radiofrecuencia (RF) en una cámara de vacío, en la cual se ha introducido un gas que puede ser  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  o aire, entre otros. La energía aplicada rompe enlaces en la superficie y disocia el gas en iones, electrones, fotones, radicales libres y especies excitadas, con lo cual se forman grupos polares que modifican la naturaleza de las superficies de los materiales (Liston y col, 1993). Una ventaja de este tratamiento es que se elimina prácticamente el uso de solventes, además de reducir considerablemente el tiempo de tratamiento. El plasma sido ampliamente utilizado para la activación de superficial de diversos materiales, desde los poliméricos hasta los cerámicos y los metales (Utegulov y col., 2005). Zapata-González (2006), encontró en su estudio de modificación de CNFs mediante plasma de aire, que las CNFs tratadas con tiempo de una hora, modificaron su comportamiento de hidrofóbo a hidrofilo, comportamiento inducido por la formación de grupos polares. Shi y col. (2003) recubrieron la superficie de CNFs con una capa delgada de poliestireno (PS), lo que permitió que se dispersaran en una matriz polimérica del mismo polímero, lo que incrementó las propiedades mecánicas del nanocompuesto en relación al PS. Cruz-Delgado y col. (2007) modificaron MWCNTs con grupos -OH, mediante plasma de etilenglicol para dispersarlos en una matriz de PET.

### *Oxidación*

De acuerdo con Lozano y col. (1999) y Broza y col., (2005), la funcionalización mediante tratamientos oxidantes puede clasificarse en:

a) Oxidación en solución ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ó en una mezcla de ambos).

b) Oxidación mediante calentamiento

El tratamiento de oxidación en solución presenta ventajas, ya que las muestras pueden ser manipuladas más fácilmente y el grado de reacción es más susceptible de ser controlado. El proceso de oxidación en solución resulta en la remoción de impurezas de carbono menos estables y en la funcionalización mediante la formación de grupos funcionales sobre la superficie. (Broza y col., 2005). Sin embargo, el proceso puede destruir en buena medida la estructura de los nanomateriales si ésta es excesiva, acortando la longitud debido a daño localizado y abriendo los extremos, por lo que se busca encontrar un balance en el cual la integridad de la estructura sufra un mínimo ataque para conservar sus propiedades y un grado aceptable de funcionalización. Más aún, la inserción de grupos funcionales puede ser asistida o acelerada mediante el uso de ultrasonido y microondas.

#### **Oxidación no asistida**

Los primeros intentos para funcionalizar nanoestructuras de carbono se realizaron mediante tratamiento ácido en reflujo. Para este fin se utilizan solventes, agitación y temperaturas controladas. El inconveniente del método es que las nanoestructuras de carbono son colocadas en la solución ácida y puestas en reflujo, generalmente del orden de horas o días, debido a la naturaleza inerte de las CNFs. Una alternativa es la utilización de las mismas soluciones ácidas, en un proceso asistido con fuentes de alta energía como las microondas o el ultrasonido, con el fin de acelerar la cinética de la reacción (Lewis y col., 1992; Thostenson y Chou, 1999; Hayes, 2002). Estos métodos han sido usados para la carboxilación de CNTs o de CNFs en  $\text{HNO}_3$ , por diferentes autores como Huang y col., 2003 y Wang y col., 2005).

Otro método que se utiliza para la purificación de CNTs y para CNFs es la oxidación mediante el calentamiento en aire. Las temperaturas aplicadas para este propósito se ubican entre 600 y 700°C. Cuando se utiliza atmósfera inerte, las temperaturas que se pueden utilizar se ubican entre 1800 y 2600°C, temperaturas que, además de remover el carbono amorfo, permiten que se remuevan restos de catalizador Hou y col (2008). Finegan y col, (2003) evaluaron el efecto de diferentes tratamientos termo-oxidativos en CNFs; en aire a 450 °C y 10 min y en  $\text{CO}_2$  entre 850-950°C, con tiempos de tratamiento entre 15 min y 2 h. Las CNFs modificadas

químicamente fueron utilizadas como refuerzo en PP. Estos autores encontraron que las CNFs modificadas con este método, incrementaron en mayor medida la adhesión fibra-matriz, reflejándose en un alto módulo mecánico.

### *Ultrasonido*

En la funcionalización en medio ácido asistida por ultrasonido (ondas de alta frecuencia mayor a 20 000 Hz) se producen burbujas de cavitación que se colapsan, lo cual produce dominios microscópicos de alta temperatura que atacan la superficie de las nanoestructura. Diferentes autores han reportado trabajos en los cuales se han llevado a cabo modificaciones químicas en CNTs y en CNFs. Marshal y col. (2006) y Zhang y col. (2004) funcionalizaron nanotubos de carbono de pared sencilla con grupos hidroxilo (-OH) en un proceso asistido con ultrasonido. Chen y Tao (2006), modificaron SWCNTs con PMMA para dispersarlos en una matriz del mismo polímero, misma que se observó mejorada en comparación con los SWCNTs sin modificar. Ramanathan y col. (2005) modificaron SWNTs con grupos amina o amida a partir de grupos carboxílicos generados mediante ultrasonido y una mezcla de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub> en relación de 3:1. Marshal y col. (2006) utilizaron una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico al 98 y 70% (3:1) en un proceso asistido con ultrasonido y a temperatura ambiente para modificar superficialmente SWNTs con grupos carboxílicos. Sato y col. (2005) trabajaron con la modificación superficial desarrollando grupos carboxílicos en CNFs con geometría de conos apilados para aplicaciones biomédicas, en un proceso asistido con ultrasonido.

### *Microondas*

Las microondas son ondas de radio que se ubican en el espectro electromagnético entre los rayos infrarrojos y las ondas de radio convencionales. Su longitud de onda va aproximadamente desde 1 mm hasta 30 cm y son generadas con dispositivos como el magnetrón o como el klistrón, que convierten la energía eléctrica en energía electromagnética. La radiación por microondas es una herramienta que ha sido utilizada para acelerar reacciones químicas debido a que disminuyen la energía de la barrera cinética mediante la alteración de la energía de enlace vibracional y/o las energías de configuración de reactivos específicos (Raghuveer y col., 2006). Mediante la radiación de microondas se pueden calentar compuestos orgánicos polares debido a la rotación de los dipolos. Los hidrocarburos, debido a la falta de

momentos bipolares absorben pobremente la energía de las microondas y su temperatura no se eleva en gran medida. El politetrafluoroetileno (PTFE), el PS y vidrio son casi transparentes a las microondas. Las reacciones son llevadas a cabo comúnmente a pequeña escala en tubos sellados o en vasos de teflón® con tapa, de esta forma la reacción se efectúa a alta presión y temperatura (Bose y col., 1991). El efecto de que las microondas tienen sobre las reacciones puede disminuir la temperatura y/o los tiempos de reacción, pero también puede conducir a reacciones laterales y productos no deseados debido a efectos térmicos. Recientemente, también se ha aplicado energía de microondas para asistir procesos de funcionalización de CNTs, en presencia de oxidantes fuertes como los ácidos o para prefuncionalizarlos (Wang y col., 2005), lo cual significa que la carboxilación es un primer paso para síntesis de otras funcionalidades como una amidación.

#### **2.4.Nanocompuestos de Poliéster/nanofibras de carbono**

Se han reportado en diferentes trabajos acerca de nanocompuestos de CNFs y la preparación de éstos, aplicando diferentes métodos, entre otros, extrusión de doble husillo, polimerización in-situ y moldeo por inyección.

##### **2.4.1 PET/nanofibras de carbono**

Ma y col. (2004) procesaron fibras de PET formulado con CNFs mediante fundido, utilizando un extrusor de doble husillo y un mezclador interno con atmósfera inerte. Analizaron el efecto de CNFs con diferentes índices de forma (aspect ratio) y con diferentes composiciones de químicas en su superficie, caracterizadas mediante XPS y análisis elemental. Estas composiciones se encontraron entre el 90.6 y 99.2% en peso de carbono y entre 7.6 y 0.8% en peso de oxígeno. La más alta estabilidad térmica de los nanocompuestos fue para el nanocompuesto formulado con CNFs con menor contenido de oxígeno (0.8%). Los nanocompuestos preparados con CNFs purificadas y con CNFs con mayor área superficial, presentaron la mayor la resistencia a la compresión, de lo cual sugieren que las CNFs sirven como barrera para la propagación de fallas. Mediante DSC, estos autores observaron que los nanocompuestos presentaron una endoterma de fusión más estrecha el PET, sugiriendo que los nanocompuestos presentan cristales más perfectos y/o una distribución lamelar más estrecha.

Otros autores que han trabajado con PET y nanocompuestos con CNTs, como Li y col. (2006), analizaron las propiedades eléctricas y la reología.

#### **2.4.2 PBT/nanofibras de carbono**

Se han reportado trabajos acerca de la preparación de nanocompuestos de PBT con nanoestructuras de carbono y el estudio de las propiedades eléctricas y la morfología. Sin embargo, la mayoría de los trabajos se han enfocado a estudiar nanocompuestos con CNTs, como Nogales y col. (2004), quienes reportaron la preparación de nanocompuestos eléctricamente conductivos mediante polimerización in-situ, con CNTs oxidados y en proporciones de 0.2%. Estos autores encontraron que los CNTs presentaron actividad como agentes de nucleación. Broza y col. (2005), en un trabajo similar, con nanocompuestos de PBT y CNTs, preparados por polimerización in situ, encontraron que las propiedades como el módulo tensil y la deformación a la ruptura, fueran superiores a las del PBT sin reforzar. Al Mulla y col. (2007 y 2008), en el estudio de PBT y nanocompuestos, caracterizaron la morfología y las propiedades térmicas que se desarrollan bajo condiciones isotérmicas y bajo condiciones no isotérmicas, utilizando diferentes modelos diferentes modelos, con el fin de caracterizar la morfología de las macroestructuras que se desarrollan en los sistemas mediante DSC. Estos autores encontraron que las CNFs actuaron como agentes de nucleación y, que los exponentes obtenidos sugieren que se presentan dos mecanismos de cristalización: primaria y secundaria. El estudio realizado por estos autores es de relevancia industrial, debido a que una vez que se conoce el mecanismo de cristalización, es posible desarrollar sistemas con morfología y, por lo tanto, propiedades a la medida.

#### **2.4.3 Propiedades**

##### *Conductividad Eléctrica*

El paso de la corriente eléctrica a través de un material, permite conocer indirectamente su naturaleza. Las propiedades eléctricas pueden ser determinadas a partir del efecto creado por un campo eléctrico ( $\epsilon$ ). Cuando un material es expuesto al efecto de un campo eléctrico, puede polarizarse, presentar una relajación dieléctrica o conducir. La polarización y la relajación dieléctrica son representativas de la naturaleza de los materiales, mientras que la conductividad indica la facilidad para el transporte de la corriente eléctrica.

En general, la formación de una red tridimensional de nanofibras es lo que permite el flujo de corriente eléctrica en nanocompuestos formados con un polímero y una fase conductora, o semiconductor como las nanofibras de carbono y los polímeros. Se ha encontrado en numerosas investigaciones que las CNFs pueden modificar las propiedades eléctricas de diferentes matrices poliméricas, como polipropileno (PP), PET y PBT entre otros. Gupta y col. (2010) fabricaron nanocompuestos de PS, incorporando CNFs al polímero en un proceso asistido con ultrasonido. La conductividad eléctrica de los nanocompuestos alcanzó  $2.6 \times 10^5$  S/m, evaluada con el método de cuatro puntas, lo que equivale a un incremento de 10 órdenes de magnitud sobre la matriz de PS puro. Con PET también se han preparado nanocompuestos en fundido con CNTs, como el trabajo que reportan Li y col. (2006), en el que analizan las propiedades eléctricas de nanocompuestos con CNFs y, encontraron que la resistencia volumétrica, inversa de la conductividad volumétrica, disminuyó en los nanocompuestos en doce órdenes de magnitud con respecto al PET puro, en una matriz que mostró una discontinuidad en la fase conductiva y en la cual, los CNTs actuaron como agentes de nucleación. Las propiedades desarrolladas de los nanocompuestos se aplicaron en una tela con propiedades antistáticas. Los trabajos más recientes en nanocompuestos con CNFs se centran más en explotar estas propiedades de las CNFs, en nanocompuestos con diferentes matrices poliméricas, con el objetivo de construir dispositivos que permitan aplicaciones en electrónica flexible o en otros dispositivos en los cuales se exploten sus propiedades eléctricas, electrónicas o ambas (Al-Saleh y Sundararaj, 2009). En este aspecto, Kim y col. (2005) construyeron un electrodo de CNFs en una matriz de poliacrilonitrilo (PAN), para su aplicación en supercapacitores, para lo cual se requiere de el área superficial y la propiedad de semiconductores que ofrecen las CNFs. Liu y col. (2010) construyeron un sensor para ácido oxálico aprovechando las características electrónicas de un compuesto de paladio, CNFs y PAN.

#### *Módulo de almacenamiento*

Las propiedades mecánico-dinámicas permiten identificar las características viscoelásticas de los polímeros. El análisis mecánico dinámico (DMA) mide la respuesta de un material dado a una deformación oscilatoria, usualmente una deformación en tensión o flexión, además de incorporar al análisis la variable de temperatura. En DMA los resultados se expresan

principalmente en módulo de almacenamiento ( $E'$ ), la respuesta elástica del material a la deformación, módulo de pérdida ( $E''$ ), contribución de la parte plástica a la deformación y, finalmente, la  $\tan \delta$ , que equivale a la relación ( $E''/E'$ ). Lo anterior se fundamenta en la información que el comportamiento elástico y viscoso que los materiales pueden proporcionar, mismos que se encuentran en función de la estructura y composición de un material, debido a que los materiales pierden o almacenan energía en función de sus características intrínsecas. Bajo el concepto anterior, los materiales elásticos almacenan la energía o la utilizan para regresar a su estado original al eliminar el esfuerzo. Por otra parte, un material viscoso pierde toda la energía cuando se deforma, debido a lo cual, éste no recupera su forma original al eliminarse el esfuerzo (Barnes, 2000). En un experimento dinámico, la función de esfuerzo que se aplica en un análisis dinámico es sinusoidal. En un sistema elástico ideal, el esfuerzo aplicado y la deformación resultante se encuentran en fase. Para un fluido ideal, el esfuerzo se encuentra defasado en  $90^\circ$  o  $\pi/2$  radianes. Un material viscoelástico sería una combinación de ambas respuestas, donde el esfuerzo y la deformación se encuentran fuera de fase por alguna cantidad conocida como ángulo de fase o delta. Un ángulo de fase pequeño indica alta elasticidad mientras que un ángulo de fase grande se asociado con propiedades altamente viscosas, debido a lo cual, la  $\tan \delta$  puede ser designada como un índice de viscoelasticidad.

### *Estabilidad Térmica*

La estabilidad en función de la temperatura de un nanocompuesto se modifica en función de la concentración y de CNFs en el nanocompuesto. Algunos autores han reportado que cuando la concentración es mayor, generalmente, la estabilidad térmica se incrementa, lo cual garantiza que no se afecta el desempeño a temperaturas más elevadas, en comparación al polímero sin reforzar. Higgins y Brittain (2005) prepararon nanocompuestos PC/nanofibras de carbono mediante polimerización in situ, con el fin de evitar la reducción del índice de forma de éstas cuando son sometidas a altos esfuerzos de corte, con el fin de analizar las propiedades eléctricas y la estabilidad térmica; caracterizaron estabilidad térmica, y morfología; las muestras presentaron agregaciones mínimas de las CNFs aún en las mayores concentraciones; umbral de percolación de conductividad eléctrica mayor (6.3%) comparado con nanocompuestos similares y una mayor estabilidad térmica (40%) que se incrementó a mayor concentración de CNFs (0-9%). Chattarjee y Depoura (2006), en su investigación de películas



de PP formuladas con 1 y 10% de CNFs encontraron que la estabilidad térmica en los nanocompuestos se incrementó, particularmente la estabilidad termoxidativa, encontrando en sus nanocompuestos potencial como material antinflama.

- .
- .
- .
- .
- .
- .
- .
- .
- .
- .
- .

---

## 3.HIPÓTESIS

---

Las interacciones no covalentes entre las nanofibras y los diferentes poliésteres dependerán de los grupos funcionales presentes en las nanofibras y, además, de la naturaleza del polímero.

El uso de nanofibras sin funcionalizar y funcionalizadas con grupos carboxilo, en nanocompuestos preparados en fundido, así como de poliésteres con diferentes longitudes de sección alifática, permitirá conocer si la deposición ordenada de cadenas se lleva a cabo sobre la superficie sin grupos funcionales, produciéndose una interacción no covalente entre las nanofibras y el polímero.

Entonces, las propiedades de los nanocompuestos con CNFs y con MCNFs se verán influidas por la naturaleza de la superficie de las CNFs y el tratamiento térmico, mismos que afectan directamente a las interacciones entre los componentes y a la dispersión de las nanofibras de carbono en la matriz polimérica, así como a la morfología de los nanocompuestos.

---

## 4.OBJETIVOS

---

### Objetivo general.

Estudiar el efecto de nanofibras de carbono sin y con modificación química (CNFs y MCNFs) en nanocompuestos de poli(etilentereftalato) y de poli(butilentereftalato), sobre la dispersión, las interacciones, la morfología y las propiedades mecánicas y eléctricas.

### Objetivos particulares.

1. Modificar nanofibras de carbono mediante la **carboxilación** con tratamiento ácido y energía de microondas.
2. Determinar el efecto de la **presencia del grupo carboxílico** sobre la cristalización y las propiedades físicas de los nanocompuestos de PET con CNFs y PET con MCNFs mediante mezclado en fundido.
3. Determinar el efecto de la **longitud de la sección alifática** de los poliésteres sobre la cristalización y las propiedades físicas de los nanocompuestos de PET y de PBT con CNFs mediante mezclado en fundido.
4. Establecer **correlaciones morfología/propiedades** de los nanocompuestos basados en los diferentes resultados obtenidos.

---

## 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

### 5.1 MATERIALES

En este capítulo se presentan algunas de las características de los materiales utilizados para el desarrollo experimental del presente trabajo de tesis. Además se describen los métodos y las técnicas utilizadas para la obtención y caracterización de los nanocompuestos, respectivamente.

#### **Nanofibras de Carbono**

Las nanofibras de carbono (CNFs) fueron adquiridas de Nanostructured & Amorphous Materials Inc., USA, clasificadas como 1190JN OD 80-200, con diámetro de 80-200 nm, longitud 10-50  $\mu\text{m}$ .

#### **PET**

El PET fue proporcionado por KOSA, de nombre comercial: PET 3301, disponible a través de *INVISTA™* con el nombre de Polyclear® Splash™ PET 3301. Su principal aplicación es para embotellado de agua. Viscosidad intrínseca es de  $0.75 \pm 0.020$  (dl/g).  $M_n$  y  $M_w$  de 15 717 y 46 368 g/g mol respectivamente.

#### **PBT**

El PBT, Crastin® S600F20, fue adquirido de DuPont™. Es una resina sin reforzar, de viscosidad media con aplicación para moldeo por inyección. Con MFI de 19.1 gr/10 min a 250°C con 2.16 kg.  $M_n$  y  $M_w$  de 11 733 y de 43 589 g/g mol, respectivamente.

### 5.2 METODOLOGÍA

Se estudiaron las interacciones, la dispersión, la morfología y las propiedades de PET, PBT y CNFs y con MCNFs, mediante la cristalización isotérmica, cristalización no-isotérmica, y la

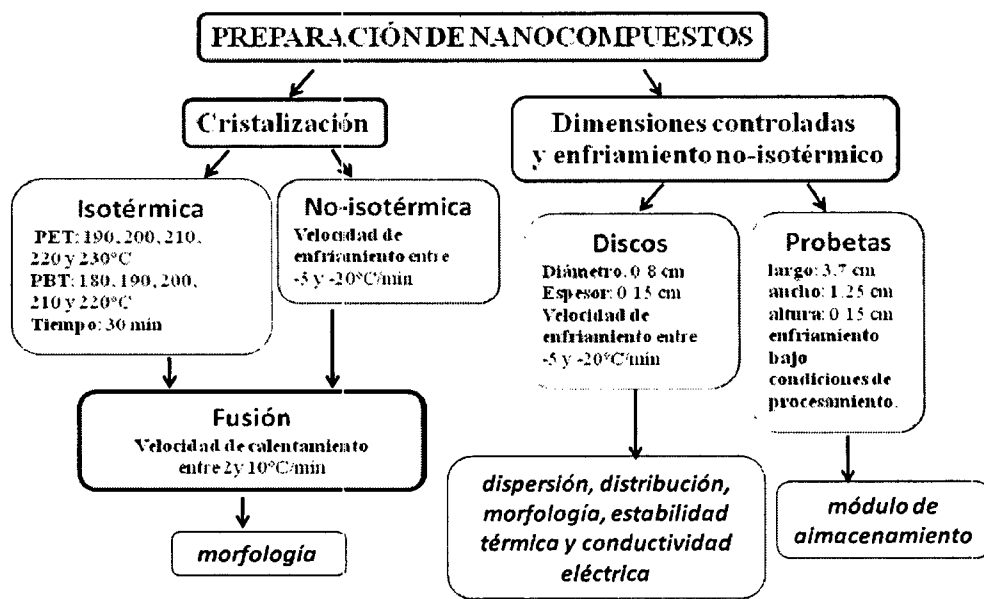
fusión. Enseguida se presenta la metodología que se utilizó para la obtención de los nanocompuestos y la preparación de muestras para su posterior caracterización.

### **5.2.1 Modificación superficial de nanofibras de carbono (CNFs)**

Se modificó la superficie de las CNFs y se analizó el efecto de los parámetros que intervinieron durante el tratamiento químico de la superficie. Se utilizó un equipo generador de microondas Mars 5 CEM. Se pesaron 30 mg de CNFs y se colocaron en vasos de PTFE. Se añadieron 20 ml de HNO<sub>3</sub> con concentración al 70% en vol. y las muestras fueron irradiadas con potencia de 300, 600 ó 1200 W durante 5, 10, 15, 30 ó 45 min. Posteriormente al tratamiento con HNO<sub>3</sub>, las CNFs y las MCNFs fueron filtradas y lavadas con agua desionizada, utilizando membranas de policarbonato Nucleopore, con diámetro de poro de 0.6 μm de diámetro en un equipo de filtrado de laboratorio. Las muestras se caracterizaron mediante gravimetría, FTIR, Titulación volumétrica, FE SEM y TGA.

### **5.2.2 Preparación de nanocompuestos**

En la **Figura 5.1** se presenta esquemáticamente el método seguido para la preparación de los nanocompuestos estudiados en este proyecto de tesis. Por una parte, se estudió la naturaleza de la morfología desarrollada, en muestras preparadas bajo condiciones controladas de cristalización isotérmica y de cristalización no-isotérmica, mediante la fusión de muestras cristalizadas bajo diferentes condiciones. Por otra parte, se prepararon muestras en forma de discos con dimensiones controladas y con enfriamiento no isotérmico, con el objetivo de estudiar la dispersión y la distribución de las CNFs en la matriz polimérica. Con estas muestras se estudió también la estabilidad térmica y la conductividad eléctrica. Se prepararon también probetas con dimensiones controladas y forma rectangular, con el fin de estudiar el módulo de almacenamiento de las muestras, **Figura 5.1**.



**Figura 5.1. Diagrama del método para la preparación y análisis de los nanocompuestos de PET y de PBT**

Para la preparación de los nanocompuestos se utilizó un minimezclador Dynisco modelo LME-120, con capacidad de 5 g. En este equipo, el o los materiales a mezclar, se colocan en una tolva con enfriamiento, de donde se alimenta a la superficie caliente de un rotor cilíndrico, que al girar, arrastra el material fundido y lo presiona contra la pared de la cavidad del mezclador, contribuyendo a incrementar la temperatura del sistema con el trabajo mecánico que se desarrolla. Una vez que el material se encuentra fundido, se desplaza a la salida del extrusor, en donde se le inducen esfuerzos de corte mediante el movimiento rotatorio del cabezal, lo cual desplaza el material hacia el orificio de salida. Los esfuerzos de corte son controlados mediante el ajuste de la distancia entre la salida del extrusor y el cabezal interno. Para la preparación de los nanocompuestos de PET se utilizó una temperatura de operación de 280°C. Para PBT esta temperatura fue de 250°C. Durante la preparación de los nanocompuestos de PET y de PBT, el equipo se operó con una velocidad de 30 rpm. Los polímeros y las nanofibras fueron secados previamente en un horno con vacío a 90°C por 24 horas.

Se prepararon nanocompuestos al 2 y 4% en peso con CNFs y CNFs modificadas (MCNFs). Se incluyó la muestra de referencia para cada polímero. Todas las muestras fueron sometidas a

las mismas condiciones de tratamiento. Las referencias y los nanocompuestos se identificaron como aparece en la **Tabla 5.1**.

**Tabla 5.1. Composición de las mezclas preparadas y su identificación correspondiente.**

<b>Nombre</b>	<b>Poliéster (%) peso</b>	<b>CNFs o MCNFs (%) peso</b>
PET PBT	100	0
PET/CNFs (98/2) PBT/CNFs PET/MCNFs PBT/MCNFs	98	2
PET/CNFs (96/4) PBT/CNFs PET/MCNFs PBT/MCNFs	96	4

### 5.2.3 Tratamiento isotérmico

Con la finalidad de determinar la temperatura de fusión de equilibrio ( $T_m^0$ ) y el tiempo medio de cristalización ( $t_{1/2}$ ) de PET, PBT y los nanocompuestos se llevó a cabo el tratamiento isotérmico. Para ello, se pesaron muestras entre  $8 \pm 0.5$  mg en cápsulas de aluminio. Las cápsulas de aluminio conteniendo las muestras, se sellaron para ser analizadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Con el objetivo de borrar la historia térmica presente en los nanocompuestos, las muestras fueron llevadas hasta su temperatura de fusión de equilibrio ( $T_m^0$ ) 280 °C para PET y nanocompuestos y, 250°C. Para PBT y nanocompuestos. Las muestras fueron mantenidas a esta temperatura durante 3 minutos. Una vez transcurrido este tiempo, éstas fueron llevadas a la  $T_c$ , temperatura a la cual se les permitió cristalizar durante 30 min. Las temperaturas de cristalización isotérmica utilizadas para PET y nanocompuestos fueron de 190, 200, 210, 220 y 230°C. Para PBT y nanocompuestos fueron de 180, 190, 200, 210 y 220°C.

#### 5.2.4 Tratamiento no-isotérmico

Para analizar el efecto de la presencia del grupo carboxílico en las CNFs sobre las interacciones, la morfología, la dispersión y las propiedades térmicas en los nanocompuestos de PET, se analizó la cristalización no-isotérmica y la fusión mediante DSC. Las muestras fueron calentadas hasta su temperatura de fusión de equilibrio, ( $T_m^0$ , 280°C para PET y nanocompuestos 250°C para PBT y nanocompuestos) y fueron cristalizadas con velocidades de enfriamiento de 5, 10, 15 y 20°C/min. Para el estudio del efecto de la longitud de la sección alifática en los nanocompuestos de PET y de PBT se utilizaron velocidades de enfriamiento de 2, 10 y 20°C/min.

Con el objetivo de estudiar la perfección cristalina y la naturaleza de la cristalización, se analizaron el PET y nanocompuestos mediante MT-DSC. Se obtuvieron las trazas de fusión a una velocidad de calentamiento de 2°C/min, modulación de  $\pm 0.318^\circ\text{C}$  y tiempo de 60 s.

#### 5.2.5 Preparación de muestras con dimensiones controladas

##### *Discos*

Para la caracterización de la morfología, fracción cristalina, planos cristalinos, estabilidad térmica y conductividad eléctrica de PET, PBT y de los nanocompuestos, se prepararon discos de 0,8 cm de diámetro y 0,15 cm de espesor a partir de los gránulos de los nanocompuestos en moldes de acero inoxidable, utilizando una platina de calentamiento Mettler FP82HT. Los moldes con los gránulos de PET y nanocompuestos se calentaron hasta 280 °C, mientras que los moldes con gránulos de PBT y nanocompuestos se calentaron hasta 250°C. Dichas temperaturas se mantuvieron en los moldes durante un tiempo de 3 minutos con el fin de eliminar la historia térmica y posteriormente se enfriaron de manera controlada con velocidades de 2, 10, 15 y 20°C/min hasta alcanzar la temperatura ambiente.

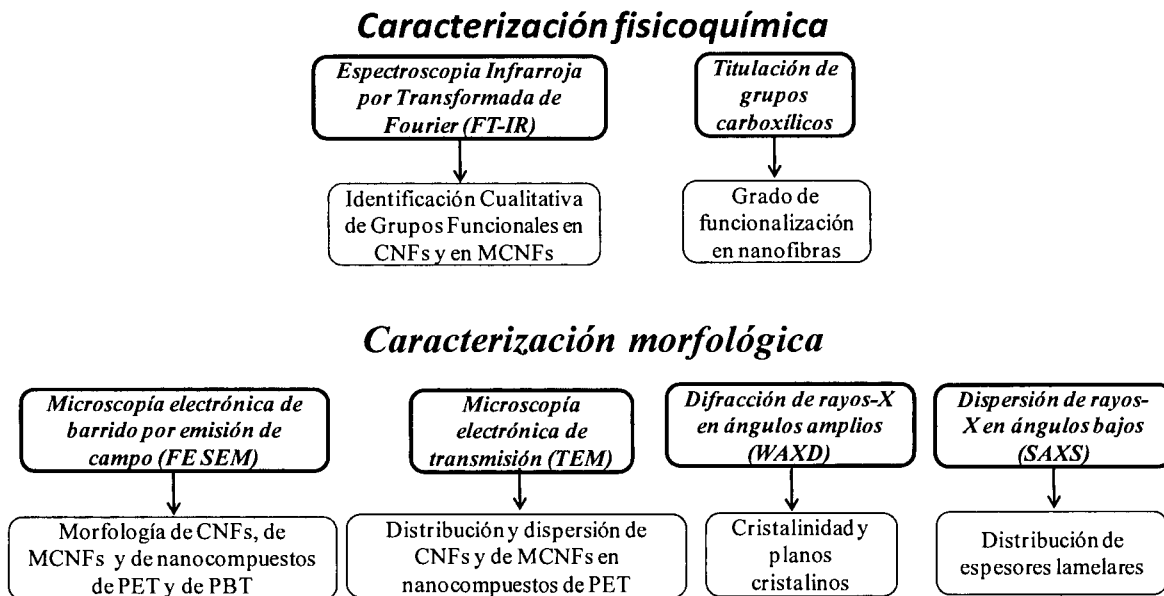


## Probetas

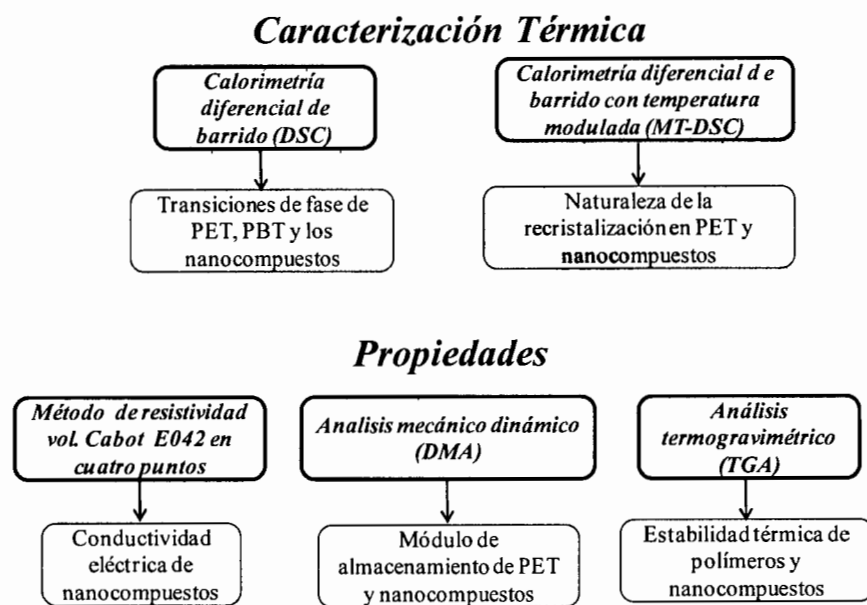
Para el análisis de las propiedades mecánico-dinámicas, se prepararon probetas de PET; PET/CNFs (96/4) y PET/MCNFs (96/4). Las probetas fueron inyectadas en una moldeadora Dynisco, modelo LMM-120 a una temperatura de 280°C y enfriamiento bajo condiciones no-isotérmicas hasta alcanzar la temperatura ambiente. Las dimensiones de las probetas obtenidas fueron de 3.7 X 1.25 X 0.15 cm.

### 5.3 Técnicas de caracterización de materiales y de nanocompuestos

Las nanofibras y los nanocompuestos fueron analizados mediante diferentes técnicas para estudiar las características fisicoquímicas, morfológicas, térmicas y mecánicas. En las **Figuras 5.2 y 5.3** se presenta el resumen de las técnicas utilizadas en el estudio y su aplicación. En la **Sección 5.3.1** se describe cada una de las técnicas de manera breve.



**Figura 5.2. Técnicas utilizadas para la caracterización fisicoquímica y morfológica de materiales y de nanocompuestos.**



**Figura 5.3. Técnicas utilizadas para la caracterización fisicoquímica y morfológica de materiales y de nanocompuestos.**

### 5.3.1 Caracterización fisicoquímica

#### *Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)*

Con el objetivo de identificar los grupos funcionales en la superficie de las CNFs y de los polímeros dentro de la porción del espectro de  $4000$  a  $400\text{cm}^{-1}$ , se hicieron estudios mediante FTIR).

Las muestras de CNFs y MCNFs se prepararon a partir de diluciones de CNF en pastillas de KBr anhidro. Se analizó la presencia de grupos funcionales, particularmente grupos carboxílicos. Se analizó también por medio de FTIR la estabilidad de los grupos funcionales presentes una vez que estos fueron sometidos a calentamiento después de su funcionalización. Para la identificación de los grupos característicos del PET y del PBT, se prepararon películas delgadas a partir de gránulos de los polímeros, PET y PBT. El estudio se efectuó en un equipo Nicolet modelo 550 con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y 30 barridos para cada corrida.

### ***Titulación de grupos carboxílicos***

La neutralización de funcionalidades ácidas en una solución alcalina permite conocer la concentración presente de éstos de manera sencilla utilizando la **Ecuación 5.1**, cuando tres de las variables son datos conocidos.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \qquad \text{Ec. 5.1}$$

En donde C corresponde a la concentración expresada en Normalidad (N), de la solución y V es el volumen. Utilizando la técnica de valoración ácido-base, se cuantificó la presencia de grupos carboxílicos presentes en las CNFs (Hu y col., 2001).

Con el objetivo de evaluar de manera cuantitativa la presencia del grupo carboxílico, se pesaron 10 mg de CNFs como referencia y 10 mg de MCNFs con diferentes tratamientos en viales de 10 ml. Se agregaron 5 ml de solución 0.05 N de NaHCO<sub>3</sub> y se agitaron durante 48 horas bajo atmósfera de N<sub>2</sub>. Después de este tiempo se filtraron las muestras utilizando una membrana nucleopore de 1 µm de diámetro de poro y se lavó con agua desionizada. Al filtrado más el lavado se les añadieron 5 ml de HCl 0.05N y se llevaron a ebullición durante 20 minutos para eliminar el CO<sub>2</sub> disuelto en el sistema y se dejó enfriar a temperatura ambiente. La solución anterior se valoró con solución de NaOH 0.05N y se monitoreó el punto de equivalencia con un potenciómetro Corning modelo 450.

### **5.3.2 Caracterización morfológica**

#### ***Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE SEM)***

Con el fin de estudiar el cambio en la superficie y en la morfología, las muestras de CNFs crudas y carboxiladas fueron analizadas bajo las diferentes condiciones descritas en la parte experimental. Para el análisis de PET y de PBT y los respectivos nanocompuestos, se analizó la dispersión en discos fracturados criogénicamente. Estos discos fueron previamente sometidos a un tratamiento térmico controlado, durante el cual se enfriaron desde el estado fundido a una velocidad constante, utilizando una platina de calentamiento Mettler FP82HT con un controlador Mettler FP90 para controlar el enfriamiento a las diferentes velocidades utilizadas (5, 10, 15 y 20°C/min).

El equipo utilizado fue un JEOL JSM-7401 con 1.5 keV de potencia y una distancia de trabajo de 3 mm, con un detector de energía dispersiva de rayos X acoplado al microscopio electrónico de barrido. Para la obtención de la morfología y tamaño de las CNFs se utilizó un detector de electrones secundarios EDAX.

### ***Microscopía electrónica de transmisión (TEM)***

Con el fin de analizar la dispersión de las CNFs en los nanocompuestos de PET, se prepararon muestras a partir de cortes de las pastillas con historial térmico controlado de las muestras, incluyendo la muestra de referencia. Estas pastillas fueron incluidas en resina Araldite 502 y los cortes fueron realizados a temperatura ambiente con un espesor menor a 100 nm., para lo cual se utilizó un ultramicrotomo LEICA modelo EMFCS con cuchilla de diamante. Los cortes fueron depositados en rejillas de Cu de malla de 300 para su posterior análisis.

Para el estudio de la morfología de los nanocompuestos se utilizó un microscopio electrónico de transmisión TITAN-300kV con lentes objetivos tipo S-TWIN ( $C_s = 1,3$  mm.). Las micrografías se registraron con una cámara CCD cerca del foco de Scherzer.

### ***Difracción de rayos-X en ángulo amplio (WAXD)***

Con el fin de determinar el efecto del enfriamiento sobre la morfología y el grado de cristalinidad del PET, PBT y en los nanocompuestos, se analizaron muestras en forma de pastillas con tratamiento térmico controlado. Los patrones de difracción fueron obtenidos utilizando un difractómetro Siemens modelo D5000. Los cortes de las probetas se barrieron de 5 a 45 en  $2\theta$  a una velocidad de 3.0 s/paso con un tamaño de paso de  $0.03^\circ$  (velocidad angular de  $0.6^\circ/\text{min}$ ) y los datos se recolectaron en intensidad relativa con una intensidad de corriente en el filamento de 25 mA y un voltaje de aceleración de 35 kV.

### ***Dispersión de rayos-X en ángulos bajos (SAXS)***

Con el objetivo de obtener información acerca de la distribución promedio del tamaño de los cristales lamelares y establecer comparaciones entre los diferentes sistemas, se analizaron muestras con tratamiento térmico controlado por SAXS y se analizaron en la línea X27C del

Laboratorio Nacional de Brookhaven NSLS-BNL (USA) calibrado con AgBe. El tiempo para utilizado para la obtención de los patrones de difracción fue de 60 s.

### **5.3.3 Caracterización térmica**

#### ***Calorimetría diferencial de barrido (DSC)***

Con el objetivo de analizar las transiciones de fase se registraron los termogramas del PET, PBT y los nanocompuestos bajo condiciones isotérmicas y bajo condiciones no-isotérmicas como se describió en las **secciones 5.2.3 y 5.2.4**. El comportamiento en la fusión fue obtenido con velocidades de calentamiento de 10°C/min.

#### ***Calorimetría diferencial de barrido con temperatura modulada (MT-DSC)***

Los estudios de calorimetría tanto de DSC como de MT-DSC se efectuaron en un analizador térmico TA Instruments 2920 y celda DSC estándar. El equipo fue calibrado con Indio y Plomo. La línea de referencia fue establecida con celdas de aluminio vacías y selladas. Los experimentos fueron realizados en atmósfera de N<sub>2</sub> de alta pureza con un flujo de 100 ml/min.

### **5.3.4 Caracterización de propiedades**

#### ***Conductividad eléctrica***

Con base en el carácter semiconductor de las CNFs, la introducción de éstas en una matriz polimérica puede promover cambios en sus propiedades eléctricas, los cuales pueden ser determinados por la concentración de CNFs presente en la matriz polimérica y por la naturaleza química de su superficie. Con el objetivo de evaluar el cambio en la conductividad eléctrica de los nanocompuestos, se estudiaron sus propiedades eléctricas, Para este fin prepararon muestras en forma de discos, con diámetro de 8 mm y 1.5 mm de espesor, a las cuales se le colocaron dos electrodos metálicos, uno en cada cara utilizando para tal fin pintura de plata para unir el electrodo metálico a la pastilla y además para mejorar y homogenizar la superficie de contacto entre el electrodo y la muestra.

Los valores de conductividad eléctrica en volumen se obtuvieron a partir de mediciones de la resistencia eléctrica de las muestras y de acuerdo con el método de prueba *Cabot E042*. El

primer paso consistió en el cálculo de la resistencia eléctrica utilizando ley de Ohm (**Ecuación 5.2**), que establece que:

$$R=V/I \quad \text{Ec. 5.2}$$

En donde **R** es la resistencia eléctrica ( $\Omega$ ) del material al flujo de cargas, **V** es la diferencia de potencial (volt) entre los electrodos e **I** es la corriente (Amperes), que equivale al desplazamiento de cargas entre electrodos. La conductividad volumétrica se calculó a partir del valor inverso de la resistividad eléctrica, utilizando la **Ecuación 5.3**:

$$VR= R*S/L \quad \text{Ec. 5.3}$$

En donde VR es la resistividad en volumen (Ohm.cm), R es la resistencia del material al flujo de carga (Ohm), S es la superficie del electrodo ( $\text{cm}^2$ ) y L es la distancia entre los electrodos (cm). La prueba se realizó utilizando una fuente de poder DS-304M Zurich, un multímetro digital Steren Mul-600 y un multímetro digital Simpson modelo 461-2, con una corriente de 5  $\mu\text{A}$ . Las muestras analizadas fueron PET, PBT y los respectivos nanocompuestos. De cada muestra se evaluó resistencia, resistividad y conductividad eléctricas.

### ***Análisis termogravimétrico (TGA)***

En un termograma de TGA se presentan tres pérdidas principales. La primera pérdida corresponde a la volatilización de materiales de baja estabilidad térmica como agua y solventes (30-250°C). La segunda pérdida está relacionada con la pérdida de material polimérico (250-450°C) en el caso de encontrarse presente material de esta naturaleza. La tercera pérdida corresponde al residuo carbonoso (450-600°C) y, finalmente, entre 600-750°C se obtiene información del contenido de residuo inorgánico en la muestra.

Se realizaron análisis mediante TGA con el fin de analizar efecto inducido por la carboxilación en medio ácido en las CNF y en las MCNF sobre su estabilidad térmica y, en el PET, el PBT y en los nanocompuestos, se analizó el efecto de la concentración de CNF así como la presencia del grupo carboxílico en las CNFs. El análisis se llevó a cabo en un equipo TGA Q500 TA Instruments entre 25 y 800 °C. Hasta 600°C el experimento se realizó en atmósfera inerte ( $\text{N}_2$ ) y a esta temperatura se introdujo oxígeno ( $\text{O}_2$ ) en el sistema hasta el término del experimento en 800°C. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min.

### *Análisis mecánico dinámico (DMA)*

Las propiedades mecánico-dinámicas permiten identificar las características viscoelásticas de los polímeros debido a que estas propiedades guardan una estrecha relación con la microestructura. El análisis mecánico dinámico (DMA; *Dynamic Mechanical Analysis*) mide la respuesta de un material dado a una deformación oscilatoria, usualmente una deformación en tensión o flexión, además de poder incorporar al análisis la variable de temperatura. Al estudiar el comportamiento de los componentes elástico y viscoso es posible obtener información acerca de la estructura y composición de un material. Entonces, la  $\tan \delta$  puede ser designada como un índice de viscoelasticidad.

Con el fin de determinar el efecto de la funcionalización en las CNFs con grupos carboxílicos, sobre el módulo de almacenamiento en nanocompuestos de PET, se estudiaron muestras de PET, PET/CNFs y PET/MCNFs en un equipo analizador dinámico-mecánico Thermal Analysis modelo DMA-800, en modo de frecuencia fija de 1 MHz y amplitud de 10%. El estudio se llevó a cabo en el intervalo de temperatura entre 20 y 100°C, con velocidad de calentamiento de 2°C/min.

---

## 6.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

Los resultados en esta sección se presentan enfocados al análisis de dos aspectos que participan en la preparación de los nanocompuestos de PET y de PBT con nanofibras de CNFs), o con nanofibras de carbono modificadas (MCNFs): El efecto de la presencia del grupo carboxílico en la superficie de las CNFs sobre el depósito ordenado de las cadenas poliméricas y, el efecto de la longitud de la sección alifática de los poliésteres, debido a que estos dos factores influyen en las interacciones entre la fase polimérica y las CNFs, lo cual puede impactar directamente la morfología que se desarrolla durante la cristalización polimérica y, por consecuencia, a las propiedades de los nanocompuestos. En la primera parte de esta sección se presentan y discuten los resultados de la modificación de las CNFs en términos de la morfología, la modificación química y la estabilidad térmica de los grupos carboxílicos. En la segunda parte se presenta el resultado del estudio de los nanocompuestos. Esta sección inicia con el efecto del grupo carboxílico sobre la dispersión de las CNFs o MCNFs en la matriz polimérica; las interacciones entre las CNFs o MCNFs y la cadena polimérica, la morfología que se desarrolla en el nanocompuesto y, finalmente, las propiedades físicas del nanocompuesto. En la última parte se estudió el efecto de la longitud de la sección alifática de los poliésteres.

### **6.1.Nanofibras de carbono. Carboxilación con HNO<sub>3</sub> y microondas**

Con el objetivo de determinar el efecto del tiempo, potencia en el equipo de microondas y concentración del HNO<sub>3</sub> en el tratamiento de las CNFs, se realizaron una serie de experimentos, sometiendo muestras a tratamiento con microondas. La potencia aplicada fue de 300, 600 y 1200 W l t y el tiempo de tratamiento fue de 15, 30 y 45 min. La concentración de HNO<sub>3</sub> fue de 70 y de 40% de concentración en volumen. Se estudió el porcentaje de muestra recuperada, la morfología de las CNFs y de las MCNFs y, finalmente, el grado de carboxilación. Se estudió también la estabilidad térmica de los grupos carboxílicos cuando las MCNFs son expuestas a las temperaturas de procesamiento de PET y de PBT.

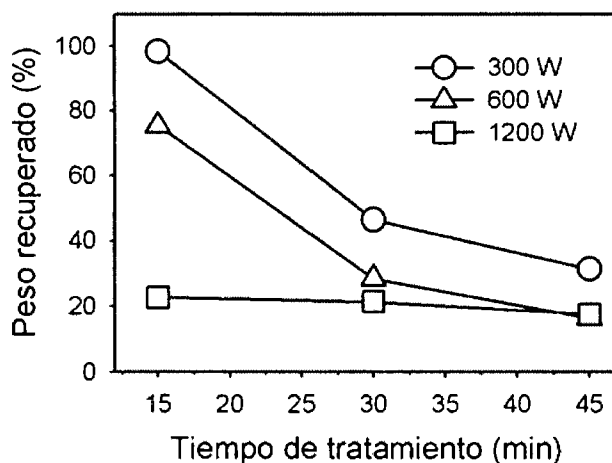


### 6.1.1. Tratamiento químico

#### *Efecto del tiempo y de la potencia*

Cuando una nanoestructura de carbono como las CNFs es expuesta al efecto oxidante de un ácido fuerte, se rompen enlaces C-C, promoviendo la formación de grupos funcionales a partir de estos sitios de ruptura. Lopez-Ramon y col., (1999) reportan que entre estas funcionalidades químicas se encuentran los grupos carboxílicos. El efecto del tratamiento ácido y de los parámetros que intervienen durante el proceso, se pueden romper enlaces carbono-carbono de las nanofibra. Al mismo tiempo que el tratamiento ácido ataca los enlaces carbono-carbono, remueve partículas de catalizador. Si la acción del ácido es fuerte, se destruirán una buena parte de los enlaces carbono-carbono que constituyen las mallas de grafeno que conforman las CNFs y que se reflejará en la pérdida de la muestra durante el tratamiento.

Con el objetivo de determinar el efecto de tiempo de tratamiento y de la potencia utilizada en el equipo, se evaluaron muestras con combinaciones de tiempo de 15, 30 y 45 min y potencia de 300, 600 y 1200 W. Se utilizó HNO<sub>3</sub> con concentración al 70% vol. y, los resultados obtenidos se presentan en la **Figura 6.1**, con el porcentaje de peso de CNFs recuperado (%) en función del tiempo de tratamiento (min.).



**Figura 6.1.** Porcentaje de peso recuperado de 30 mg de MCNFs en función del tiempo de tratamiento y de la potencia usada en la irradiación con microondas.

La tendencia general es que tiempos largos y potencia alta provocan la pérdida de la mayor parte de la muestra. Calvillo y col. (2009) estudiaron la química superficial de CNFs, sometidas a tratamientos de oxidación con HNO<sub>3</sub> con diferentes concentraciones y una mezcla de HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Estos autores encontraron que un tratamiento muy severo puede destruir parcialmente la estructura de las CNFs, evidente por el acortamiento de las longitudes de las CNFs, en detrimento del peso recuperado posteriormente, disminuyendo el rendimiento de CNFs oxidadas. Ko y col. (2005) analizaron la descomposición de los CNTs en función de la temperatura alcanzada en el sistema CNTs/HNO<sub>3</sub>, encontrando que una alta temperatura promueve la descomposición de los CNFs.

El resultado obtenido hasta este punto sugiere que tiempos de tratamiento de 30 y de 45 min, en combinación con potencias de 600 y de 1200 W, tienen efecto importante sobre la estructura de las CNFs, ya que el peso que se recuperó una vez que recibieron tratamiento, fue menor al 50% del peso original.

#### *Efecto de la concentración del HNO<sub>3</sub>*

Una condición para que las microondas tengan efecto sobre un sistema es que éste posea moléculas polares como el agua o iones disociados de un electrolito, con cargas que se polaricen con el oscilante campo magnético inducido por las microondas (Hayes, 2002). La cantidad presente de estos centros activos contribuirá para que se lleve a cabo a cabo la reacción del ácido con los enlaces carbono-carbono de las CNFs, lo cual promueve la formación de sitios de defecto y el desarrollo de grupos funcionales. Debido a lo anterior y, con el propósito de desarrollar un método menos agresivo para las CNFs, se evaluó el efecto de dos concentraciones de HNO<sub>3</sub>, 40% y 70%. El resultado obtenido a partir del tratamiento en las CNFs se presenta en la **Tabla 6.1**.

**Tabla 6.1. Porcentaje de recuperación de CNFs modificadas con HNO<sub>3</sub> al 40 y al 70%, tiempo de 15 min y potencia de 300 y de 600 W.**

<b>Potencia (W)</b>	<b>Concentración (% vol)</b>	<b>Peso recuperado (%)</b>
300	40	99.4
600	40	98.2
300	70	98.0
600	70	75.4

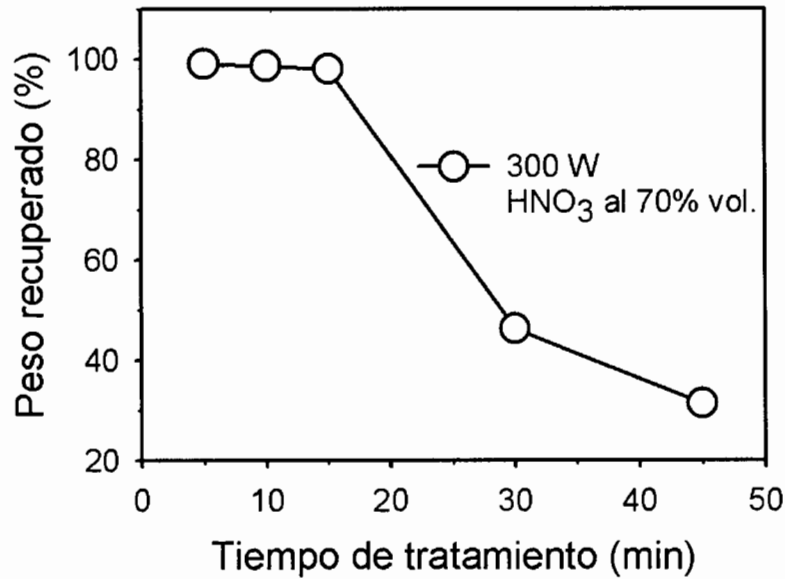
En esta etapa se aplicó tiempo de 15 minutos y potencia de 300 ó de 600 W. El resultado mostrado en la **Tabla 6.1**, corresponde al peso recuperado en función de la potencia utilizada en el equipo. La concentración del HNO<sub>3</sub>, en combinación con potencia de 300 W no influyó de manera significativa en el porcentaje de muestra recuperado, ya que este peso fue de 99% en las muestras con tratamiento con HNO<sub>3</sub> al 40% vol. y de 98% para el HNO<sub>3</sub> al 70% vol. Con potencia de 600 W, el efecto del HNO<sub>3</sub> con concentración al 70% vol., se acentúa, ya que se recuperó un 75% con HNO<sub>3</sub> al 70% vol. comparado con 98% utilizando HNO<sub>3</sub> al 40% vol. Los resultados anteriores, sugieren que las condiciones de tiempo y potencia en los sistemas analizados con HNO<sub>3</sub> en concentraciones de 40 y de 70% vol. permiten alcanzar la energía suficiente para el ataque químico de las nanofibras. Sin embargo, el efecto más notable en el sistema, es inducido por el HNO<sub>3</sub> con la mayor concentración, lo que permite mayor contacto a nivel molecular entre las CNFs y los iones de la solución ácida.

Rasheed y col., (2006) han encontrado que además de la modificación química superficial de las CNFs y nanoestructuras similares de carbono también se lleva a cabo la remoción de residuos de catalizador, carbón amorfo y nanopartículas de carbono, lo que cual se refleja en la pérdida de peso de la muestra al recibir el tratamiento. Debido a lo anterior y aunque la recuperación de la muestra modificada con HNO<sub>3</sub> al 40% vol y potencia de 300 W presenta el más alto porcentaje de los sistemas analizados, se eligió trabajar con HNO<sub>3</sub> al 70% vol, con el fin de remover en la medida de lo posible las impurezas presentes en las CNFs. Adicionalmente, la selección del HNO<sub>3</sub> al 70% vol, se debe a que el grado de funcionalización en las CNFs, análisis que se detalla en el apéndice, es mayor en las MCNFs que recibieron tratamiento con esta concentración. Cuando se purifican CNFs con ácidos fuertes como el HNO<sub>3</sub>, se compromete la integridad de la estructura, por lo que este tipo de tratamientos busca establecer un balance de los diferentes parámetros utilizados, cuidando dos aspectos principales: la modificación química y la integridad estructural de las nanofibras (Calvillo y col., 2009).

#### *Tiempo corto de tratamiento*

Al determinarse en la etapa anterior las condiciones bajo las cuales modificar químicamente las CNFs sin destruirlas y, removiendo además impurezas presentes, se procedió a analizar tiempos menores de exposición a las microondas, con potencia de 300 W, HNO<sub>3</sub> al 70% vol. y

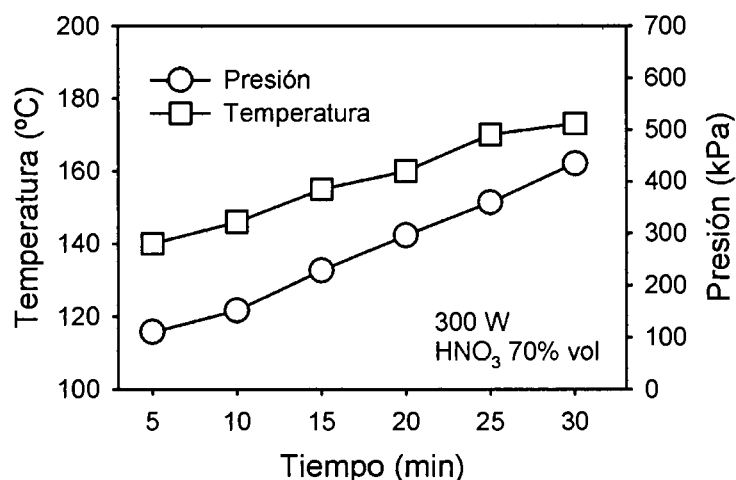
tiempo de 5, 10 ó 15 min. En la **Figura 6.2** se presenta el resultado del estudio, incluyendo el efecto de tiempo de tratamiento de 30 y de 45 min.



**Figura 6.2. Porcentaje de peso recuperado de MCNFs en función del tiempo de tratamiento, potencia de irradiación de microondas de 300 W y HNO<sub>3</sub> al 70% vol.**

Los resultados corresponden a las MCNFs que recibieron tratamiento con potencia de microondas de 300 W y HNO<sub>3</sub> al 70% vol. Al utilizar tiempo menor o igual a 15 min, el porcentaje del peso de la muestra que se recuperó fue mayor al 95%. Cuando se utilizó tiempo de 30 min o más, la recuperación disminuye hasta 47% y, cuando el tiempo es de 30 min o mayor. Se ha encontrado que el tratamiento de las nanofibras con ácidos fuertes es de utilidad para la remoción de restos de catalizador y de partículas de carbón amorfo, lo cual sirve para purificar las CNFs (Melechko y col. 2005) y, al mismo tiempo, ser modificadas químicamente (Li y col., 2005). En las CNFs utilizadas, la pureza es de 95%, por lo que existe la posibilidad que parte del peso que se pierde corresponda a las impurezas presentes. Cuando el tiempo de tratamiento es mayor a 15 min, la pérdida de peso es significativa. Debido a esto, es probable que además de las impurezas, se destruya al mismo tiempo parte de estructura de carbono que forma las CNFs, conduciendo a una mayor pérdida de peso de la muestra durante el tratamiento.

El incremento de la temperatura y de la presión en los sistemas estudiados, es efecto del tiempo de tratamiento de las CNFs. Este comportamiento puede observarse en la **Figura 6.3**.



**Figura 6.3. Efecto del tiempo de tratamiento sobre la temperatura y la presión alcanzadas en los sistemas HNO<sub>3</sub>-CNFs con potencia de 300 W.**

En esta **Figura 6.3** se presenta el efecto del tiempo de tratamiento sobre la temperatura y la presión. Debido a que el tratamiento de las CNFs se llevó a cabo en contenedores sellados, los valores más bajos de temperatura y presión correspondieron a los tiempos de tratamiento más cortos. La pérdida de peso de la muestra presentó el mismo comportamiento, por lo que es posible sugerir que tiempos largos de tratamiento tienen efecto directo sobre la pérdida de peso en CNFs cuando son sometidas a tratamiento con energía de microondas, con potencia de 300 W y HNO<sub>3</sub> al 70%, lo que es evidente al obtener bajos porcentajes de recuperación de CNFs con tratamientos de 30 y de 45 min (**Figura 6.2**).

### 6.1.2. Morfología

En esta sección se presenta el resultado del estudio de la morfología de las CNFs mediante FE-SEM y el efecto de los parámetros del tratamiento sobre la longitud y la superficie.

### *Efecto del tiempo y de la potencia*

Con el objetivo de determinar la morfología de las muestras de CNFs y de las MCNFs, éstas fueron analizadas mediante FE-SEM. En la **Figura 6.4** se presenta la micrografía correspondiente a las CNFs sin tratamiento.



**Figura 6.4.** Micrografías FE SEM de muestras de CNFs.

Una parte de los extremos de las CNFs se presentan huecas, mientras que los otros se encuentran cubiertos con restos de catalizador. El catalizador está constituido principalmente por Fe, mismo que se utiliza para la manufactura de CNFs a escala comercial (Melechko y col., 2003; Teo y col., 2003; Martin-Gullon y col., 2006). La presencia de Fe se debe a que, posteriormente a su síntesis mediante Deposición Química de Vapor (CVD, Chemical Vapor Deposition), las CNFs son sometidas a un tratamiento térmico de purificación para removerlo.

Una vez que las CNFs fueron sometidas a tratamiento con  $\text{HNO}_3$  bajo diferentes condiciones, éstas mostraron la morfología que se presenta en la **Figura 6.5**, de acuerdo a la potencia de la energía de microondas aplicada.

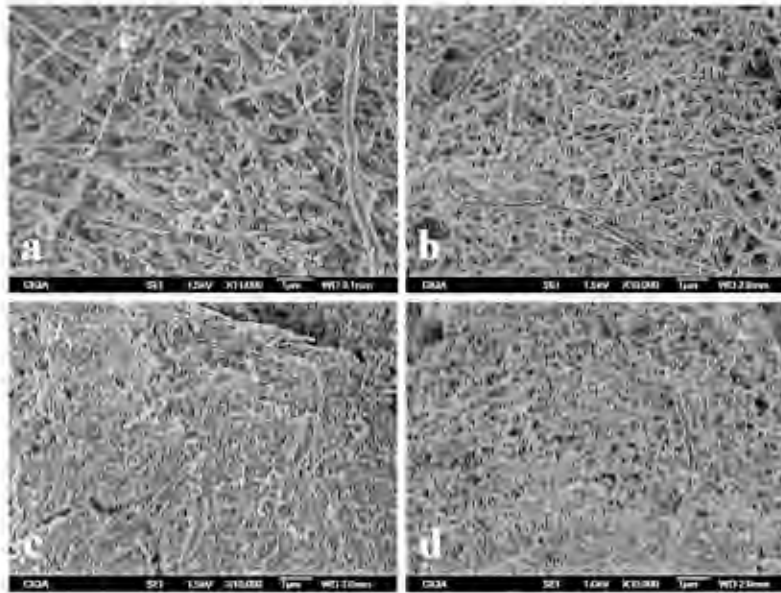


**Figura 6.5.** Micrografías FE SEM de CNFs con tratamiento con  $\text{HNO}_3$  al 70%, 30 min y a) 300 W y b) 1200 W.

En las micrografías de la **figura 6.5**, se muestra la apariencia de las CNFs que han recibido tratamiento con  $\text{HNO}_3$  al 70% vol., tiempo de 30 min y potencia de a) 300 W y b) 1200 W respectivamente, que fueron la potencia mínima y máxima utilizadas. En (a), la distancia de trabajo es de 3 mm y en (b) es de 2 mm.

El tratamiento ácido en las CNFs permitió que los restos de catalizador desaparecieran y la mayoría de las CNFs presentaran extremos abiertos. Cuando se incrementó la potencia de la energía de microondas en el tratamiento, los extremos de las nanofibras presentan evidencia de ataque químico más severo, evidente en las MCNFs que fueron irradiadas con energía de microondas de 1200 W.

En la **figura 6.6** se presentan imágenes de a) CNFs y MCNFs con diferentes tratamiento con  $\text{HNO}_3$  al 70% , tiempo de 30 min y potencia de b) 300 W c) 600 W y d)1200 W. Conforme la potencia del tratamiento se incrementa de 300 a 1200 W, la apariencia de las MCNFs es más compacta debido al acortamiento de sus longitudes, inducida por el ataque químico del  $\text{HNO}_3$ . A partir de los resultados obtenidos en la primera sección, se determinó que un tiempo de tratamiento mayor a 30 min en combinación con potencias de 600 ó de 1200 W, promueve la destrucción de la muestra en más de un 50% (**Figura 6.1**)



**Figura 6.6.** Micrografías FE SEM de muestras de a) CNFs sin tratamiento b) CNFs con tratamiento con HNO<sub>3</sub> al 70%, 30 min y 300 W c) 600 W y d) 1200 W.

Por lo tanto, es posible sugerir que las condiciones adecuadas de tratamiento con HNO<sub>3</sub> para CNFs, corresponden a tiempos de 15 min y potencias de 300 ó de 600 W.

#### *Tiempo corto de tratamiento*

La pérdida de peso más alta en las muestras estudiadas en la sección anterior, se presentó en las muestras irradiadas con energía de microondas de 600 W (**figura 6.1**). Con el tratamiento de las CNFs con HNO<sub>3</sub> de 40% vol. y 600 W de potencia, el peso no registró cambio significativo. Este comportamiento en la recuperación de peso sugiere que no se remueven ni el carbón amorfo ni restos de catalizador, por lo cual estas condiciones de tratamiento fueron descartadas. Enseguida se analizó el efecto de tiempos menores a 15 min. sobre la morfología, utilizando FE-SEM. En la **Figura 6.7** se presenta la micrografía correspondiente a las nanofibras modificadas durante 5 min., HNO<sub>3</sub> al 70%, potencia de microondas de 300 W y tiempo de 5 min.

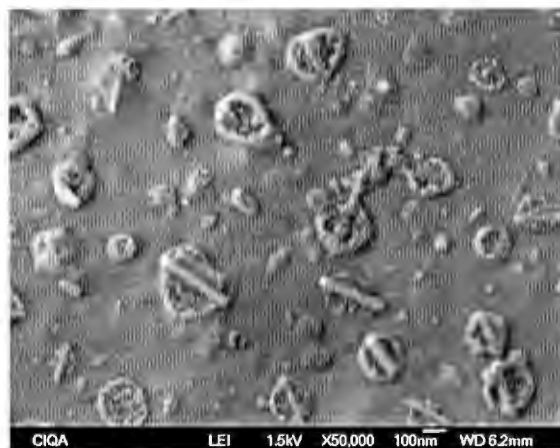




**Figura 6.7. Micrografía de FE SEM de nanofibras modificadas con  $\text{HNO}_3$  al 70% vol., 300 W y 5 min.**

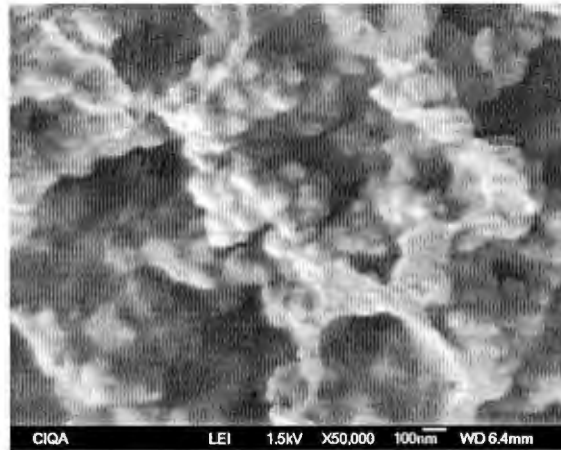
Las nanofibras modificadas presentan una superficie limpia en relación a las CNFs (Figura 6.4). Además, los extremos y la superficie de las CNFs no muestran evidencias de daño.

Con el objetivo de determinar si el tratamiento remueve también restos de catalizador, se analizaron los residuos del tratamiento. Con este fin, el  $\text{HNO}_3$  utilizado para el tratamiento de las CNFs, se llevó a sequedad mediante evaporación. El producto obtenido se analizó mediante FE SEM y, la micrografía obtenida de las muestras que recibieron tiempo de tratamiento de 5 min de exposición a la energía de microondas se presenta en la Figura 6.8.



**Figura 6.8. Micrografía de FE SEM de residuos de nanofibras modificadas con  $\text{HNO}_3$  de concentración 70% vol, microondas con potencia de 300 W y tiempo de 5 min.**

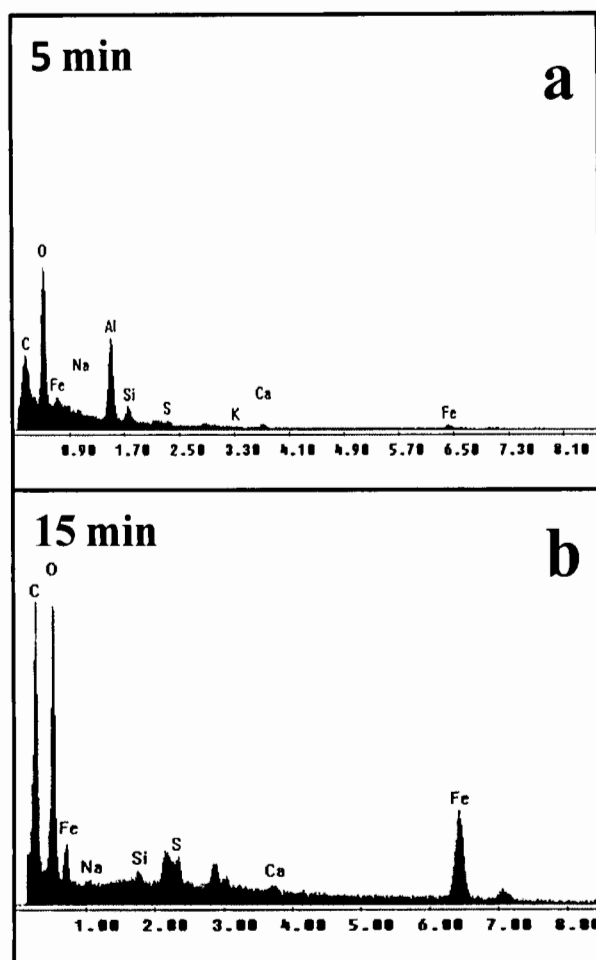
La imagen en la **Figura 8** permite observar la apariencia general de la muestra. Esta micrografía fue tomada al residuo del tratamiento de CNFs con  $\text{HNO}_3$  al 70% vol, energía de microondas de 300 W y tiempo de 5 min. En el residuo aparecen pequeñas partículas similares a la geometría cilíndrica de las CNFs, pero por sus bajos índices de forma (L/D) de 5.81; 6.58; 7.0 y 8.69 no son de utilidad para su aplicación como refuerzo de matrices poliméricas en este estudio. En la **Figura 6.9** se presenta la micrografía del residuo de MCNFs modificadas con tiempo de 10 min.



**Figura 6.9.** Micrografía de FE SEM de residuos de nanofibras modificadas con  $\text{HNO}_3$  de concentración 70% vol, microondas con potencia de 300 W y tiempo de 10 min.

En la **Figura 6.9** se presenta la micrografía tomada al residuo del tratamiento de CNFs con  $\text{HNO}_3$  al 70% vol, energía de microondas de 300 W y tiempo de 10 min. En el residuo aparecen pequeñas partículas, sin embargo, éstas son menores en dimensiones que las observadas en el residuo del tratamiento con 5 min, en la cual, la imagen mostró partículas con geometría cilíndrica, semejantes a las CNFs (**Figura 6.7**), lo que sugiere que el tratamiento suministrado es más destructivo para las CNFs cuando se aplican tiempos prolongados.

Puede concluirse entonces que un tiempo de tratamiento con 5 min tiene un efecto mínimo sobre la destrucción de la estructura de las CNFs. A los residuos también se les practicó microanálisis mediante Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDS), con el objetivo de identificar los elementos presentes, de manera semicuantitativa. En la **Figura 6.10** se presenta el resultado obtenido de este estudio, practicado a los residuos del tratamiento en CNFs con 5 y con 15 min de tratamiento.



**Figura 6.10. Microanálisis de los residuos del tratamiento de CNFs con HNO<sub>3</sub> al 70% vol., energía de microondas con potencia de 300 W y tiempo de a) 5 min y b) 15 min.**

En la **Figura 6.10** se presenta en el eje de las X, la energía de enlace de los diferentes elementos presentes en el residuo. El tiempo de tratamiento de las muestras de CNFs fue de: a) 5 min y b) 15 min. El contenido de Fe en el residuo es mayor cuando el tiempo de tratamiento es de 15 min, lo que indica su remoción de las nanofibras de carbono. Aunque la purificación de Fe en las CNFs no fue el objetivo principal del trabajo, la remoción de restos de catalizador es un efecto adicional que se alcanza al darles el tratamiento químico propuesto a las CNFs, lo cual es favorable, ya que disminuye el contenido de material diferente a la naturaleza de la composición de las CNFs. A este respecto, algunos autores como Zheng y col. (2008) han conseguido purificar CNFs de restos de catalizador aplicando un proceso electroquímico, mediante el cual consiguieron retirar los residuos del catalizador sin comprometer la integridad de las CNFs. La relevancia de obtener CNFs purificadas consiste en la aplicación

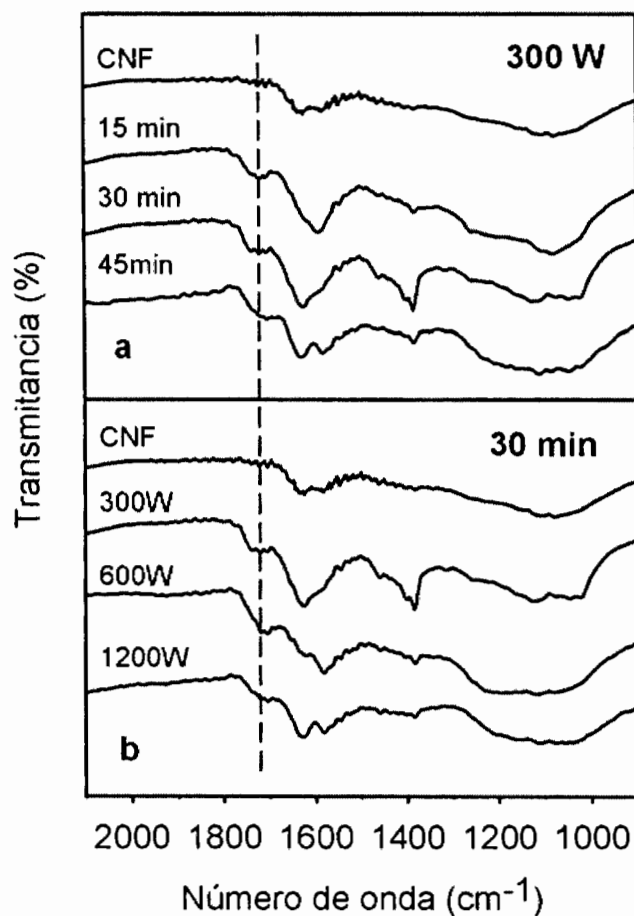
de sus propiedades más intrínsecas (Chen y col., 2006), para el desarrollo de nanoelectrónica o en estudios a nivel molecular, en la cual es esencial explotar el mecanismo de conducción de los electrones a través de las mallas de grafeno que las constituyen. Sin embargo, este estudio constituye una línea de investigación diferente al desarrollado en este proyecto.

### 6.1.3. Funcionalización de las CNFs

Con el objetivo de determinar cualitativamente la funcionalización de las CNFs y de las MCNFs con tratamiento ácido, mediante FTIR, fueron analizadas muestras con diferentes tratamientos. En la **Figura 6.11** se presentan los espectros obtenidos durante dicho análisis.

El tratamiento con HNO<sub>3</sub> remueve restos de carbón amorfo, de nanopartículas de carbono y parcialmente los restos de catalizador. Se estudió la funcionalización de las CNFs con grupos de tipo carboxílico utilizando FTIR, debido a que la aparición de bandas específicas en un espectro de FTIR indica la presencia de diferentes grupos funcionales. En el caso de CNFs que han sido sometidas a un procedimiento para promover el desarrollo de grupos funcionales en su superficie, es posible dar seguimiento a la evolución de la banda en 1730 cm<sup>-1</sup>, que indica el desarrollo del grupo carboxílico mediante FTIR. Durante una modificación ácida, como la que se realizó en este proyecto de investigación, la aparición de una banda en 1730 cm<sup>-1</sup> indica la presencia del carbonilo (C=O) en un grupo carboxílico (Ros. y col., 2002).

En la **Figura 6.11** se presenta en el eje de las Y, la transmitancia (u.a.) en función del número de onda (cm<sup>-1</sup>). Los espectros han sido desplazados en el eje de las Y para facilidad de comparación. Los espectros en (a) se obtuvieron a partir del análisis de CNFs y de MCNFs con HNO<sub>3</sub> al 70% vol., potencia de 300 W y tiempos de 15, 30 y 45 min. En (b) se presentan los espectros de las CNFs y de las MCNFs con tiempo de tratamiento de 30 min y potencias de 300, 600 y 1200 W. Debido a que en los espectros de las nanofibras modificadas aparece la señal en 1730 cm<sup>-1</sup>, que corresponde al grupo carbonilo, es posible afirmar que todas las condiciones de tratamiento utilizadas en este experimento promueven la modificación de las CNFs con grupos funcionales de tipo carbonilo.



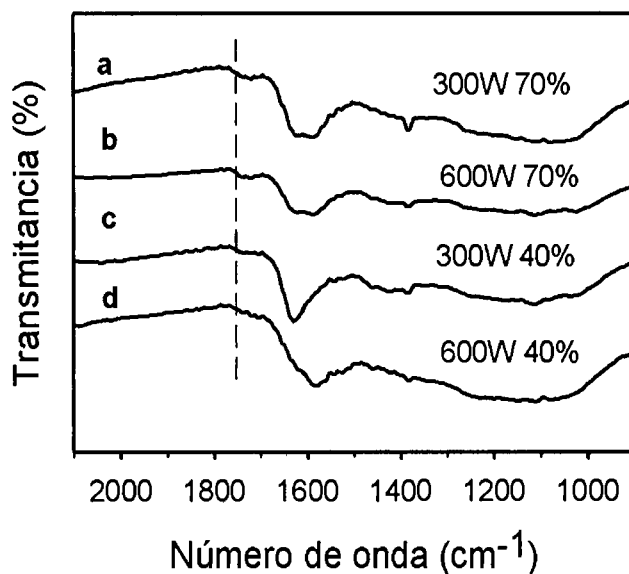
**Figura 6.11. Espectro de FT-IR (KBr) de CNFs modificadas con HNO<sub>3</sub> al 70% vol. Efecto del tiempo y de la potencia.**

Sin embargo, aunque esta señal se desarrolla con tiempo o potencia variable, el resultado no presenta relación alguna en su intensidad con los parámetros analizados. De acuerdo a Klein y col. (2008) y a Ros y col. (2002), cuando se analizan por FTIR materiales de naturaleza análoga a las CNFs, como los CNTs de pared sencilla o de pared múltiple, la señal que se desarrolla en  $1626\text{ cm}^{-1}$  corresponde a trazas de agua presentes en el KBr, material que se utiliza para preparar la muestra para el análisis. La señal en  $1380\text{ cm}^{-1}$  pudiera asociarse al grupo nitro generado bajo el efecto de las microondas durante el tratamiento a alta presión en presencia del HNO<sub>3</sub> (Wang y col, 2005). La señal en  $1730\text{ cm}^{-1}$  ha sido reportada por diferentes autores como Ding y col., (2009), Hao y col., (2007), Wu y col., (2007), Wang y

col., (2005) y se asocia con materiales que presentan en su estructura grupos carboxílicos, tanto en nanotubos como en nanofibras de carbono.

#### *Efecto de la concentración de HNO<sub>3</sub>*

Se determinó el efecto de la concentración del ácido, con el fin de obtener una relación más completa del efecto de los parámetros de tratamiento. Se aplicó tratamiento con potencias de 300 y 600 W. El análisis por FTIR se presenta en la **Figura 6.12**:



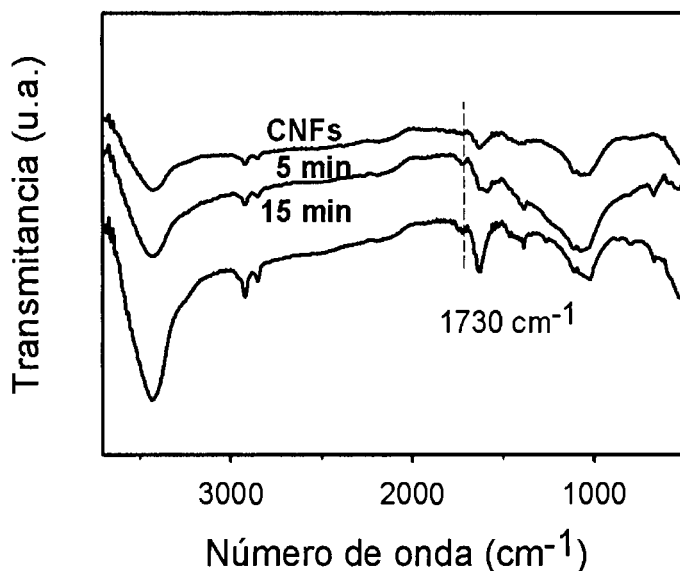
**Figura 6.12.** Espectros de FT-IR (KBr) de CNFs modificadas con tratamiento de 15 min y HNO<sub>3</sub> de concentración 70% ó 40% vol. y, 300 ó 600 W de potencia.

Por facilidad de comparación se presentan en la **Figura 6.12** en a) y en c) el resultado del análisis de CNFs que han recibido tratamiento con 300 W y HNO<sub>3</sub> al 70%. y al 40%, respectivamente. En los espectros b) y d) se presenta el resultado del análisis de CNFs que han recibido tratamiento con 600 W de potencia y con HNO<sub>3</sub> al 70%. o al 40% vol., respectivamente. Puede apreciarse la señal en 1730 cm<sup>-1</sup> se desarrolla en las CNFs con las cuatro diferentes condiciones de tratamiento. Además, las CNFs que recibieron tratamiento con 300 W y HNO<sub>3</sub>, la señal en 1730 cm<sup>-1</sup> es más definida cuando se le proporcionó tratamiento con HNO<sub>3</sub> al 70%, lo cual sugiere que se desarrolló una mayor cantidad de grupos carboxílicos en las muestras que recibieron tratamiento con HNO<sub>3</sub> al 70%. Este efecto pudiera atribuirse a que la menor concentración de iones que se forman en la solución de HNO<sub>3</sub> y que

establecen contacto directo con las CNFs. Una vez que se encontró, bajo las condiciones de estudio, que el mayor grado de funcionalización se presentó en las CNFs que fueron modificadas con HNO<sub>3</sub> al 70%, se procedió al análisis del efecto de tiempos cortos de tratamiento sobre el grado de funcionalización.

#### *Tiempo corto de tratamiento*

Con el objetivo de optimizar los parámetros de tratamiento de las CNFs, se analizó el resultado del tratamiento con tiempos menores a 15 min, para determinar si este tiempo es suficiente para que se desarrolle la modificación química. En la **Figura 6.13** se compara el tratamiento con 5 y con 15 min.



**Figura 6.13.** Espectro de FT-IR (KBr) de MCNFs. Efecto del tratamiento con tiempo de 5 y de 15 min, 300 W de potencia y HNO<sub>3</sub> al 70% vol. sobre la funcionalización de CNFs con grupos carboxílicos.

En la **Figura 6.13** puede apreciarse el desarrollo de la señales en 1730 cm<sup>-1</sup>, la cual indica la presencia del grupo carbonilo en un ácido carboxílico. Adicionalmente se presenta otra señal en 3430 cm<sup>-1</sup>, lo cual confirma la presencia de funcionalidades de tipo hidroxilo. Estas señales se desarrollan simultáneamente con la señal en 1730 cm<sup>-1</sup> y, son más intensas con 15 min de tiempo de tratamiento, lo cual sugiere, de manera cualitativa, la carboxilación de las MCNFs.

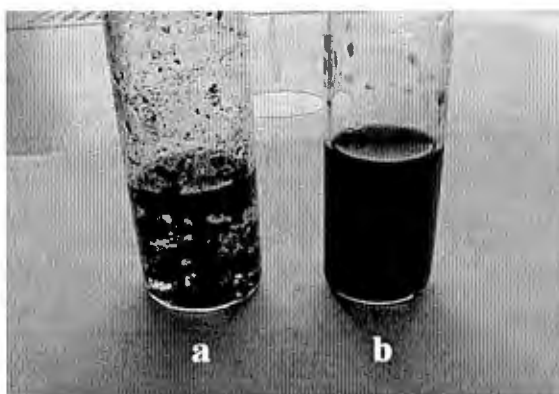
Wang y col. (2005) reportan la presencia de estas señales en SWCNTs carboxilados con  $\text{HNO}_3$  y energía de microondas. Es posible establecer comparación en cuanto a la carboxilación de las CNFs, con las nanoestructuras utilizadas por ellos, ya que ambas presentan la misma naturaleza de carbono en su forma hibridizada  $\text{sp}^2$ , en la cual, cada átomo de carbono se encuentra enlazado a otros tres átomos de carbono, formando una malla. La diferencia entre los CNTs y las CNFs estriba en sus dimensiones y en el número de capas, como lo describe Mordkovich (2003).

Puede concluirse entonces que potencia de 300 W, concentración de  $\text{HNO}_3$  al 70% permiten la funcionalización de las CNFs con grupos carboxílicos y, que la banda en  $3430\text{ cm}^{-1}$  se puede considerar como referencia, ya que ésta se intensifica cuando el tiempo de tratamiento es mayor, sugiriendo una mayor concentración de grupos funcionales.

#### 6.1.4. Grupos polares en MCNFs

##### *Tiempo corto de tratamiento*

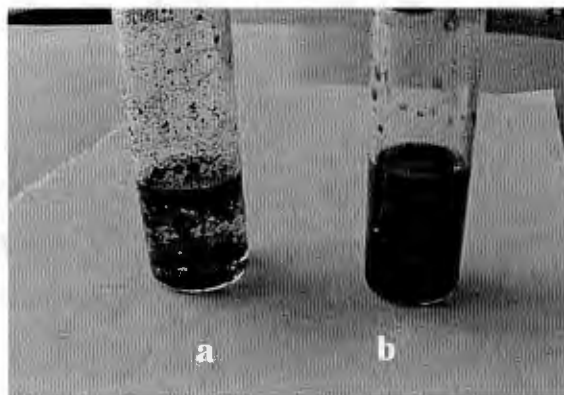
Con el objetivo de evaluar de manera cualitativa la presencia de grupos polares en las MCNFs, con tiempos cortos de tratamiento (15 y 5 min),  $\text{HNO}_3$  al 70% vol. y 300 W de potencia, se prepararon dispersiones en agua de CNFs y de MCNFs en agua como medio de dispersión. En las **Figuras 6.14 y 6.15** se presentan la imágenes correspondientes a dispersiones de CNFs y MCNFs.



**Figura 6.14.** Dispersión en agua de (a) CNFs y de (b) MCNFs con tratamiento de 15 min,  $\text{HNO}_3$  al 70% y potencia de 300 W.



En la **figura 6.14** la imagen (a), corresponde a la dispersión de CNFs y (b), a la dispersión de MCNFs con tiempo de tratamiento de 15 min.



**Figura 6.15. Dispersión en agua de (a) CNFs y de (b) MCNFs con tiempo de tratamiento de 5 min, HNO<sub>3</sub> al 70% y potencia de 300 W.**

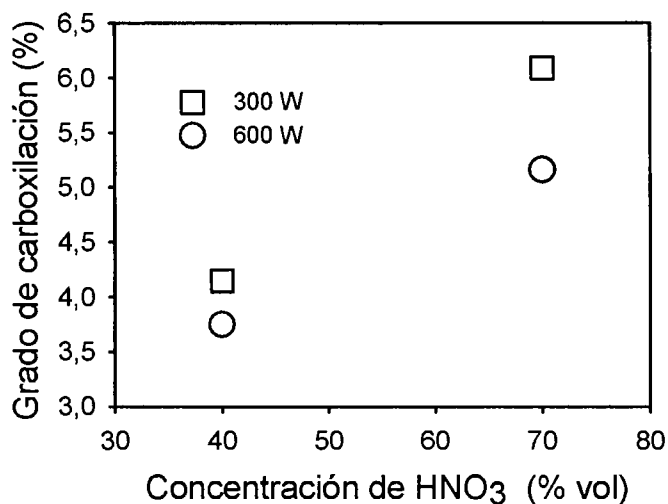
En la **Figura 6.15**, a), corresponde a la dispersión de CNFs y, (b), corresponde a la dispersión de MCNFs con 5 min de tratamiento. Es evidente que las CNFs que no han recibido tratamiento químico presentan una naturaleza inerte, que no permite que éstas se dispersen en el agua. Las MCNFs que han recibido tratamiento con 15 y 5 min se muestran distribuidas homogéneamente en agua, aún después de dos semanas posteriores a la preparación de las dispersiones, lo que sugiere que la presencia de grupos polares en la superficie de las MCNFs promueven las interacciones de los grupos carboxílicos de las MCNFs con las moléculas de agua y, que pudiera atribuirse a la naturaleza polar de estos grupos, permitiendo que las CNFs se dispersen y se solubilicen en los sistemas estudiados.

Puede concluirse que el tratamiento de CNFs con HNO<sub>3</sub> al 70% vol., potencia de 300 W y tiempo de tratamiento de 15 ó de 5 min, promueve el desarrollo de grupos carboxílicos en la superficie de las CNFs, con daño estructural mínimo y, al mismo tiempo permite que nanopartículas de carbono y residuos de catalizador presentes en las CNFs sean removidos.

#### **6.1.5. Grado de funcionalización**

Con el objetivo de determinar el grado de modificación química de las nanofibras y de las nanofibras modificadas, se cuantificó la presencia de funcionalidades de tipo carboxílico mediante la ruta de análisis propuesta por Hu y col. (2001) en SWCNTs y, que autores como

Rhodes y col., (2007), entre otros, han aplicado en sus investigaciones. Se ha hecho referencia ya a la analogía entre la naturaleza de las CNFs y de los CNTs, debido a lo cual se utilizó esa ruta para el análisis de las nanofibras en este estudio. Este método consiste en una ruta basada en la titulación ácido-base de grupos carboxílico con solución de  $\text{NaHCO}_3$ , y se presenta con detalle en el apéndice. El resultado obtenido de estas determinaciones se describe en las **Figura 6.16 y en la Tabla 6.2.**



**Figura 6.16. Dispersión en agua de (a) CNFs y de (b) MCNFs con tiempo de tratamiento de 5 min,  $\text{HNO}_3$  al 70% y potencia de 300 W.**

En la **figura 6.16** se presenta el grado de carboxilación en función de la concentración del  $\text{HNO}_3$ . Se incluye también el efecto de la potencia utilizada en el equipo: 300 ó 600 W. El tiempo utilizado para el tratamiento fue de 15 min. Para el estudio se realizó el experimento con tres repeticiones de cada muestra, con el fin de asegurar la confiabilidad de los resultados obtenidos. En los resultados observados, una baja concentración de  $\text{HNO}_3$  con potencia de 600 W, proporcionó, un grado de funcionalización menor que el obtenido con  $\text{HNO}_3$  al 70% vol. y 300 W, lo cual sugiere que la presencia de una mayor cantidad de iones en la solución permite el desarrollo de una mayor cantidad de grupos funcionales de tipo carboxilo. Se encontró que las CNFs presentaron un grado de carboxilación de 2.6%. Lo anterior se debe a que posterior al proceso de síntesis, las CNFs reciben tratamiento térmico por encima de los  $1000^\circ\text{C}$ , con el objetivo de eliminar residuos de catalizador y de carbón amorfo.

**Tabla 6.2. Condiciones de tratamiento de CNFs y su grado de funcionalización con grupos carboxílicos.**

Condiciones de tratamiento de muestras de CNFs		Grado de carboxilación
Potencia (W)	Concentración de HNO <sub>3</sub> (% vol.)	%
---	---	2.6
300	70	6.1
600	70	5.2
300	40	4.2
600	40	3.8

El máximo grado de carboxilación de 6.09%, se encontró en MCNFs con 300 W, HNO<sub>3</sub> al 70%.

Una vez que se evaluó el efecto de la concentración del HNO<sub>3</sub> en combinación con la potencia de irradiación de microondas, se estudió el efecto de la disminución del tiempo de exposición a la energía de las microondas sobre el grado de carboxilación.

*Tiempo corto de tratamiento*

Una vez que se seleccionaron las condiciones de tratamiento con HNO<sub>3</sub> al 70% vol. de concentración, potencia de 300 W y tiempo de 15 min para la modificación química de las CNFs, se disminuyó el tiempo de tratamiento a 5 min y se obtuvieron los resultados que se presentan en la **Tabla 6.3**.

**Tabla 6.3. Grado de carboxilación de CNFs y de MCNFs modificadas con HNO<sub>3</sub> al 70% vol., potencia de 300W y tiempos de 5, 10 y 15 min.**

Tiempo de tratamiento (min)	Grado de carboxilación (%)
0	2.6
5	4.8
10	4.9
15	6.1

El resultado de la determinación del grado de funcionalización en las CNFs muestra que para 5 y 10 min de tratamiento, el grado de carboxilación es muy similar, con 4.8 y 4.9%. Con 15 minutos de tiempo de tratamiento, el grado de funcionalización de las MCNFs se incrementó a 6.1%, lo cual sugiere que el contacto de las CNFs durante mayor tiempo con el  $\text{HNO}_3$ , con 300W de potencia permite que se favorezca la reacción de sustitución entre las CNFs y el  $\text{HNO}_3$ .

Se pudo concluir hasta esta etapa, que las nanofibras de carbono pueden ser purificadas de restos de catalizador y de partículas de carbón amorfo mediante un tratamiento con  $\text{HNO}_3$ , energía de microondas con potencia de 300 W y tiempo de 5 min., tratamiento que al mismo tiempo promueve el desarrollo de funcionalidades de tipo carboxílico.

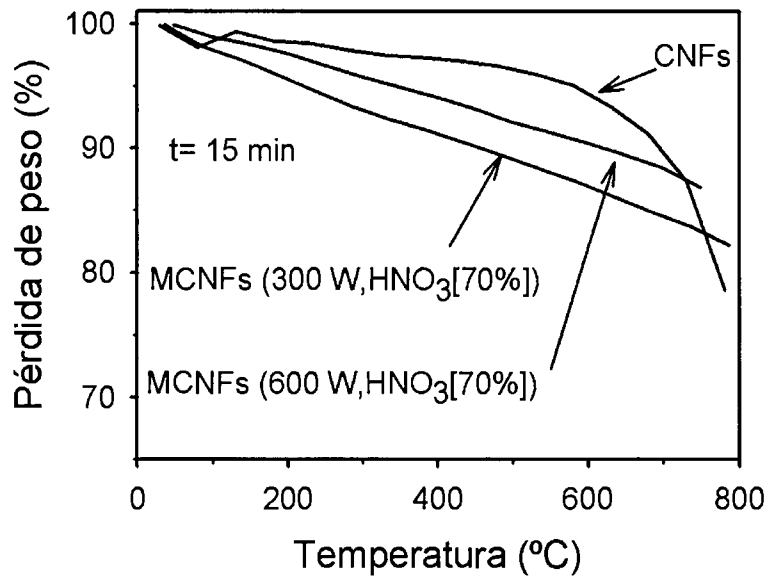
#### **6.1.6. Estabilidad térmica de CNFs y de MCNFs**

Una vez que se determinó el cambio en la naturaleza química de la superficie de las CNFs cuando son sometidas a tratamiento ácido, se analizó su estabilidad térmica, ya que es de esperar que el tratamiento promueva la formación de sitios de defecto en las mallas de grafeno que forman las CNFs y, que lo anterior se refleje en su estabilidad térmica, ya a que la presencia de grupos oxigenados que se forman durante un proceso de oxidación son más reactivos que los átomos de carbono.

En un termograma de TGA se presentan tres pérdidas principales. La primera pérdida corresponde a la volatilización de materiales de baja estabilidad térmica como agua y solventes) 30-250°C). La segunda pérdida está relacionada con la pérdida de material polimérico (250-450°C), en el caso de encontrarse presente material de esta naturaleza. La tercera pérdida cooresponde al residuo carbonoso (450-600°C) y, finalmente, entre 600 y 750°C se obtiene información del residuo inorgánico en la muestra (Sepe, 1997; Farhat y col., 1999; Corrales y col., 2002).

Se llevó a cabo el análisis térmico mediante TGA de nanofibras y de nanofibras de carbono modificadas. Se analizaron muestras modificadas con  $\text{HNO}_3$  al 70%, ya que esta concentración fue la que proporcionó el mayor grado de funcionalización y el tiempo de tratamiento de estas nanofibras fue de 15 min. El experimento se llevó a cabo en atmósfera

inerte y se estudió inicialmente el efecto de la potencia: 300 y 600 W. Los resultados de estos análisis se presentan en la **Figura 6.17**.



**Figura 6.17. Termogramas de CNFs y MCNF con tratamiento de 15 min, potencias de 300 ó 600 W y HNO<sub>3</sub> al 70% vol.**

La mayor estabilidad térmica la presentan las CNFs, con una caída de peso a aproximadamente 600°C, cuando se introduce O<sub>2</sub> en el sistema. La estabilidad térmica de las MCNFs de las cuales se presentan en los termogramas de TGA en la misma figura, corresponden a las que han recibido tratamiento con HNO<sub>3</sub> al 70% y tiempo de 15 min. La diferencia estriba en la potencia de la energía de microondas con la cual fueron irradiadas. Ambas MCNFs presentan estabilidad térmica menor a la de las CNFs. Por una parte, las MCNFs que recibieron tratamiento con potencia de 600 W, se presentan ligeramente más estables que las MCNFs que recibieron tratamiento con 300 W. Estas últimas MCNFs fueron las que presentaron el grado de carboxilación más alto de las MCNFs.

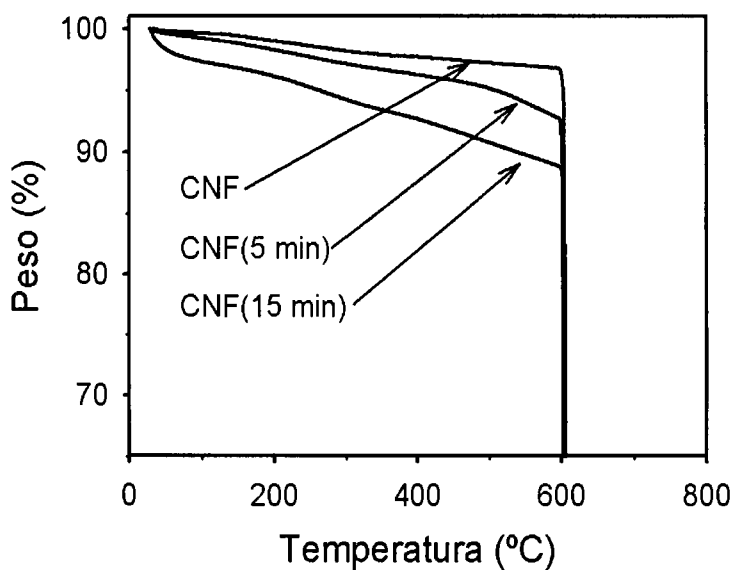
La estabilidad térmica de CNTs de pared múltiple, funcionalizados con grupos carboxilo y con grupos isocianato se ve disminuida, debido a la presencia de estos heteroátomos (Zhao y col., 2004), debido a lo cual los CNTs funcionalizados experimentaron una pérdida en peso más rápida en relación a los CNTs. Calvillo y col., (2009) modificaron CNFs en fase líquida,

utilizando ácidos y, al evaluar la estabilidad térmica encontraron que las CNFs modificadas presentaron menor estabilidad que las CNFs que no habían recibido tratamiento, debido a la introducción de defectos en la estructura de las CNFs (Vázquez y Prato, 2009).

Puede concluirse con base en los resultados anteriores que la estabilidad térmica de MCNFs disminuye con el tratamiento ácido, debido que durante éste, la estructura de las CNFs, formada por una malla de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ , se destruye parcialmente, como se ha mostrado con el resultado del análisis morfológico (sección 6.1.2).

En los sitios de defecto creados por el tratamiento químico se desarrollan grupos funcionales oxigenados, debido a lo cual, durante el calentamiento, estos se descomponen, disminuyendo la estabilidad térmica de las CNFs.

Para determinar el efecto de tiempos cortos en el tratamiento en las CNF modificadas con  $HNO_3$  al 70% vol., potencia de 300 W y tiempo de 5 min se analizaron muestras mediante TGA (Figura 6.18) y se compara con el resultado del análisis en MCNFs con tiempo de 15 min.



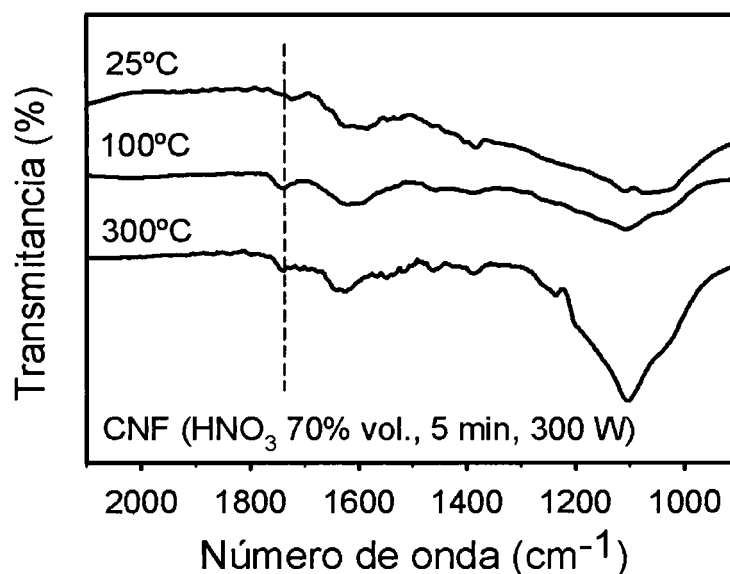
**Figura 6.18. Termogramas de TGA de CNFs y de MCNF con  $HNO_3$  al 70% vol., potencia de 300 W y tiempos de 5 y de 15 min respectivamente.**

Los termogramas de las CNFs muestran, como en el resultado anterior, que las CNFs presentaron la mayor estabilidad de las muestras analizadas. En el caso las MCNFs, las que recibieron tratamiento de 5 min se presentaron mayor estabilidad en comparación con las

MCNFs con tiempo de tratamiento de 15 min. El resultado anterior sugiere estar relacionado con el grado de carboxilación de las nanofibras, ya que las MCNFs con grado de carboxilación más alto está representado por las que recibieron tratamiento durante 15 minutos. Enseguida, en orden ascendente, las nanofibras con 5 min de tratamiento y, finalmente, por las nanofibras sin tratamiento. El grado de carboxilación encontrado en muestras modificadas con 15 min, muestran que 6.1% es el grado de carboxilación más alto que se obtuvo, mientras que las CNFs modificadas con tiempo de 5 min presentaron un grado de carboxilación de 4.8%. Con base en los resultados anteriores puede afirmarse que el grado de carboxilación es proporcional a la estabilidad térmica de las CNFs modificadas químicamente y que a mayor grado de carboxilación, la estabilidad térmica de las MCNFs disminuye.

#### 6.1.7. Estabilidad térmica de grupos carboxílicos en MCNFs

Con el fin de cumplir el objetivo de este proyecto de investigación, el cual consiste en estudiar el efecto de CNFs y MCNFs sobre la dispersión, las interacciones, la morfología y las propiedades mecánicas y eléctricas en nanocompuestos de PET y de PBT, además de garantizar la presencia de los grupos carboxílicos en las MCNFs, aún después de su incorporación en las matrices poliméricas, proceso que se lleva a cabo a temperaturas a 280 ó en PET o 250°C en PBT, se analizó la estabilidad térmica de los grupos carboxílicos presentes en las MCNFs a 100 y a 300°C. Se calentaron las nanofibras modificadas hasta 300°C en atmósfera inerte, para analizarlas posteriormente mediante FTIR, con el fin de confirmar o descartar la presencia de los grupos carboxílicos en las MCNFs. Los espectros obtenidos se presentan en la **Figura 6.19**, en la En la cual se aprecia la señal en  $1731\text{ cm}^{-1}$ , misma que se desarrolló en las MCNFs una vez que fueron sometidas a tratamiento y, que se atribuye a la presencia del grupo carboxílico en las CNFs, lo que coincide con los estudios llevados a cabo por diferentes autores como Ding y col (2009), Wang y col. (2008), Ghislandi y col (2008), Jeong y col. (2006) y Wu y col (2007). **Figura** se aprecia la señal en  $1731\text{ cm}^{-1}$ , misma que se desarrolló en las MCNFs una vez que fueron sometidas a tratamiento y, que se atribuye a la presencia del grupo carboxílico en las CNFs, lo que coincide con los estudios llevados a cabo por diferentes autores como Ding y col (2009), Wang y col. (2008), Ghislandi y col (2008), Jeong y col. (2006) y Wu y col (2007).



**Figura 6.19.** Espectro de FT-IR (KBr) de MCNFs modificadas con HNO<sub>3</sub> al 70% vol., energía de microondas de 300 W de potencia y tiempo de 5 min. Efecto del calentamiento a 100 y a 300°C sobre la estabilidad térmica de los grupos carboxílicos.

Las MCNFs que fueron calentadas a 100°C y a 300°C. La señal en 1731 cm<sup>-1</sup> y que se ha analizado a lo largo de este estudio, permaneció aún a 300°C, lo cual sugiere que los grupos carboxílicos se encontrarían presentes aún a la temperatura de procesamiento de PET y de PBT.

#### 6.1.8. Conclusiones

Se encontró que el tratamiento de nanofibras de carbono promueve la formación de grupos carboxílicos cuando se somete al tratamiento con energía de microondas con potencia de 300 W, HNO<sub>3</sub> al 70% vol y tiempo de 5 min sin deterioro mayor en su estructura. También se encontró que los grupos carboxílicos desarrollados son estables a la temperatura de procesamiento de PET y de PBT.

### 6.2 Nanocompuestos. Parte I. Efecto del grupo carboxílico

La cristalización es la formación de una fase ordenada a partir de un estado saturado, misma que comprende la formación de embriones o núcleos y el crecimiento de los cristales (Ureta-



Barrón, 1989). El proceso de cristalización constituye una transformación de fase y consiste en el ordenamiento de las cadenas poliméricas ya sea a partir del estado fundido, de soluciones diluidas o del estado sólido (Mandelkern, 2004). Esta propiedad es típica de polímeros que presentan una regularidad en su estructura molecular. La cristalinidad puede desarrollarse bajo condiciones isotérmicas o bajo condiciones no-isotérmicas y, con el fin de identificar los cambios inducidos en la cristalización del PET al introducir nanofibras (CNFs) o nanofibras modificadas con grupos carboxílicos (MCNFs), se realizaron estudios isotérmicos y no-isotérmicos.

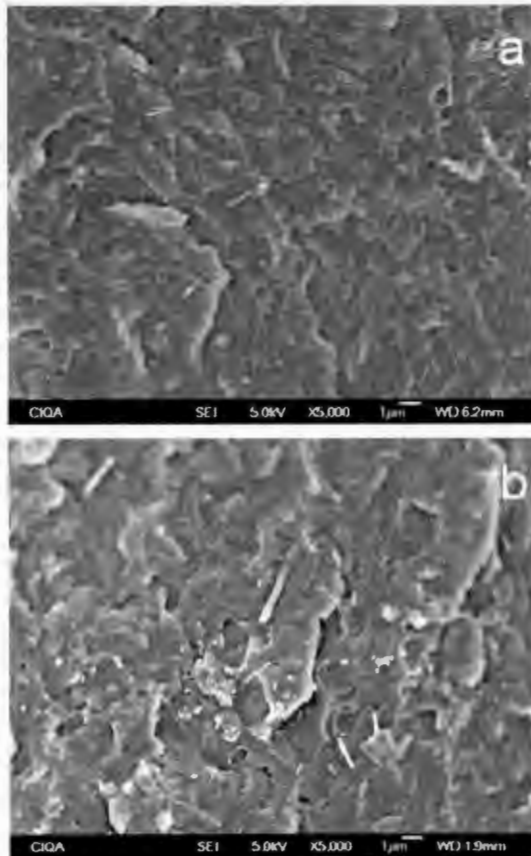
### **6.2.1. Dispersión**

#### **6.2.1.1. Dispersión mediante FE-SEM**

La microscopía electrónica ha sido muy importante para encontrar evidencia de la dispersión de las nanopartículas, particularmente para caracterizar la dispersión de nanopartículas de carbono como nanotubos o nanofibras. En el caso de nanoarcillas también se ha utilizado para caracterizar la exfoliación.

Se analizó la superficie de muestras con enfriamiento de 10°C/min mediante FE-SEM. Estas muestras fueron fracturadas criogénicamente y recubiertas con AuPd. Las micrografías se presentan en la **Figura 6.20** y corresponden a PET/CNFs (96/4) (**a**) y PET/MCNFs (96/4) (**b**). Las nanopartículas en ambos nanocompuestos corresponden a los puntos y líneas blancos en ambas imágenes, los cuales se presentan uniformemente distribuidos en la matriz polimérica. Es evidente que las nanofibras no muestran orientación hacia una dirección preferente.

Las imágenes en la **Figura 6.20** muestran que las CNFs se distribuyen de manera uniforme al preparar el nanocompuesto en fundido, lo cual implica que bajo las condiciones de preparación utilizadas, las CNFs tienen la capacidad de interactuar con la matriz de PET y vencer las fuerzas que las mantienen unidas.

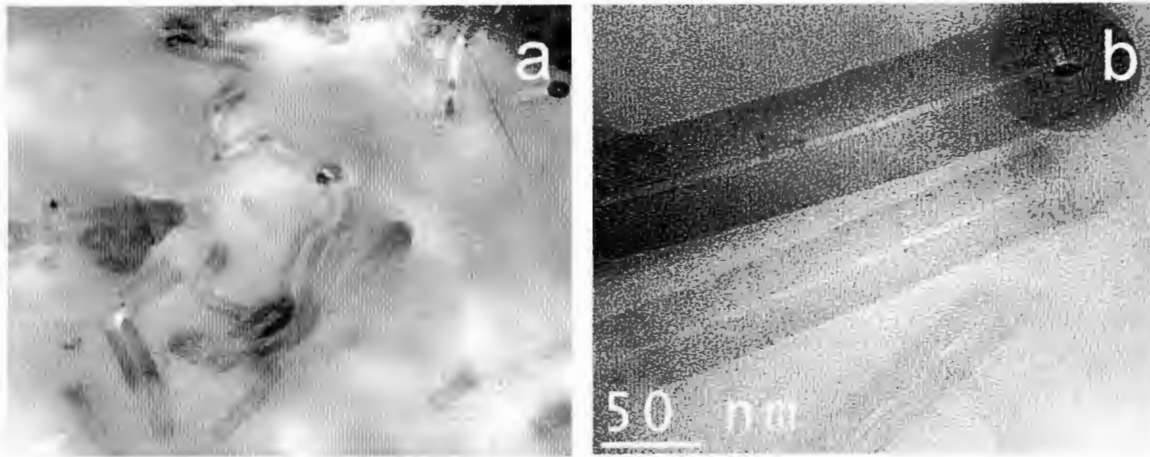


**Figura 6.20. Micrografías de a) PET/CNFs (96/4) y b) PET/MCNFs (96/4).**

En el caso de las MCNFs, éstas se presentan menos distribuidas, mostrando regiones con mayores concentraciones, lo que indica que las MCNFs experimentan cierto grado de aglomeración, efecto del tratamiento ácido al que fueron sometidas para modificarlas químicamente.

#### **6.2.1.2. Dispersión mediante TEM**

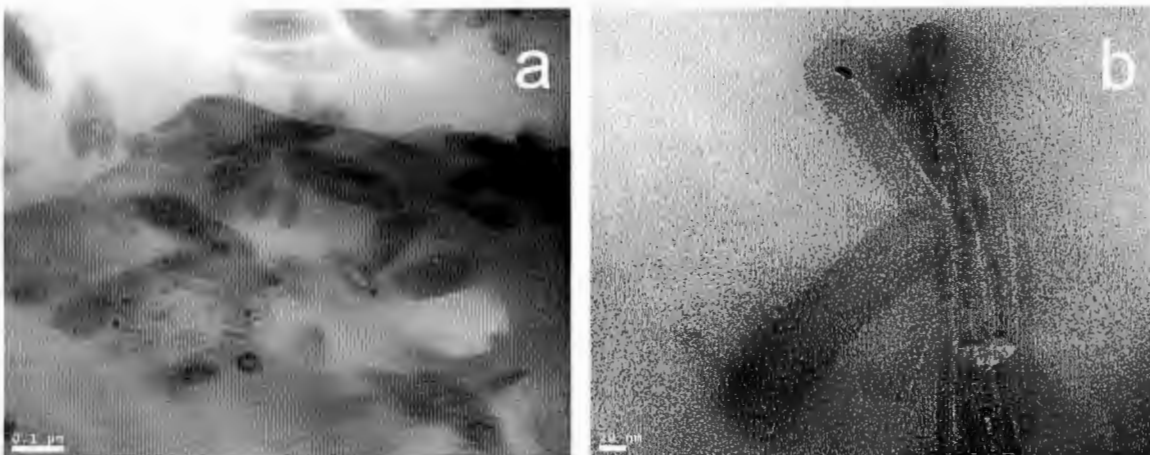
Con el objetivo de complementar el estudio de la dispersión de CNFs y MCNFs en los nanocompuestos, se analizaron cortes de PET/CNFs (98/2), PET/MCNFs (98/2) con espesores menores a 100 nm. Las imágenes obtenidas se presentan en las **Figuras 6.21 y 6.22 a y b.**



**Figura 6.21. Micrografías de TEM de a) y b) PET/CNFs (98/2)**

La **Figura 6.21a** muestra de manera general la dispersión de las CNFs en PET. En **6.37b**, se presentan la imagen con mayor resolución de CNFs inmersas en la matriz de PET, en donde puede apreciarse que éstas se encuentran dispersas.

En la **Figura 6.22** se presentan las micrografías correspondientes a los nanocompuestos de PET/MCNFs.



**Figura 6.22. Micrografías de TEM de a) y b) PET/MCNFs (98/2)**

En la **Figura 6.22**, se presenta en **a** la micrografía de PET/MCNFs y en **b** el detalle de las MCNFs cuando éstas se encuentran inmersas en la matriz de PET. Las CNFs presentaron menos aglomeración al ser analizadas por TEM. Lo anterior corrobora lo que se observó en la sección de interacciones, en la cual concluyó que la presencia de las CNFs desplaza la  $T_{c,p}$  a

temperaturas mayores, efecto relacionado con una mayor área superficial del material de refuerzo, superficie sobre la cual cristalizan las cadenas de PET.

### **6.2.2. Interacciones**

Las propiedades de un material polimérico semicristalino nanocompuesto dependen de las interacciones presentes entre sus componentes debido a diferentes factores, entre los cuales se pueden incluir la naturaleza química de ambos y el tamaño de las nanopartículas. Los grupos químicos presentes en ambos componentes dictarán la naturaleza atractiva o repulsiva entre ambos y, estas atracciones serán mayores si ambas partes tienen dimensiones geométricas aproximadas. Las interacciones y los cambios que inducen las nanopartículas en la matriz polimérica se pueden detectar mediante análisis calorimétricos, en los que la energía necesaria para que se lleve a cabo una transformación de fase presenta cambios en el tiempo en el cual la cristalización inicia y se desarrolla, comportamiento que es posible estudiar a partir del desplazamiento de la temperatura de cristalización hacia temperaturas superiores a la temperatura de cristalización del polímero (Lozano y Barrera, 2001). Con el fin de identificar el cambio inducido en la cristalización debido a las interacciones entre PET y nanofibras de carbono, se realizaron estudios isotérmicos y estudios no-isotérmicos, mediante los cuales se encontró cómo esta cristalización es afectada por los parámetros de tratamiento. Los resultados se presentan en las siguientes secciones.

#### **6.2.2.1. Cristalización isotérmica**

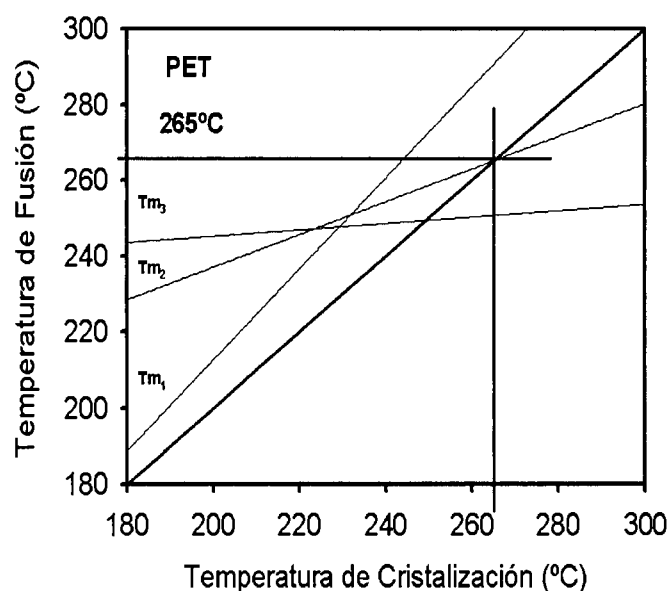
El proceso de cristalización, el cual consiste del ordenamiento de las cadenas poliméricas, puede desarrollarse a partir de un sistema saturado en estado fundido, como señalan Ananand y col., (2010), en el estudio con nanocompuestos de PET, preparados mediante fundido y melt spinning. Otro trabajo de este tipo lo reportan Yu y col. (2010), que trabajaron con el estudio de cristalización de polipropileno (PP) bajo esfuerzos de corte y, un trabajo reciente de Gu y Chen (2010), acerca de la cristalización isotérmica de copolímeros de PET. La cristalización también puede desarrollarse a partir de soluciones poliméricas, como reportan Li y col., 2009, que obtuvieron estructuras tipo shish-kebab preparadas con diferentes polímeros, entre los cuales se encuentran polietileno (PE) y nylon 6,6. Finalmente, también puede desarrollarse a

partir de un proceso de polimerización, como sucede durante la síntesis de poly-*p*-xilileno (Treiber y col., 2003; Wu y col. 1999). Una característica de un material cristalizado es que, al suministrarle calor, esta presenta una transformación de fase al fundir, lo cual reflejará las características de la morfología desarrollada, bajo las condiciones que ha sido cristalizado, pudiéndose presentar esta fusión como única o múltiple. A partir de los estudios isotérmicos realizados se determinó la temperatura de fusión de equilibrio ( $T_m^0$ ) en el PET y en los nanocompuestos. Se estudió la ( $T_m^0$ ) de PET y de PET con nanofibras crudas y con nanofibras modificadas con el fin de observar el cambio al introducir una fase diferente en el sistema. Para llevar a cabo los estudios de cristalización isotérmica se utilizó el procedimiento descrito por Hoffman (1962), procedimiento que consiste en graficar  $T_m$  vs  $T_c$ , que permite calcular el valor de ( $T_m^0$ ) en la intersección de la línea de  $T_m$  con la línea de  $T_c$ , ya que en este punto la  $T_m$  es igual a  $T_c$ , **Figura 6.23**.

#### **Temperatura de fusión de equilibrio ( $T_m^0$ )**

Flory y col. (1955) desarrollaron un tratamiento teórico de la fusión y cristalización de polímeros. Su teoría se basó en el equilibrio termodinámico entre las cadenas que forman el apilamiento cristalino y los que se encuentran en el fundido. A partir del trabajo realizado por estos autores se definió la ( $T_m^0$ ) de un polímero lineal como la temperatura a la cual la energía libre por unidad de peso de un macrocristal perfecto es igual a la energía libre del polímero (Hoffman y Weeks, 1962), Marand y col, 1998). Con el fin de observar el cambio en la ( $T_m^0$ ) del polímero y en el nanocompuesto, se llevó a cabo un estudio que comprendió la cristalización de los materiales a diferentes temperaturas de cristalización. En la **Figura 6.23** se presenta la ( $T_m^0$ ) calculada para PET y en la **Tabla 6.4** se presenta la ( $T_m^0$ ) calculadas para PET y nanocompuestos.

En la **Figura 6.23**, puede verse que la endoterma marcada como  $T_{m2}$ , es la única que cruza con la línea de cristalización a tiempo infinito, lo que indica que, teóricamente, un cristal fundiría a la misma temperatura a la cual cristalizó, con un valor por encima de la temperatura de fusión del PET (Daubeny y Bunn, 1954).



**Figura 6.23. Determinación de  $(T_m^0)$  de PET cristalizado isotérmicamente a diferentes temperaturas de cristalización durante 30 min.**

**Tabla 6.4. Valores de  $(T_m^0)$  para PET y nanocompuestos**

Composición (%)	$(T_m^0)$ (°C)
PET	265.0
PET/ CNFs (96/4)	259.5
PET/MCNFs (96/4)	260.0

Como puede apreciarse en la **Tabla 6.4**, la  $(T_m^0)$  disminuye en los nanocompuestos con CNFs o con MCNFs. En los nanocompuestos, la  $(T_m^0)$  del PET tiende a abatirse con la presencia de las CNFs, crudas o modificadas. Se han reportado diferentes trabajos, enfocados a la determinación de la  $(T_m^0)$  de fusión del PET. Autores como Medellín-Rodríguez y col. (1998), que encontraron un valor de 280°C. Este procedimiento ha sido utilizado para la determinación de  $(T_m^0)$  en diferentes materiales, por ejemplo, Dangseeyun y col. (2004) lo aplicaron para la determinación de la  $(T_m^0)$  en polibutilen tereftalato (PBT) y politrimetilen tereftalato (PTT). Considerando lo anterior, los cristales poliméricos comúnmente obtenidos

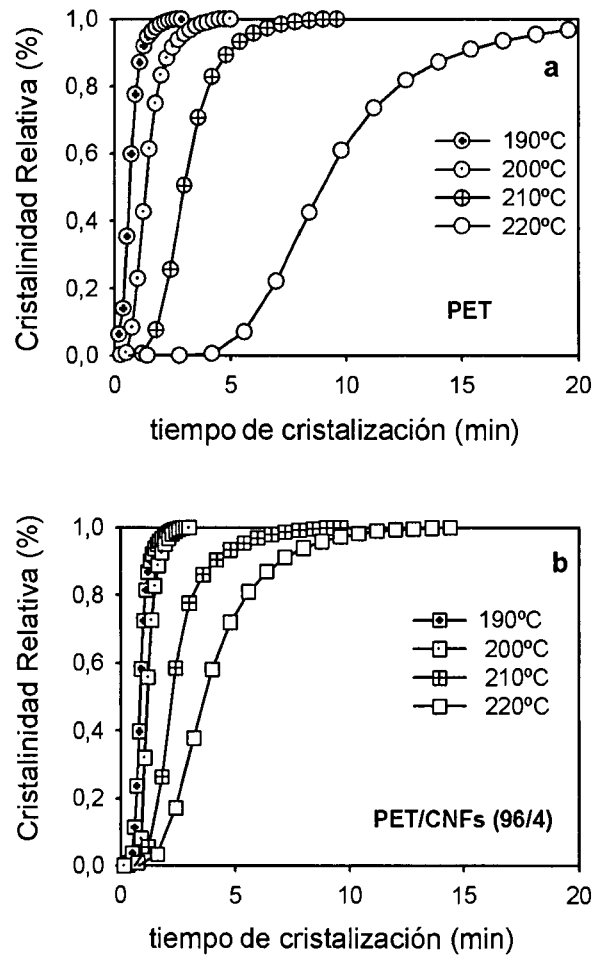
fundirán a temperaturas por debajo de  $(T_m^0)$ , lo cual coincide con los resultados obtenidos en este estudio.

En el caso de los nanocompuestos, la disminución de la  $(T_m^0)$  se atribuye principalmente a la nucleación heterogénea, la cual que limita la libertad de las cadenas para formar cristales con la perfección de los que se desarrollan durante una nucleación homogénea. Un estudio en el que se analiza la  $(T_m^0)$  de nanocompuestos de nylon 6 con MWCNT es el llevado a cabo por Li y col. (2007), en el cual encontraron que la  $(T_m^0)$  de los nanocompuestos es menor que la del polímero de referencia, hecho que atribuyeron a la presencia de los MWCNT, (de naturaleza análoga a las CNFs), que por su rigidez, impiden la libre difusión de las cadenas poliméricas en el fundido, lo cual disminuye el tamaño y la perfección de los cristales. Lo anterior coincide con el resultado obtenido en el actual estudio, ya que la  $(T_m^0)$  del PET es menor a la  $(T_m^0)$  determinada y, además, la correspondiente a los nanocompuestos también es menor a ésta.

#### **Tiempo medio de cristalización ( $t_{1/2}$ )**

Un indicio de que existen interacciones entre las cadenas poliméricas y el agente de refuerzo es el hecho de que al ser incorporado éste en la matriz polimérica, el tiempo medio de cristalización ( $t_{1/2}$ ) se modifica (Chisholm y Zimmer, 2000). Este tiempo ha sido descrito como el tiempo en el cual se desarrolla el 50% de la cristalinidad total del sistema bajo las condiciones de análisis. Considerando el concepto anterior, se cristalizaron PET y PET/CNFs (96/4) enfriándolos desde el estado fundido a 280°C ó  $(T_m^0)$  hasta 190, 200, 210 ó 220°C, en donde permanecieron durante 30 min. El resultado de este estudio se encuentra en la **Figura 6.24 a y b**, en donde se presenta el cambio en el  $(t_{1/2})$  en PET y en PET/CNFs (96/4) y en la **Tabla 6.5** en donde se resumen los datos obtenidos.

El mayor cambio se refleja a 220°C, lo cual se debe a que la presencia de las CNFs induce orden en el sistema, ya que sobre la superficie de éstas cristalizan las cadenas poliméricas, con un costo energético menor en comparación al requerido para que se desarrolle un núcleo en un proceso de cristalización homogéneo y, por lo tanto, disminuyendo el tiempo necesario para que la cristalización se lleve a cabo.



**Figura 6.24.** Tiempo de cristalización en a) PET y en b) PET/CNFs (96/4) cristalizados a diferentes temperaturas isotérmicas.

**Tabla 6.5.** Tiempo medio de cristalización de PET y nanocompuestos cristalizados isotérmicamente a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	$t_{1/2}$ (min)	
	PET	PET/CNF (96/4)
180	---	---
190	0.64	0.85
200	1.33	1.15
210	2.98	2.22
220	8.92	3.65

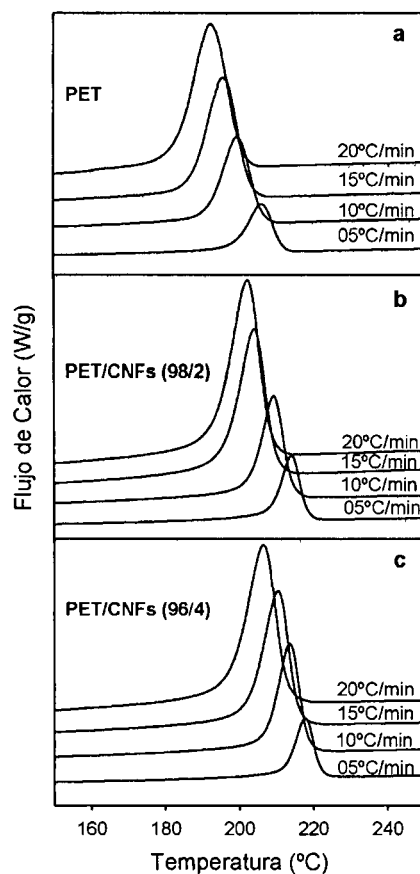


Sin embargo, el orden que induce la presencia de las CNFs en el sistema, es independiente de la perfección de los cristales, ya que ésta queda determinada durante su desarrollo en una etapa posterior al depósito inicial de las cadenas poliméricas sobre las CNFs.

#### **6.2.2.2. Cristalización no-isotérmica**

En un proceso de cristalización no-isotérmica, éste se encuentra controlado por la velocidad de enfriamiento lineal. Este tipo de procesos en un polímero se caracterizan por presentar dos efectos principales dependientes de la temperatura, la nucleación y el crecimiento cristalino. Estos eventos dependen directamente de la temperatura (Schultz, 2001). Sin embargo, la presencia de una superficie de naturaleza diferente al PET, tal como las CNFs y las MCNFs, pueden promover diferentes efectos, los que estarán determinados por las interacciones entre ambos componentes e influidos por el método de preparación del nanocompuesto, la dispersión y la química de los componentes (Tjong, 2006). A partir de estudios de DSC, se estudió el efecto del grupo carboxilo sobre la cristalización no-isotérmica de las mezclas y de la muestra de referencia, éstas fueron fundidas a la temperatura de fusión de equilibrio ( $T_m^0$ ), reportadas en la literatura para PET homopolímero en 280°C (Liang y col., 2008) y fueron enfriadas a 5, 10, 15 y 20°C/min. Se determinó también el efecto de la concentración de CNFs y de MCNFs en la matriz polimérica, mediante la observación del desplazamiento de la  $T_c$  a temperaturas mayores.

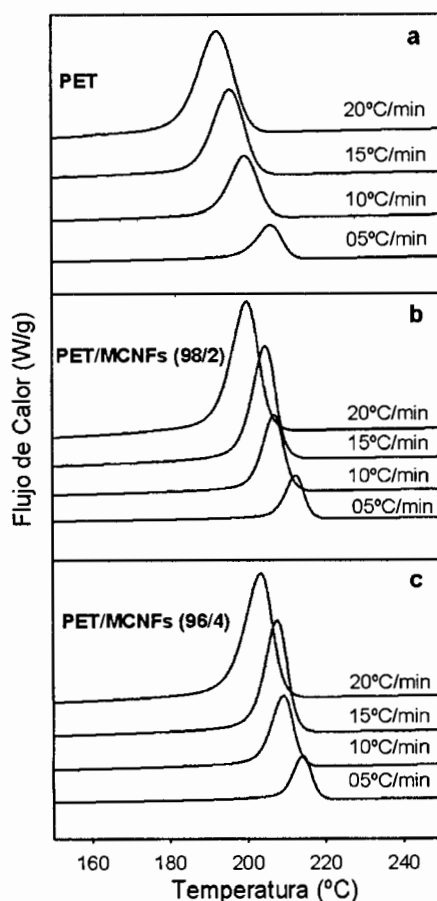
Los termogramas de DSC que se obtuvieron durante el enfriamiento a partir del estado fundido a diferentes velocidades para PET y las nanocompuestos se presentan en las **Figuras 6.25 y 6.26**.



**Figura 6.25. Termogramas de DSC en PET y nanocompuestos de PET/CNFs con diferentes velocidades del enfriamiento.**

Cuando la velocidad de enfriamiento es alta, las exotermas de cristalización se amplían. Bajo estas condiciones, la temperatura máxima de cristalización y la temperatura de inducción a la cristalización se desplazan hacia valores menores, debido a que las cadenas poliméricas no tienen suficiente tiempo para organizarse. La temperatura de cristalización más alta se presenta en los nanocompuestos de PET/CNFs (96/4).

Con base en el comportamiento anterior, es posible afirmar que las CNFs presentan actividad como agentes de nucleación, ya que la temperatura de cristalización se desplaza hacia temperaturas más altas que la del PET.



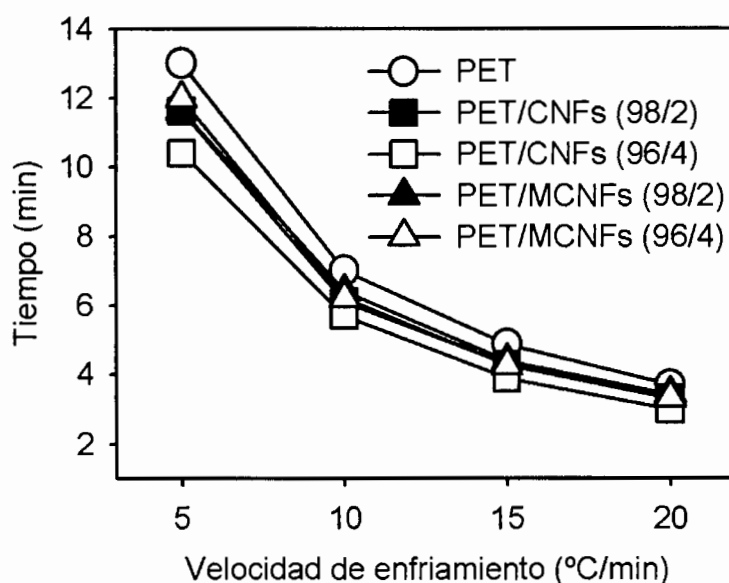
**Figura 6.26. Termogramas de DSC en PET y nanocompuestos de PET/MCNFs con diferentes velocidades del enfriamiento.**

De los sistemas estudiados el mayor desplazamiento corresponde a PET/CNFs (96/4). Comportamientos similares también ha sido reportado por diferentes autores como (Jabarin, 1987; Ávila-Orta, 2001 y Piccarolo y col., 2000), quienes estudiaron la cristalización no isotérmica de PET.

### **Tiempo de inducción a la cristalización**

Con el fin de determinar la presencia de interacciones entre el PET y las nanofibras en los nanocompuestos, se analizó el tiempo de inducción a la cristalización. El tiempo de inducción a la cristalización puede describirse como la suma del tiempo necesario para que se forme una primera capa ordenada de polímero sobre la superficie del agente de nucleación, desarrollándose enseguida más capas, hasta que el núcleo alcanza el tamaño crítico (Söhnel y

Mullin, 1988). Con el fin de analizar el efecto sobre el tiempo de la inducción a la cristalización, tanto de la naturaleza de las CNFs, de las MCNFs y de la velocidad de enfriamiento, se llevó a cabo el estudio de PET y de nanocompuestos de PET con concentraciones de 2 y de 4%. El resultado de las determinaciones se presenta en la **Figura 6.27**.



**Figura 6.27. Gráfica de tiempo de inducción a la cristalización vs. velocidad de cristalización en PET y nanocompuestos.**

En la **Figura 6.27** se presenta el cambio en el tiempo de inducción a la cristalización, en función de la velocidad de enfriamiento, en muestras de PET y de nanocompuestos. El tiempo de inducción a la cristalización típico del PET, disminuye en los sistemas PET/CNFs (96/4) y PET/MCNFs (96/4), cuando se incrementa la velocidad de enfriamiento. Lo anterior indica que los sistemas analizados inician el proceso de cristalización más rápidamente a mayores velocidades de enfriamiento, pero a menores temperaturas.

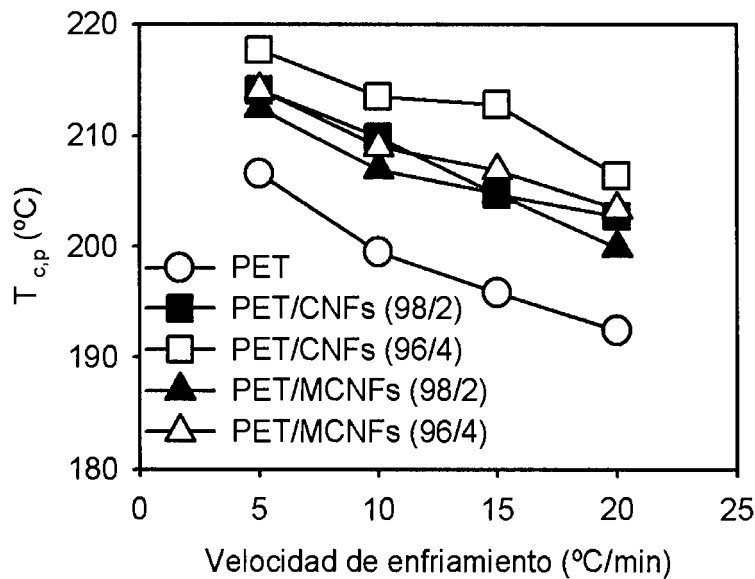
De los sistemas analizados el menor tiempo de inducción a la cristalización lo presentó el PET/CNFs (96/4), lo que indicó que la naturaleza de su superficie y la concentración de CNFs permiten que las éstas induzcan un mayor número de interacciones entre las dos fases que forman el nanocompuesto. Para el sistema PET/CNFs (98/2), el tiempo de inducción a la cristalización fue mayor, lo que sugiere que el 2% de CNFs y, por lo tanto, la menor área

superficial que esta concentración ofrece, promueven un tiempo de tiempo de inducción a la cristalización mayor.

En cuanto a los sistemas con MCNFs, los dos sistemas, PET/MCNFs (96/4) y PET/MCNFs (98/2), presentan tiempos de inducción a la cristalización mayores que los sistemas con la misma concentración de CNFs, aunque con valores cercanos a los que presentó el sistema PET/CNFs (98/2). Lo anterior pudiera estar relacionado por una parte, a que la funcionalización química de las MCNFs disminuye las interacciones con las cadenas poliméricas o, por otra parte, a que la funcionalización química promueva que las MCNFs se aglomeren y presenten menor área superficial, lo que implicaría que la actividad nucleante se vea disminuida.

#### Temperatura pico de cristalización ( $T_{p,c}$ )

En la **Figura 6.28** se presentan las temperaturas pico de cristalización ( $T_{c,p}$ ) de los sistemas analizados.



**Figura 6.28.** Gráfica de temperatura pico de cristalización ( $T_{c,p}$ ) en PET y nanocompuestos vs velocidad de enfriamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min.

La temperatura pico de cristalización ( $T_{c,p}$ ) se encuentra en función de la velocidad de enfriamiento ( $\phi$ ), lo cual se estudió con el fin de determinar la presencia de interacciones entre la parte polimérica y las CNFs o MCNFs. Los efectos principales que se analizaron son dos, el de la velocidad de enfriamiento y el de la concentración. Del primero puede decirse que a mayor velocidad de enfriamiento, la temperatura máxima de cristalización y la temperatura de inducción a la cristalización se desplazan hacia valores de temperatura menor, lo que ha sido reportado para diferentes polímeros y para PET por (Ozawa, 1971; Ávila-Orta y col., 2003 y Xu y col., 2005). Este fenómeno se presentó en PET con CNFs y en PET con MCNFs, aunque de manera más marcada en los sistemas con CNFs. El segundo efecto, de la concentración de CNF's o MCNF's, se debe a que cuando la concentración en los sistemas es alta (de 4%), se presentan las  $T_c$  más altas, lo cual se debe a que una mayor cantidad de ellas representa una mayor área superficial sobre las cuales pueden depositarse las cadenas poliméricas. Se observó que el nanocompuesto de PET/CNFs (96/4) presentó la  $T_c$  máxima que alcanzaron los sistemas estudiados, incluso superior a la observada en PET/MCNFs (96/4).

Se ha encontrado mediante los experimentos isotérmicos y experimentos no isotérmicos, que la presencia de las nanofibras y de las nanofibras modificadas presenta interacciones con las cadenas de PET, ya que cuando las nanofibras son introducidas en la matriz polimérica, el tiempo medio de cristalización ( $t_{1/2}$ ) y el tiempo de inducción a la cristalización se reducen. Por otra parte, en los estudios no-isotérmicos, la temperatura pico de cristalización ( $T_{c,p}$ ), se ve desplazada hacia valores más altos con respecto al PET, lo que pone en evidencia el efecto nucleante de las CNFs. A este respecto, en los experimentos no-isotérmicos, la ( $T_{c,p}$ ) más alta se presenta en los sistemas nanocompuestos con CNFs en comparación con los sistemas preparados con MCNFs.

### **6.2.3. Morfología**

El análisis morfológico desarrollado a partir del fundido permitió establecer correlaciones entre las condiciones de tratamiento y las propiedades. En esta sección se analiza la morfología desde el punto de vista de las tres escalas jerárquicas: A nivel macroestructura se

analizó el efecto de la introducción de nanofibras y de nanofibras mdificadas en PET sobre la geometría de la macroestructura y cómo ésta es afectada debido a la presencia del grupo carboxílico. A nivel nanométrico se estudió el efecto de las nanofibras y de las nanofibras modificadas a nivel lamelar, y, finalmente, se analizó el efecto sobre los planos y la fracción cristalina.

### 6.2.3.1. Análisis morfológico de Ozawa

Para el estudio de la morfología de las estructuras cristalinas que se desarrollan durante un proceso de enfriamiento no-isotérmico, aplicando un análisis de Ozawa, es necesario llevar a cabo las determinaciones de cristalinidad relativa, misma que se define como la fracción de cristalinidad que se desarrollará en un sistema bajo determinadas condiciones, tomando como base la cristalinidad total que se desarrolla. Esta cristalinidad relativa, denominada  $\theta(T)$ , se obtiene a partir de la integración de los datos que proporciona en análisis por DSC, misma que es registrada desde el estado fundido a diferentes velocidades de enfriamiento, comprendiendo desde el 5 hasta el 95% para la aplicación de la ecuación de Ozawa (**ecuación 6.1**).

$$\theta(T) = \frac{\left[ \int_{T_{inicial}}^{T_{final}} \frac{dH}{dT} dT \right]}{\left[ \int_{T_{final}}^{T_{final}} \frac{dH}{dT} dT \right]}$$

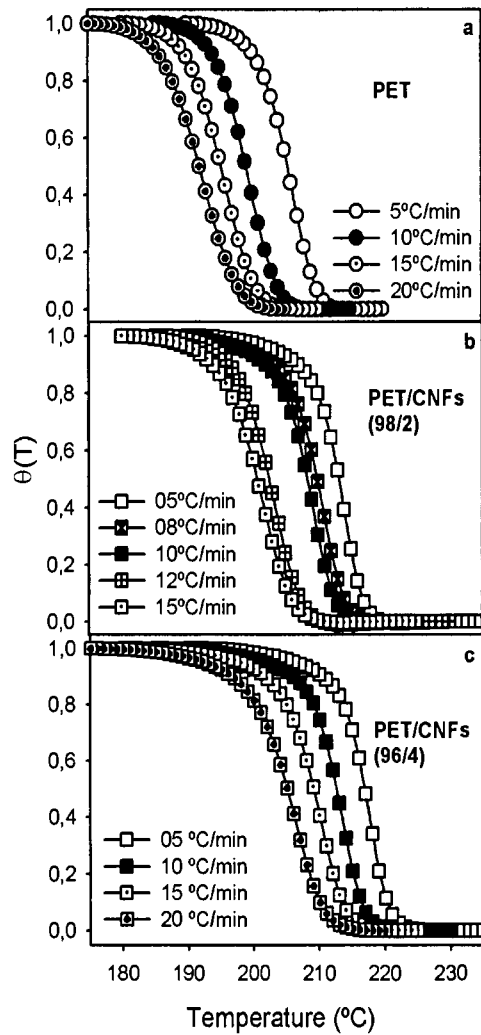
**Ecuación 6.1**

donde  $T_{inicial}$  y  $T_{final}$  son las temperaturas en donde inicia y termina la exoterma de cristalización. El análisis de Ozawa ha sido utilizado por numerosos autores como Mubarak y col. (2001); Kalkar y Deshpande (2001, 2010) y Gupta y Choudhary (2010), para la caracterización de la morfología que se desarrolla bajo condiciones de cristalización no-isotérmica. Los datos que se obtienen de las curvas de cristalización se utilizan para la construcción de las gráficas de Ozawa, utilizando la forma lineal (**Ecuación 6.2**)

$$\text{Ln}[-\text{Ln}(1-\theta)] = \text{Ln}K + n\text{Ln}(1/\varphi) \quad \text{Ecuación 6.2}$$

Donde  $\theta$  es la fracción cristalina de la muestra,  $K$  es la constante cinética de cristalización y  $\phi$  es la velocidad de enfriamiento.

En las **Figura 6.29** se presentan las gráficas de cristalinidad relativa en función de la temperatura, correspondientes a PET, PET/CNFs (98/2) y PET/CNFs (96/4). Las curvas se obtuvieron mediante la integración de las exotermas de cristalización de DSC, a diferentes velocidades de enfriamiento, comprendidas entre 5 y 20°C/min.



**Figura 6.29.** Grafico de Cristalinidad relativa  $\theta(T)$  en función de la temperatura de a) PET b) PET/CNFs (98/2) y c) PET/CNFs (96/4).



El comportamiento de las curvas indica que la cristalización de los sistemas inicia, se desarrolla y se completa a temperaturas más altas cuando la velocidad de enfriamiento es más lenta. Para la obtención de las gráficas de cristalinidad relativa de la **Figura 6.29**, los límites se establecieron de acuerdo a la temperatura de inicio y del fin de la cristalización en cada uno de los termogramas. Los datos que se obtuvieron con las gráficas de cristalinidad relativa, se incorporaron a la forma lineal de la ecuación de Ozawa para obtener la gráfica de  $\ln[-\ln(1-\theta)]$  vs  $\ln(1/\phi)$ . Mediante un ajuste lineal se obtuvo el índice de Ozawa ( $n$ ), a partir de la pendiente de la recta y, la constante cinética de cristalización ( $k$ ), a partir de la intersección de la línea con el eje de las ordenadas (Ozawa, 1971).

Las gráficas de Ozawa obtenidas para PET y PET/CNFs (96/4) se presentan en la **Figura 6.30** y en la **Tabla 6.6** se presentan los índices de Ozawa ( $n$ ) evaluados. Se incluyen, además, la estructura geométrica del crecimiento cristalino desarrollado en cada temperatura y su constante cinética ( $k$ ).

Las temperaturas seleccionadas para el análisis de los datos se realizó de acuerdo al intervalo dentro del cual se lleva a cabo el proceso de cristalización del PET, cuyo máximo se encuentra a aproximadamente 190°C en una gráfica de velocidad de cristalización, en función de la temperatura (Sperling, 1992), aunque este proceso inicia a temperaturas ligeramente por debajo de 220°C. Es posible observar en la **Figura 6.30**, que  $n$  es mayor cuando la temperatura de cristalización es la más alta de las analizadas, 200 en PET y 210°C en PET/CNFs (96/4).

Lo anterior se interpreta físicamente como la etapa inicial del proceso de cristalización, cuando las estructuras cristalinas que se crecen en los sistemas tienen menores restricciones espaciales. Conforme la temperatura de cristalización disminuye (195 y 205°C para PET y PET/CNFs(96/4)) respectivamente, el valor de la pendiente también disminuye, lo que físicamente se interpreta como la restricción para el crecimiento de las estructuras cristalinas en desarrollo, el cual se ve limitado en una o dos dimensiones, lo cual da lugar a geometrías en forma de cilindros o de discos.

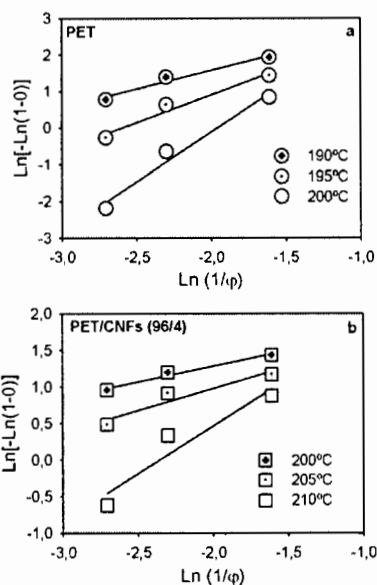


Figura 6.30. Gráficas de Ozawa para a) PET y b) PET/CNFs (96/4).

En la **Tabla 6.6** se resumen los índices de Ozawa ( $n$ ) correspondientes a los sistemas analizados. Se incluye también la geometría del crecimiento cristalino que se desarrolló en cada temperatura y la constante cinética de cristalización ( $k$ ).

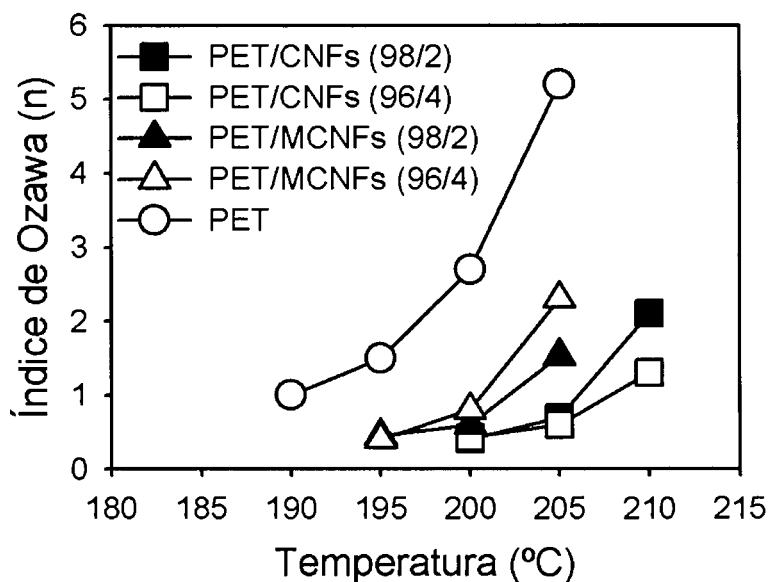
**Tabla 6.6. Índice de Ozawa ( $n$ ), geometría de crecimiento cristalino a diferentes temperaturas y constante cinética de cristalización ( $k$ ) para PET y nanocompuestos a diferentes temperaturas.**

Muestra (% peso)	Temperatura (°C)	$n$	Crecimiento Cristalino	$k$ (min <sup>-1</sup> )
PET	190	1.0	Cilindro	36.6
	195	1.5	Disco	49.4
	200	2.7	Esfera	200.3
PET/CNFs (98/2)	200	0.4	Cilindro	7.4
	205	0.7	Cilindro	8.8
	210	2.1	Disco	49.4
PET/CNFs (96/4)	200	0.4	Cilindro	8.2
	205	0.6	Cilindro	9.0
	210	1.3	Cilindro	22.2
PET/MCNFs (98/2)	195	0.5	Cilindro	10.9
	200	0.6	Cilindro	10.8
	205	1.5	Cilindro-Disco	33.8
PET/MCNFs (96/4)	195	0.4	Cilindro	11.0
	200	0.4	Cilindro	7.4
	205	0.8	Cilindro	11.0

El mecanismo de cristalización de PET, representado por  $n$  de 2.7 corresponde a una morfología esferulítica. Lo anterior se debe a que el frente de crecimiento cristalino se desarrolla libremente en tres dimensiones. El valor de  $n$  disminuye para temperaturas entre 195 y 190°C, lo cual sugiere que los cristales tienen impedimento para desarrollarse. En este caso, la geometría de crecimiento corresponde a discos o cilindros. Algunos autores como López y Wilkes (1989) y Jain y col. (2005) atribuyen la disminución de  $n$  a la presencia de cristales secundarios, mismos que se desarrollan durante el proceso de cristalización no isotérmico.

Para PET/CNFs (98/2) y PET/CNFs (96/4), los valores de  $n$  a 210°C son de 2.1 y de 1.3 respectivamente. Estos valores disminuyen cuando la temperatura es menor y, corresponden a una morfología de disco y de cilindro, respectivamente. En PET/MCNFs (98/2) y PET/MCNFs (96/4), los valores de  $n$  a 205°C fueron de 1.5 y de 0.8 respectivamente, y corresponden a una morfología de cilindro-disco, lo que significa que en el sistema, parte de las estructuras cristalinas presentes en los sistemas, poseen con morfología con forma de cilindros y parte con morfología de discos. La disminución en los  $n$  en los nanocompuestos, indica un cambio en el crecimiento cristalino, efecto que en este estudio puede atribuirse a la presencia de las CNFs o MCNFs en los sistemas, las cuales constituyen un obstáculo en los sistemas nanocompuestos para la libre difusión de las cadenas poliméricas. En la **Figura 6.31** se presentan de manera gráfica los índices de Ozawa de PET y los nanocompuestos en función de la temperatura.

Para fines prácticos, en un análisis de Ozawa, se consideran representativos los  $n$  que se han desarrollado al inicio del proceso de cristalización y que corresponden a la temperatura más alta. Este es el motivo por el cual los  $n$  que no se resaltan en la **tabla 6.6**, corresponden a estructuras que se desarrollan en un medio con espacio más restringido, que debido a lo anterior, tienen la posibilidad de ser estructuras incompletas, ya una vez que el proceso de cristalización inicia, éste continúa desarrollándose mientras la temperatura disminuye, en un ambiente en donde otras estructuras cristalinas están desarrollándose al mismo tiempo, hasta que éste crecimiento se ve impedido cuando las fronteras de ambas entran en contacto.



**Figura 6.31. Índices de Ozawa en función de la temperatura para PET y nanocompuestos.**

El  $n$  es un indicador de la morfología de la macroestructura que se desarrolló en un material semicristalino al ser enfriado no isotérmicamente. Esta morfología se refleja directamente en las propiedades de los nanocompuestos, como reportan Supaphol y col. (2003), quienes estudiaron la cinética de cristalización y fusión no-isotérmica de PET, PTT y PBT, encontrando que cuando la velocidad de enfriamiento se incrementa, las exotermas de cristalización se ensanchan y se desplazan a valores de temperatura menor, lo que sugiere una mayor dispersión en el tamaño y perfección de los cristales lamelares que se desarrollan (Roberts, 1970; Sauer y col., 2000;). Este mismo comportamiento se observó en las exotermas de cristalización al aplicar las diferentes velocidades de enfriamiento en este estudio.

En el PET, cuando la velocidad de enfriamiento es mayor, el efecto se traduce en una morfología más amorfa en comparación con PET que ha sido enfriado lentamente. (Sellarès y col., 2010), lo cual determina la microestructura y a su vez, las propiedades que éste exhiba durante el desempeño.

A partir de los resultados obtenidos, se observó que la presencia de las CNFs en la matriz polimérica induce cambios en la geometría del crecimiento cristalino en PET y además, que esta geometría es dependiente de la naturaleza de la superficie de las nanofibras de carbono, ya que, de una morfología esferulítica en PET, esta modifica a disco en presencia de un 2% de

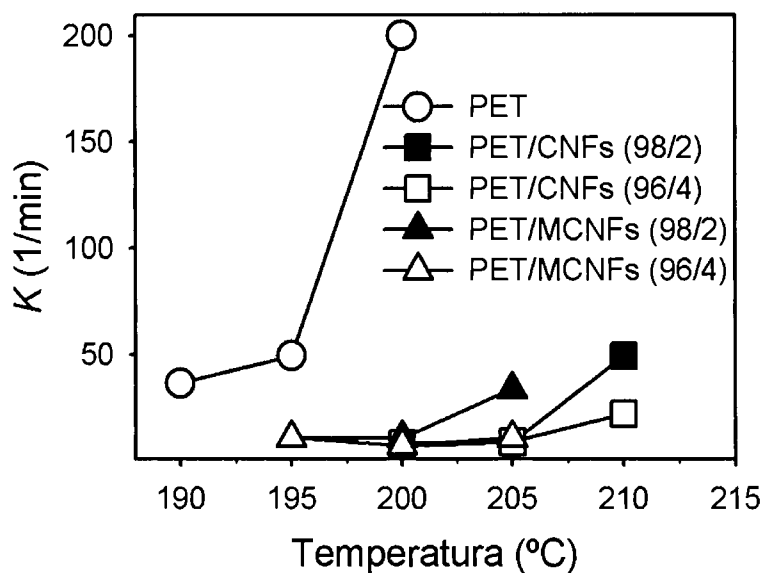
CNFs y a una combinación de cilindro-disco en presencia de la misma concentración de 2% de MCNFs, lo que se pudiera intepretarse como una mayor limitación espacial para el crecimiento de las estructuras cristalinas, atribuible a la presencia de grupos carboxílicos en las MCNFs. Sin embargo, también existe la posibilidad de que la modificación química en las MCNFs promueva una mayor afinidad entre ellas, facilitando su aglomeración y dificultando la dispersión en la matriz polimérica, efecto que pudiera contribuir al desarrollo de estructuras con geometría de cilindro-disco. Este efecto se considerará en las siguientes secciones, una vez que se discutan los diferentes estudios realizados. Una vez que la concentración de CNFs o de MCNFs es de 4%, la geometría de las estructuras cristalinas es cilíndrica en ambos casos, efecto que puede atribuirse a que la concentración de las CNFs o MCNFs es suficientemente alta para impedir el libre desarrollo de los frentes cristalinos en crecimiento.

La importancia de un estudio en el cual se analicen las características morfológicas, consiste en poder establecer correlaciones morfología-propiedades. La geometría y la perfección de los cristales modifican las propiedades, como ha reportado Ávila-Orta (2001) para PET y copolímeros de PET/CT (Polietilen tereftalato-*co*-ciclo hexilen dimetilen tereftalato), en el que encontraron que diferentes velocidades de cristalización inducen el desarrollo de diferentes poblaciones cristalinas, manifestándose por una parte en material que recristaliza durante el calentamiento y, que además, puede inducir ensanchamiento en la endoterma de fusión. En función de las características del polímero, la fusión puede presentarse con más de una endoterma (Rohindra y col., 2010).

### **Constante cinética de cristalización**

El comportamiento de las constantes cinéticas de cristalización ( $k$ ) de PET y de los nanocompuestos, que se calcularon dentro del intervalo de temperatura estudiado, se presenta en la **Figura 6.32**.

En la **Figura 6.32** se presentan de manera gráfica los datos de  $k$ , evaluados para PET y nanocompuestos. Considerando que el valor de  $k$  representa la velocidad de cristalización de un polímero. (Xu y col., 2005), en la figura 6.32, de  $k$  vs Temperatura, indica que la nucleación en el PET inicia a 200°C, la temperatura más baja de los sistemas estudiados. A esta temperatura, la velocidad de cristalización es rápida, hasta alcanzar 195°C.



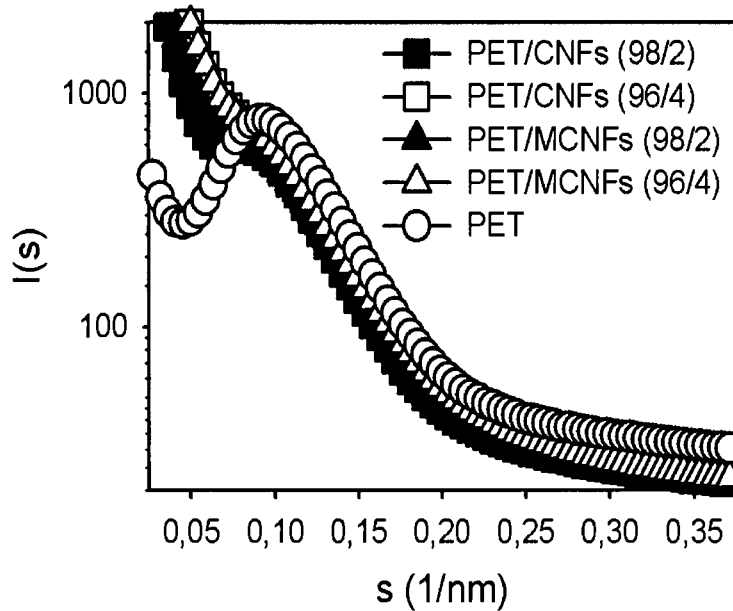
**Figura 6.32. Gráfica de Constante cinética de cristalización (k) de PET y nanocompuestos en función de la temperatura.**

A partir de esta temperatura, el valor de  $k$  disminuye de forma menos pronunciada, hasta alcanzar  $190^{\circ}\text{C}$ . En los nanocompuestos, la temperatura más alta a la que inicia la cristalización corresponde a  $\text{PET/CNFs (98/2)}$  y  $\text{PET/CNFs (96/4)}$ , en los cuales la cristalización inicia a  $210^{\circ}\text{C}$ . Al iniciar el proceso de cristalización, la velocidad es mayor en  $\text{PET/CNFs (98/2)}$ , sin embargo, al llegar a  $200^{\circ}\text{C}$  las velocidades de los dos sistemas con CNFs son prácticamente iguales. Para  $\text{PET/MCNFs (98/2)}$  y  $\text{PET/MCNFs (96/4)}$ , la cristalización inicia a  $205^{\circ}\text{C}$  y en  $\text{PET/MCNFs (98/2)}$  inicia a mayor velocidad, la cual decrece rápidamente y al llegar a  $200^{\circ}\text{C}$ , la velocidad de ambos sistemas se iguala y adopta un comportamiento constante y similar a la velocidad de los sistemas de  $\text{PET/CNFs}$ , hasta llegar a los  $195^{\circ}\text{C}$ . Cruz-Delgado (2009) reporta un efecto similar en nanocompuestos con MWCNTs. En los nanocompuestos estudiados, el valor de  $k$  disminuyó en los nanocompuestos con mayor concentración de MWCNTs. Este autor sugiere que este efecto se debe a una competencia entre los CNTs por el material cristizable disponible, ya que además de actuar como agentes de nucleación, limitan el crecimiento de los cristales, como se pudo observar en los  $n$  obtenidos en este estudio, efecto que también se presentó en los nanocompuestos estudiados en este proyecto.

De manera general, es posible afirmar que el proceso de cristalización en PET es más rápido en su etapa inicial, **Figura 6.32**, en la cual se observa que al inicio del proceso de cristalización, la  $k$  es mayor en todos los sistemas, ya que cuando se inicia el crecimiento de las entidades cristalinas, éstas no encuentran restricciones espaciales y se desarrollan rápidamente, hasta que concluye el proceso de cristalización primaria, cuando el crecimiento de las entidades cristalinas es impedido por el crecimiento de otros frentes cristalinos. En los sistemas nanocompuestos, las velocidades de cristalización más rápidas corresponden a los sistemas formulados con una menor concentración de CNFs o de MCNFs. El motivo por el cual la velocidad de estos sistemas es mayor en su etapa inicial, también se debe a que al inicio del proceso, el crecimiento de los cristales encuentra menos restricciones espaciales, atribuida a la menor concentración de CNFs o MCNFs. Los sistemas de PET/CNFs (96/4) y de PET/MCNFs (96/4), presentan una menor velocidad de cristalización, debida a las restricciones que impone una mayor concentración de CNFs o de MCNFs. Se observó que la cristalización de los sistemas con CNFs inició a temperaturas mayores que en los sistemas con MCNFs, lo cual sugiere que la presencia de grupos carboxílicos en los sistemas con MCNFs constituye, además de la aglomeración, un impedimento para la deposición ordenada de las cadenas de PET, lo cual promueve una temperatura de cristalización menor. El conocimiento de este comportamiento es de importancia para las aplicaciones prácticas de manufactura, ya que cuando la cristalización de un polímero se lleva a cabo mayores temperaturas, se traduce en la reducción del ciclo de producción.

#### **6.2.3.2. Determinación de estructura lamelar**

Con el fin de evaluar los cambios inducidos a nivel lamelar, se llevó a cabo el estudio de PET y de nanocompuestos mediante SAXS. En la **Figura 6.33** se presentan los patrones de SAXS de las muestras de PET y nanocompuestos, en el que se presenta la intensidad ( $I$ ) en función del vector de dispersión ( $s$ ). Debido a que un polímero es semicristalino, éste se encuentra formado por dos fases, una amorfa y otra cristalina. La fase cristalina se encuentra formada por cristales lamelares que poseen una distribución de tamaños.



**Figura 6.33. Patrones de SAXS para muestras de PET y nanocompuestos en intensidad  $I(s)$  en función del vector de dispersión  $(s)$ .**

En el caso de PET, esta distribución es amplia y, cuando se introducen en el sistema CNFs o MCNFs, es estrecha, teniendo ambas efecto similar sobre esta distribución, independientemente de la naturaleza química de su superficie y de la concentración. En polímeros semicristalinos es posible analizar la periodicidad de la fase cristalino-amorfa conocida como período largo  $L$ , la cual es la distancia entre dos lamelas adyacentes. Su longitud puede ser evaluada a partir del máximo en intensidad ( $q_{m\acute{a}x}$ ) del vector de dispersión ( $q$ ), en una gráfica corregida por el factor de Lorentz y, sustituyendo este valor en la **ecuación 6.3**:

$$L = 2\pi/q_{m\acute{a}x} \tag{Ec. 6.3}$$

El cálculo de  $q_{m\acute{a}x}$  se realizó mediante el software de análisis POLAR\* y en la **Tabla 6.7** se presentan los valores evaluados para cada sistema. Se incluye en la tabla el valor máximo calculado del vector de dispersión ( $q_{m\acute{a}x}$ ) y, el valor de  $L$  para cada sistema.

\* (Software de análisis para la evaluación de datos de rayos-X. Stonybrook Technology and Applied Research, Inc.)



**Tabla 6.7. Valores del periodo largo (L) para PET y nanocompuestos con CNFs y con MCNFs.**

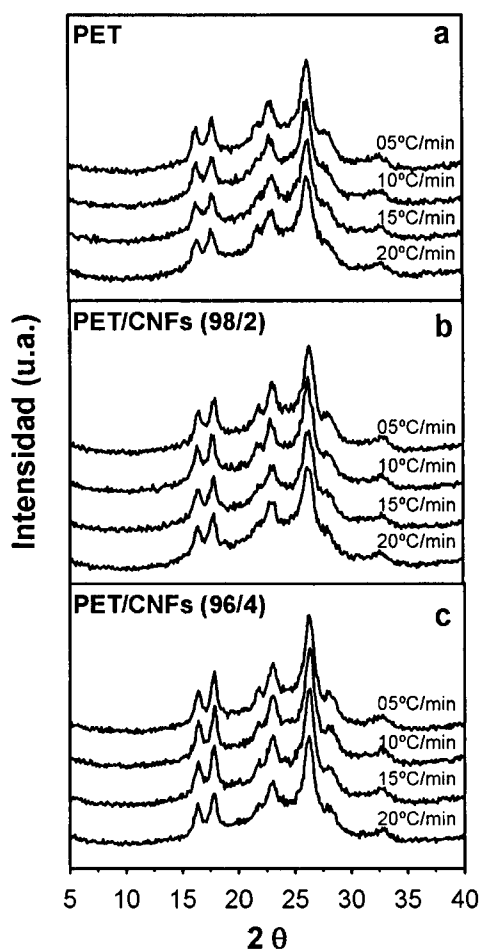
<b>Muestra (%/ % peso)</b>	<b><math>q_{m\acute{a}x}</math> (<math>\text{nm}^{-1}</math>)</b>	<b>L (nm)</b>
<b>PET</b>	0.679	9.25
<b>PET/CNFs (98/2)</b>	0.648	9.69
<b>PET/CNFs (96/4)</b>	0.638	9.85
<b>PET/MCNFs (98/2)</b>	0.671	9.36
<b>PET/MCNFs (96/4)</b>	0.638	9.85

En la **Tabla 6.7** puede verse que el PET presenta L menor que los sistemas nanocompuestos, con un valor de  $q_{m\acute{a}x} = 0.679$ . Al introducir al CNFs o MCNFs con grupos carboxílicos al 2%,  $q_{m\acute{a}x}$  disminuye. Al añadir CNFs o MCNFs al 4%, este valor es menor. Los valores de L calculados, muestran que éste es mayor en los sistemas nanocompuestos. Con relación al PET, Schrauwen y col., (2004) reportan diferentes valores para el espesor lamelar de PET, que van desde 10.5 hasta 16.1 nm dependiendo de las condiciones tiempo y de temperatura en un tratamiento isotérmico. Por otra parte, Kawakami (2005), reporta un valor de 10 nm para películas de PET orientadas en frío. Aunque se han reportado valores diferentes al encontrado en este estudio, los valores de L, la diferencia no ha sido muy significativa. Este hecho sugiere el desarrollo de cristales más grandes, pero menos ordenados (Nogales, 2004), valores que pudieran representar mayor número de defectos a nivel lamelar.

### **6.2.3.3. Estructura cristalina**

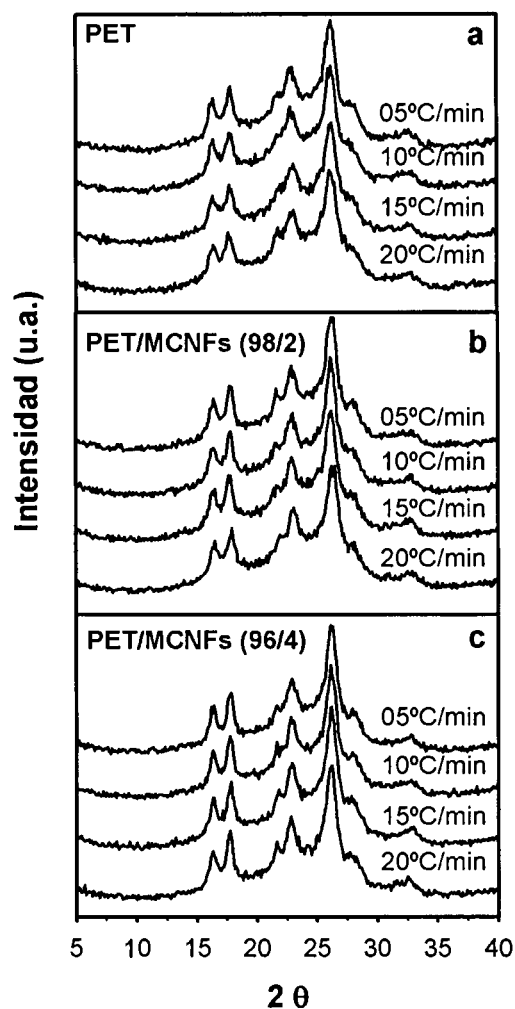
Con el fin de evaluar el efecto del enfriamiento sobre la morfología que se desarrolla en PET y en nanocompuestos, se realizaron análisis de difracción de rayos-X de muestras cristalizadas no-isotérmicamente. En las **Figuras 6.34 y 6.35** se presentan los difractogramas de PET y nanocompuestos cristalizados a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min. Se incluyen los patrones de difracción de WAXD para PET y nanocompuestos con CNFs y MCNFs cristalizados con velocidades de enfriamiento controladas de 5, 10, 15 y 20°C/min. En primer

plano se presenta el patrón de difracción del PET y enseguida los patrones de PET/CNFs y con PET/MCNFs.



**Figura 6.34. Difractogramas de WAXD de a) PET b) PET/CNFs (98/2) y c) PET/CNFs (96/4), con la intensidad en función de  $2\theta$ .**

Con la incorporación las MCNFs en PET, la estructura cristalina en PET/CNFs (98/2) y PET/MCNFs (96/4) presenta ligeras variaciones en intensidad, ya que el plano  $\underline{111}$ , localizado en  $21.8^\circ$ , se hace más marcado y con mayor efecto a las más altas velocidades de enfriamiento que se estudiaron. El comportamiento que presentan los nanocompuestos en este aspecto puede encontrarse relacionado al observado durante la fusión y, a la presencia tanto de CNFs o de MCNFs.



**Figura 6.35. Difractogramas de WAXD de a) PET b) PET/MCNFs (98/2) y c) PET/MCNFs (96/4) con intensidad en función de  $2\theta$ .**

En la **Tabla 6.8** se presenta la cristalinidad relativa de PET y PET/CNFs (96/4) y PET/MCNFs (96/4), con enfriamiento a 10°C/min. La cristalinidad se calculó tomando como base el método desarrollado por Murthy y Minor (1990), mediante el cual se evalúa el grado de cristalinidad utilizando la simulación matemática de un patrón de rayos X de polímeros semicristalinos.

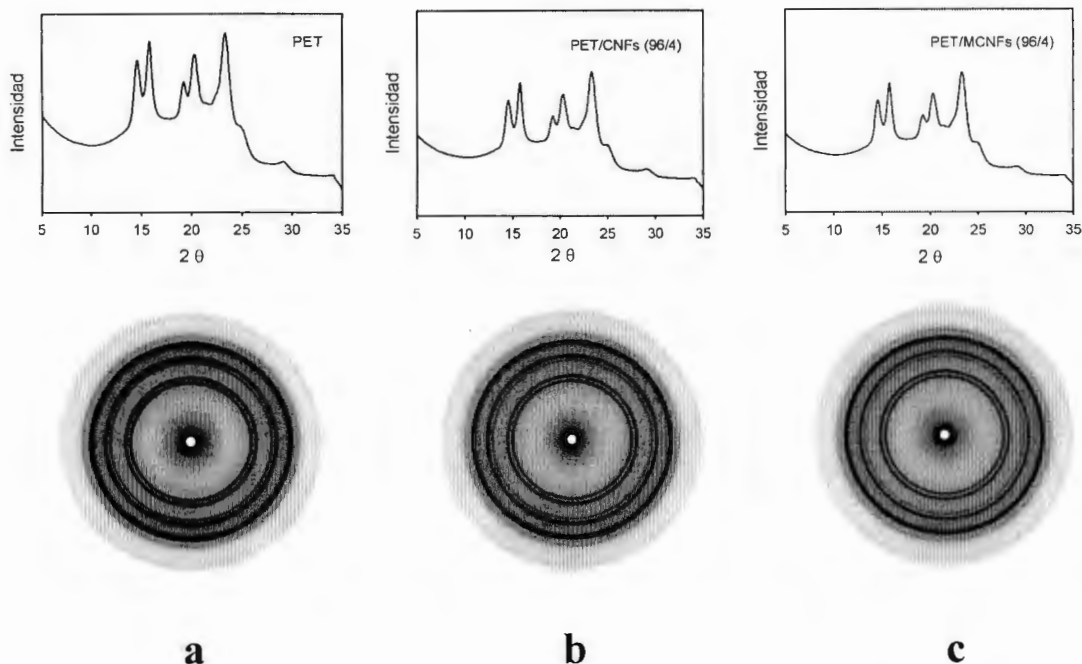
**Tabla 6.8. Fracción Cristalina ( $X_c$ ) de muestras de PET, PET/CNFs (96/4) y PET/MCNFs (96/4) en muestras enfriadas a 10°C/min.**

<b>Muestra</b>	<b><math>X_c</math> (%)</b>
<b>PET</b>	32.2
<b>PET/CNFs (96/4)</b>	32.0
<b>PET/MCNFs (96/4)</b>	31.6

La cristalinidad es mayor en PET/CNFs (96/4) que la que se desarrolló en PET y en PET/MCNFs (96/4), a la misma velocidad de enfriamiento de 10°C/min. Este efecto, en conjunto con el análisis morfológico de Ozawa y de la distribución lamelar, sugiere que el grupo carboxílico modifica la naturaleza de los cristales a nivel macroestructura, con un efecto mínimo sobre la cristalinidad total de los diferentes sistemas, ya que para fines prácticos, los tres sistemas exhiben fracciones cristalinas muy aproximadas entre sí.

Para corroborar lo anterior se obtuvieron patrones de difracción 1D y 2D, utilizando radiación sincrotrón en PET y nanocompuestos con enfriamiento controlado de 10°C/min y se presentan en la **Figura 6.36**. En primer término se presentan en la figura los patrones de difracción 1D, con las curvas de intensidad en función de  $2\theta$ . En segundo término se presentan los correspondientes patrones en 2D, los cuales muestran anillos concéntricos, lo cual indica que las muestras no presentan orientación, patrón típico de polímeros semicristalinos en sistemas isotrópicos.

Los patrones 1D de los nanocompuestos no presentan modificación en los planos cristalinos en relación al PET. Con base en los resultados anteriores se puede concluir que, durante la cristalización no- isotérmica, no se indujo cristalización preferencial en alguno de los planos cristalinos en los sistemas nanocompuestos y, los cambios se presentan a nivel de la macroestructura, como lo ponen en evidencia los índices de Ozawa, en los que la presencia de las CNFs da origen al desarrollo de estructuras con restricciones geométricas,



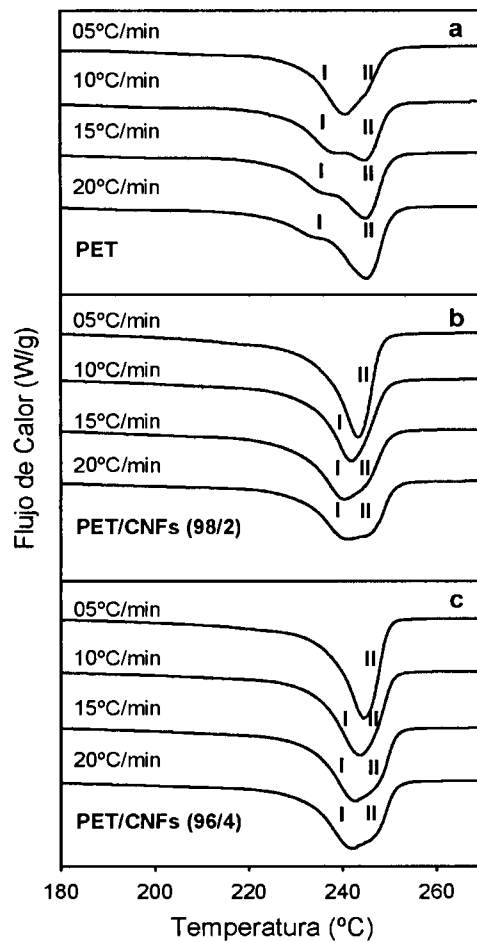
**Figura 6.36. Patrones de WAXD de muestras de a) PET b) PET/CNFs (96/4) c) PET/MCNFs (96/4) cristalizados no-isotérmicamente a 10°C/min.**

Estas restricciones geométricas limitan el desarrollo de las entidades cristalinas, promoviendo que la morfología pase de una morfología de esfera a discos y/o a cilindros, efecto más marcado en sistemas de PET/CNFs 96/4 (Tabla 6.8).

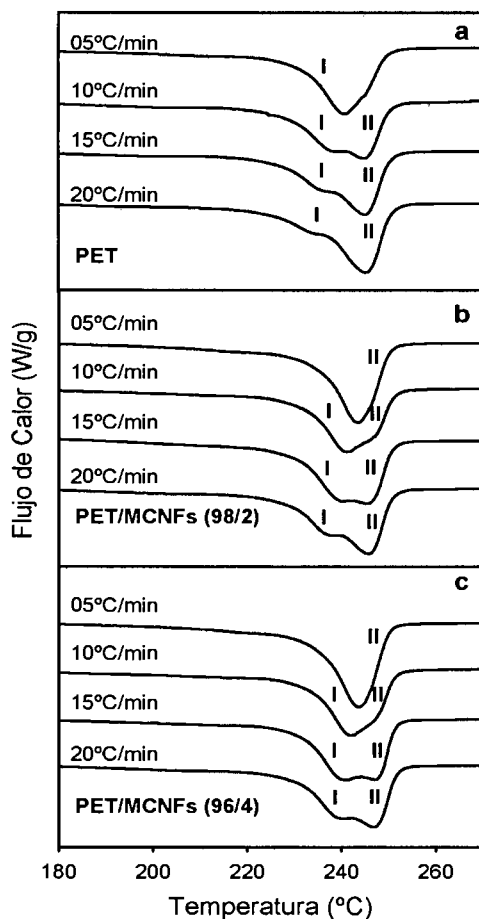
#### 6.2.3.4. Fusión

Después de una cristalización no-isotérmica, el comportamiento en la fusión puede ser usado para la determinación de la perfección de los cristales poliméricos, como reportan diferentes autores como Huang y col., 1999 con PTT, Supaphol, 2001 con PP y Ju y Chang, 2001 con Poli(butilen 2-6-naphthalato). En este estudio, el análisis se llevó a cabo con PET y con nanocompuestos con CNFs y con MCNFs. El comportamiento en la fusión de las especies cristalizadas 5, 10, 15 y 20°C/min y con calentamiento de 10°C/min se presenta en las Figuras 6.37 y 6.38. Las endotermas se etiquetaron como I y II (con temperaturas pico  $T_{m,I}$  y  $T_{m,II}$ ). De estas dos endotermas, la I corresponde a la de menor y II a la de mayor temperatura.

En las Figuras 6.37 y 6.38 se presentan las trazas de DSC de PET y de nanocompuestos con nanofibras y con nanofibras modificadas, analizando para cada uno de los nanocompuestos dos concentraciones: 2 y de 4%. Estas trazas fueron obtenidas a partir de muestras cristalizadas a la velocidad de cristalización indicada en la parte superior, a la derecha de cada una de las endotermas y, posteriormente calentadas con velocidad lineal de calentamiento de 10°C/min.



**Figura 6.37. Termogramas de fusión por DSC de a) PET b) PET/CNFs (98/2) y c) PET/CNFs (96/4) cristalizadas a 5, 10, 15 y 20°C/min y calentadas con una velocidad de 10°C/min.**



**Figura 6.38. Termograma de fusión por DSC de a) PET b) PET/MCNFs (98/2) y c) PET/MCNFs (96/4) cristalizadas a 5, 10, 15 y 20°C/min.**

En PET puede observarse a bajas velocidades de cristalización, una única endoterma amplia, a 241°C e identificada como endoterma I. Cuando la velocidad de enfriamiento es incrementada, se definen dos endotermas, una aproximadamente a 241°C, de baja temperatura y, otra de alta temperatura (II) a aproximadamente 248°C. Cuando la velocidad de enfriamiento se incrementa de 5 a 20°C/min, la endoterma II (Figuras 6.37 y 6.38), se desarrolla, mientras la endoterma I disminuye.

Una vez que se incorporaron nanofibras sin modificar al PET, el comportamiento en la fusión es prácticamente el mismo con 2 y 4% (PET/CNFs 98/2) y (PET/CNFs 96/4) (Figuras 6.37b y 6.38c). Los cristales que se desarrollaron con velocidades de enfriamiento bajas, cuando son calentados, la fusión se presenta en una endoterma única y estrecha a alta temperatura (II), lo

cual sugiere que los cristales que fundieron son de una perfección mayor y una población cristalina más homogénea. Cuando la velocidad de enfriamiento se incrementa, la endoterma se ensancha y en la fusión predomina una endoterma I, lo cual sugiere una población cristalina con mayor número de defectos y más heterogénea. Cuando la velocidad de enfriamiento es mayor, se define más una endoterma II con la velocidad de enfriamiento es de 20°C/min.

En los sistemas con nanofibras modificadas (MCNFs) y con 2 y 4%, se observó el mismo comportamiento en la fusión (**Figuras 6.37b y 6.37c**). En este caso, con velocidades de enfriamiento lentas, se encontró que la endoterma predominante es la de baja temperatura. Conforme la velocidad de enfriamiento es mayor, se desarrolla una endoterma II: cuando la endoterma de baja temperatura (I) disminuye. Este fenómeno se presenta cuando la velocidad de enfriamiento es de 20°C/min.

Avila-Orta y col. (2007, 2001), encontró en sus trabajos de nanocompuestos de PET y de iPP con nanotubos de carbono, que se presenta un proceso de perfeccionamiento cristalino durante la fusión, mismo que se manifiesta cuando la endoterma de mayor temperatura (II) se desarrolla y la endoterma de baja temperatura (I) disminuye.

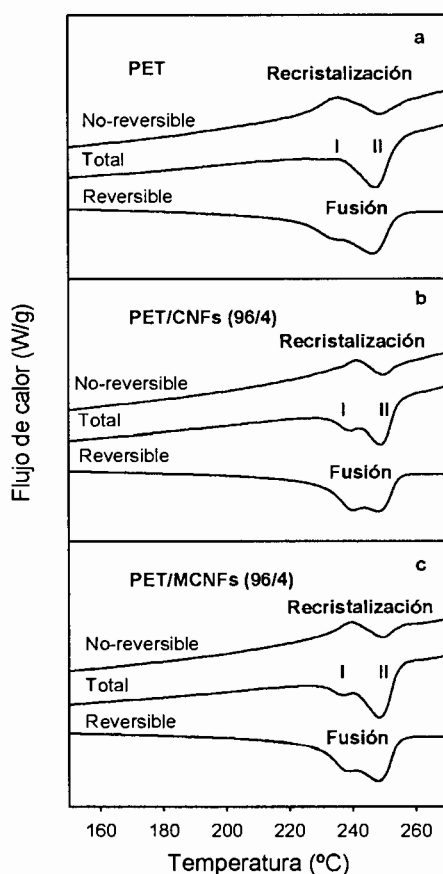
El comportamiento de PET y los nanocompuestos mostró que con bajas velocidades de enfriamiento, el PET desarrolla una población cristalina que funde a baja temperatura y, cuando la velocidad de enfriamiento es alta, en la población cristalina desarrollada se presenta un proceso de perfeccionamiento, que consiste en el reordenamiento de las cadenas de los cristales, fenómeno que al mismo tiempo disminuye la cantidad de defectos presentes en los cristales e incrementa el espesor de éstos, que se manifiesta en una endoterma de fusión a alta temperatura. A baja velocidad de enfriamiento, el PET/CNFs presenta una población cristalina homogénea, misma que supone una mayor perfección y que permite que funda a alta temperatura. Cuando la velocidad de enfriamiento es alta, la fracción cristalina que funde a baja temperatura se perfecciona y funde a temperatura más alta. Los sistemas con nanofibras modificadas sugieren que a bajas velocidades de enfriamiento se desarrollan cristales menos perfectos, que recrystalizan y se perfeccionan durante el calentamiento, fundiendo a temperaturas más altas.



### 6.2.3.5. Perfección cristalina y naturaleza de la cristalización

El DSC modulado permite separar las señales de los eventos reversibles y de los eventos no reversibles. En un termograma de MDSC, la señal de flujo de calor total es equivalente a la señal de flujo de calor en DSC convencional (Bashir y col., 2000).

Con el fin de elucidar la naturaleza de la doble endoterma de fusión en PET y nanocompuestos, además de estudiar el efecto de la presencia del grupo carboxílico sobre la estabilidad térmica de la fase cristalina en los nanocompuestos, se realizaron estudios de DSC con temperatura modulada (MDSC). Los resultados se presentan en la **Figura 6.39**, en el cual se incluyeron las señales de flujo de calor total, flujo de calor reversible y flujo de calor no reversible de PET y nanocompuestos.



**Figura 6.39. Termogramas de MDSC de muestras de a) PET b) PET/CNFs (96/4) y c) PET/MCNFs (96/4).**

En la **Figura 6.39a** se observan en PET dos endotermas de fusión en la señal reversible. La endoterma II es mayor que la endoterma I. En la **Figura 6.39b**, en PET/CNFs (96/4), las endotermas presentan intensidad muy similar. En la **Figura 6.39c**, en PET/MCNFs (96/4), predomina la endoterma de alta temperatura (II).

Esto coincide con el resultado obtenido con el análisis realizado con DSC, en los cuales, la morfología obtenida en las muestras preparadas bajo las mismas condiciones de tratamiento térmico, la endoterma de alta temperatura se intensifica en muestras cristalizadas a mayor velocidad de enfriamiento. Esto se debe a que durante la cristalización de las muestras bajo las mismas condiciones de enfriamiento, la presencia de las MCNFs induce el desarrollo de cristales menos estables que funden en la endoterma I. Durante el proceso de calentamiento, parte de estos cristales se reorganizan y se perfeccionan, lo que les confiere mayor estabilidad, debido a lo cual se desarrolla la endoterma II.

Lo anterior se aprecia de manera cuantitativa en la **Tabla 6.9**, en donde se presentan los valores de entalpía de recristalización en la señal no reversible, particularmente el área bajo la curva de la exoterma durante el calentamiento.

**Tabla 6.9. Entalpías de cristalización y de fusión en análisis de MDSC en PET y nanocompuestos**

Muestra	$\Delta H_{rc}$ Recristalización No-reversible (J/g)	$T_{p,c}$ (°C)
PET	8.5	234.6
PET/CNFs (96/4)	7.7	246.7
PET/MCNFs (96/4)	10.4	239.0

Idealmente, en la señal no-reversible aparece la cristalización, evento que se encuentra asociado con la capacidad calorífica. De acuerdo a Miyagi y Wunderlich, (1972), el proceso de cristalización antes del fundido promueve la formación de cristales más gruesos y perfectos que funden en la endoterma de alta temperatura. De esta manera, la magnitud de la recristalización influye en la endoterma de fusión de alta temperatura (II).

A partir de estos resultados, puede concluirse que la presencia de MCNFs decrece la perfección de los cristales, posiblemente debido a la presencia de los grupos carboxilo en la superficie de las CNFs.

Con base en los estudios realizados, puede concluirse que la morfología de la macroestructura se ve modificada con la presencia de CNFs y de MCNFs, ya que a partir del análisis de Ozawa se encontró que los  $n$  obtenidos, sugieren confinamiento de una o más dimensiones durante el desarrollo de la cristalinidad del sistema. El mayor efecto sobre la morfología en la macroescala, lo presentan las CNFs en una concentración de 4%. Asimismo, a nivel lamelar, la distribución de espesores lamelares es más estrecha en presencia de CNFs, como se apreció en los difractogramas de SAXS, efecto similar con concentraciones de 2 y 4% de CNFs y de MCNFs. El espacio entre lamelas adyacentes se incrementó ligeramente con la presencia de las CNFs y de las MCNFs (valores de  $L$  en la **Tabla 6.7**), aunque sin representar un cambio significativo. Los planos cristalinos no presentaron modificación de su forma triclinica debido a la presencia de CNFs, como se apreció en los difractogramas de WAXD y, la fracción cristalina prácticamente fue la misma en los tres sistemas analizados. La presencia del grupo carboxílico modificó la perfección de la naturaleza cristalina, presentando mecanismos de fusión-recristalización, de acuerdo al resultado de los estudios de MDSC).

Las conclusiones que pudieron obtenerse en este punto, consideran dos efectos principales en el desempeño de las CNFs comparadas con las MCNFs como agentes de nucleación. El primero de los efectos es el químico, inducido por los grupos carboxílicos enlazados covalentemente en las MCNFs y que se refleja en los resultados analizados en esta sección. El segundo efecto pudiera atribuirse a fenómenos físicos a la posibilidad de aglomerados en mayor cantidad en los sistemas con MCNFs que en los sistemas con CNFs.

En general puede concluirse en esta sección que las CNFs alcanzan una mejor dispersión mejor que las MCNFs, ya que éstas se encuentran más aglomeradas, como se apreció en las micrografías por SEM y TEM. En este punto puede concluirse entonces que la funcionalización de las CNFs con grupos carboxílicos promueve que las fuerzas de atracción entre ellas sean mayores que en las CNFs.

#### **6.2.4. Propiedades**

Las propiedades macroscópicas de un material siempre se encuentran influidas por sus características morfológicas, de ahí surgen la importancia y la necesidad de conocer el efecto de los parámetros de tratamiento, puesto que tecnológicamente es conveniente establecer correlaciones morfología-propiedades para, de esta manera, inducir el desarrollo de propiedades particulares para un nuevo material. En el PET y los nanocompuestos estudiados en este proyecto, se analizó la adición de CNFs y de MCNFs, lo cual promueve la modificación de sus propiedades en diferente medida. Particularmente se analizaron la conductividad eléctrica, el módulo de almacenamiento y la estabilidad térmica. El resultado de dichos análisis se presenta en las secciones siguientes.

##### **6.2.4.1. Conductividad eléctrica**

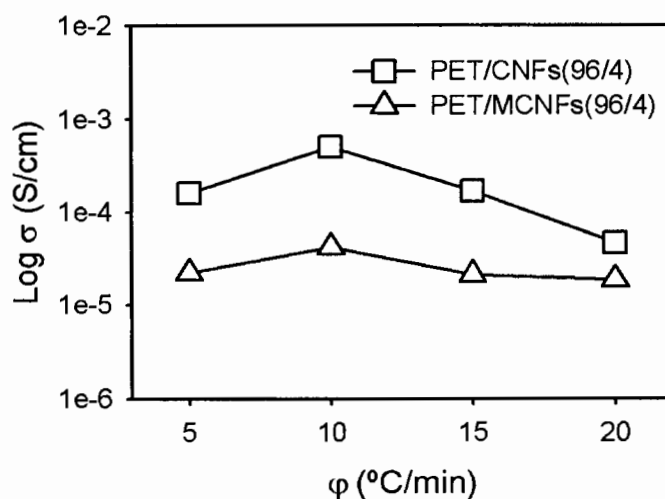
Se ha encontrado que el introducir una fase eléctricamente conductiva en una matriz aislante, como los polímeros, existe la posibilidad de modificar sus propiedades eléctricas, particularmente disminuir su resistencia al flujo de corriente eléctrica e incrementando su conductividad, lo cual es de aplicación práctica. El modificar las propiedades de un polímero mediante un material conductor o semiconductor, permite que éstos puedan sustituir parcial o totalmente productos que tradicionalmente han sido manufacturados con metales, con la ventaja de procesabilidad y costo.

Con el objetivo de estudiar el efecto de la morfología desarrollada en nanocompuestos de PET con CNFs y con MCNFs sobre sus propiedades eléctricas, se realizó la evaluación de resistencia, resistividad y conductividad eléctricas mediante una configuración de cuatro puntos. Las muestras analizadas fueron preparadas con tratamiento no-isotérmico. Las velocidades de enfriamiento utilizadas fueron 5, 10, 15 y 20°C/min. El detalle de los cálculos realizados se presenta en la **Sección experimental 5.3.1**. El resultado se presenta en la **Tabla 6.10** y en la **figura 6.40**.

**Tabla 6.10. Resistencia, Resistencia Volumétrica y Conductividad de PET y nanocompuestos con diferentes velocidades de enfriamiento**

Muestra	Vel. enf. (°C/min)	Resistencia (Ω)	Resistencia Volumétrica (Ω/cm)	Conductividad Volumétrica (σ/cm)
PET	---	n/d	n/d	n/d
PET/CNFs (98/2)	---	n/d	n/d	n/d
PET/CNFs (96/4)	5	1.9 x10 <sup>3</sup>	6.3 x10 <sup>3</sup>	1.6x10 <sup>-4</sup>
	10	0.6 x10 <sup>3</sup>	2.0 x10 <sup>3</sup>	5.1 x10 <sup>-4</sup>
	15	1.8 x10 <sup>3</sup>	5.9 x10 <sup>3</sup>	1.7 x10 <sup>-4</sup>
	20	6.4 x10 <sup>3</sup>	2.2 x10 <sup>4</sup>	4.6 x10 <sup>-4</sup>
PET/MCNFs (98/2)	---	n/d	n/d	n/d
PET/MCNFs (96/4)	5	2.2 x10 <sup>4</sup>	4.6 x10 <sup>4</sup>	2.2 x10 <sup>-5</sup>
	10	1.7 x10 <sup>4</sup>	5.6 x10 <sup>4</sup>	4.2 x10 <sup>-5</sup>
	15	2.1 x10 <sup>4</sup>	6.9 x10 <sup>4</sup>	2.1 x10 <sup>-5</sup>
	20	1.8 x10 <sup>4</sup>	6.1 x10 <sup>4</sup>	1.8 x10 <sup>-5</sup>

En la **Figura 6.40** se presenta la conductividad eléctrica en σ/cm en función de la velocidad de enfriamiento de PET/CNFs (96/4) y de PET/MCNFs (96/4).



**Figura 6.40. Gráfica de Conductividad eléctrica (σ) de nanocompuestos de PET/CNFs (96/4) y PET/MCNFs (96/4), en función de la velocidad de enfriamiento (φ).**

Como se aprecia en la **Figura 6.40**, únicamente los nanocompuestos de PET/CNFs (96/4) y PET/MCNFs (96/4) presentan conductividad eléctrica, la cual se encuentra en función de la

velocidad de enfriamiento. Aunque los valores de conductividad eléctrica de los nanocompuestos son cercanos entre sí, la conductividad obtenida sugiere el efecto de una determinada estructura morfológica, misma que se desarrolla bajo determinadas condiciones de enfriamiento durante el tratamiento no-isotérmico. La conductividad más alta que se observó, de  $5.1 \times 10^{-4} \sigma/\text{cm}$ , la presentó el PET/CNFs (96/4), con enfriamiento a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . También se observó que los nanocompuestos preparados con MCNFs presentaron menor conductividad que los preparados con CNFs.

Los resultados obtenidos a lo largo del estudio indican que una lenta velocidad de enfriamiento favorece el desarrollo de una estructura más cristalina y, que una velocidad de enfriamiento alta favorece una estructura más amorfa. Lo anterior sugiere que las cadenas se depositen sobre las CNFs o las MCNFs de una manera preferencial, ya sea por atracciones o por repulsiones entre las diferentes partes que forman el nanocompuesto, bajo las condiciones de estudio.

Se ha considerado en este aspecto, en la **sección 6.2.3.4**, correspondiente al estudio de DSC, que este comportamiento se deba a efectos de naturaleza química, particularmente a la presencia del grupo carboxílico, o a que se presentan más aglomerados en el nanocompuesto con MCNFs que en el nanocompuesto preparado con CNFs, lo cual impediría que la electricidad fluyera de manera continua entre las MCNFs al tener una menor dispersión y distribución en la matriz polimérica.

En cuanto a la concentración de CNFs o de MCNFs, Al-saleh y col. (2009) han encontrado que una baja concentración de nanopartículas de este tipo, en una matriz polimérica, no permite que se desarrolle una red conductora, debido a que no se alcanza la distancia suficiente para que exista contacto físico entre las nanopartículas.

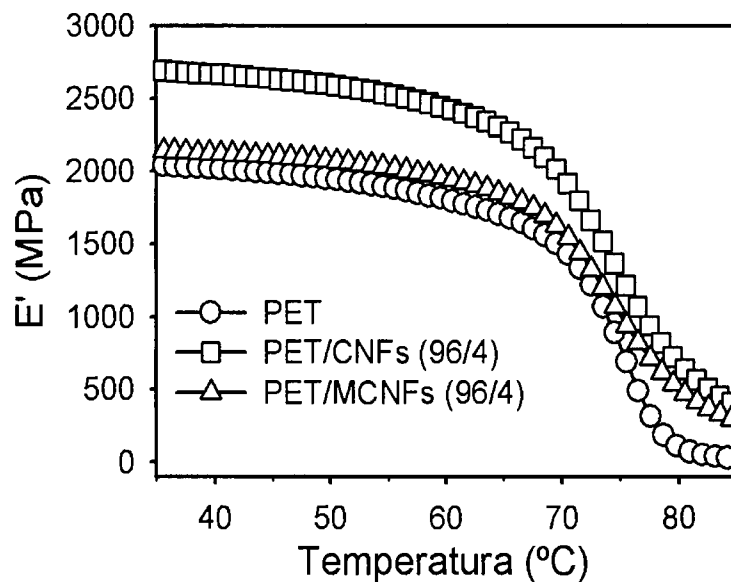
#### **6.2.4.2. Módulo de almacenamiento**

La información del comportamiento viscoelástico de los sistemas estudiados mediante el análisis mecánico-dinámico, durante el cual se mide la respuesta de un material cuando éste es sometido a un ciclo de esfuerzo o de deformación oscilante, con una determinada frecuencia. En un estudio de este tipo, es posible utilizar un programa de calentamiento y, los resultados proporcionan información de la respuesta elástica de un material, o módulo de

almacenamiento ( $E'$ ), módulo de pérdida o viscoso  $y$ , de la relación entre ellos conocida como  $\tan \delta$ .

### Módulo de almacenamiento ( $E'$ )

En la **figura 6.41** se muestra el módulo de almacenamiento o módulo elástico de PET y de los nanocompuestos PET/CNFs (96/4) y PET/MCNFs (96/4) en función de la temperatura.



**Figura 6.41. Gráfica de módulo elástico ( $E'$ ) de muestras de PET de nanocompuestos de PET/CNFs (96/4) y PET/MCNFs (96/4) en función de la temperatura.**

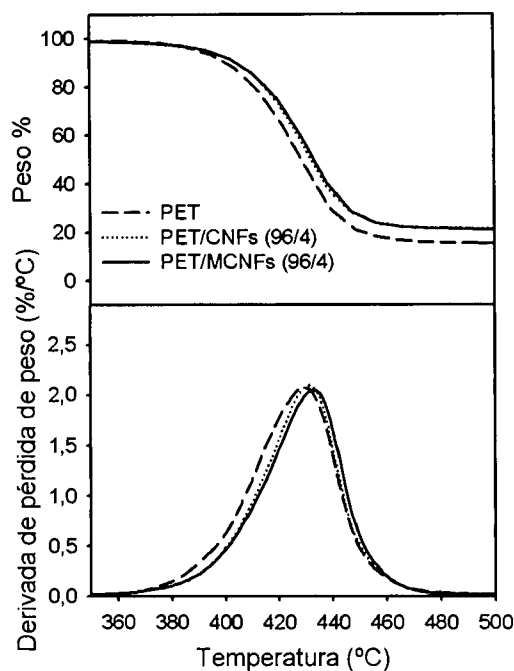
Como se aprecia en la **Figura 6.41**, el PET presenta un módulo de almacenamiento ( $E'$ ) de 2058 MPa a 30  $^{\circ}\text{C}$ . Conforme la temperatura se incrementa,  $E'$  disminuye ligeramente, hasta que alcanza la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), aproximadamente a 70  $^{\circ}\text{C}$ . Con el incremento de la temperatura por encima de la  $T_g$ ,  $E'$  disminuye rápidamente. El  $E'$  para PET/CNFs (96/4) fue de 2704 MPa y en PET/MCNFs (96/4) de 2153 MPa. El incremento en el módulo en PET/CNFs (96/4) puede encontrarse relacionado con la distribución y la dispersión de las CNFs o de las MCNFs en la matriz polimérica, ya que al incorporar MCNFs al sistema, éstas se encuentran distribuidas y dispersas en menor grado que las CNFs, como se encontró por FE-SEM (**Figuras 6.20**), lo que puede dar lugar a la formación de aglomerados y que, potencialmente representan puntos de falla, lo que se traducen en la disminución de las

propiedades mecánicas. El resultado sugiere que las interacciones presentes en los sistemas estudiados son mayores entre PET y CNFs, debido a que éstas se dispersaron mejor en la matriz polimérica que las MCNFs, posiblemente debido a que la presencia de grupos con heteroátomos de naturaleza electronegativa como el oxígeno, lo que promueve que las MCNFs presenten atracción entre ellas y dificulta la dispersión en PET. Lo anterior puede fundamentarse en el resultado observado en los análisis de DSC, en los cuales se encontró que la  $T_{p,c}$  es mayor para los sistemas con CNFs que para MCNFs, efecto que se encuentra estrechamente relacionado con el área superficial que un agente de nucleación ofrece para la deposición ordenada de cadenas poliméricas sobre su superficie. Cruz-Delgado (2009), en su tesis de doctorado, encontró que al incorporar MWCNTs modificados con grupos hidroxilo en PET o con una capa delgada de PEG se promueven interacciones que originan una disminución en las propiedades físicas del nanocompuesto. Este autor propone un mecanismo de autoensamblaje para los nanotubos que no fueron modificados y que, por lo tanto, tienen una estructura con menos defectos, lo cual permite mayores interacciones entre el CNTs y la cadena polimérica.

#### **6.2.4.3. Estabilidad Térmica**

Las diferentes pérdidas de peso que registra un análisis de TGA, se encuentran en función de la estructura química, el tipo de enlace y la energía que mantienen unidos a los átomos que constituyen la estructura molecular, debido a lo cual, el análisis termogravimétrico permite evaluar la estabilidad de un material, como respuesta a las condiciones experimentales de temperatura y atmósfera. En la **Figura 6.42** se presentan los termogramas de TGA obtenidos y las derivadas de pérdida de peso correspondientes a las muestras de PET y nanocompuestos de PET/CNFs (96/4) y PET/MCNFs (96/4) en función del calentamiento.





**Figura 6.42. Gráfica de Pérdida de peso en función del calentamiento, en PET y en nanocompuestos de PET/CNFs (96/4) y PET/MCNFs (96/4).**

En la **Figura 6.42** se presenta la pérdida en peso en función del calentamiento en muestras de PET, PET/CNFs (96/4) y PET/MCNFs (96/4). La estabilidad térmica de los nanocompuestos no se modificó sustantivamente, evidente por las pérdidas de peso de los nanocompuesto que casi se traslapan, con diferencia de 1 ó 2°C con respecto al PET, lo cual es más evidente en las derivadas, que se incluyen en la misma **Figura 6.42**. La pérdida de peso fue menor para los nanocompuestos, sin embargo, esta pérdida se debe al contenido de CNFs o de MCNFs, las cuales presentan estabilidad térmica hasta 600°C bajo las mismas condiciones de análisis (**Figura 6.17**).

A las nanoestructuras de carbono se les ha atribuido la propiedad de modificar la estabilidad térmica de algunos polímeros, según el trabajo de investigación de Chattarjee y Deopura, (2006), en el que encontraron que la estabilidad térmica de nanocompuestos de polipropileno con CNFs se incrementó notablemente. Higgins y Brittain (2005) también encontraron que la estabilidad térmica se incrementó en nanocompuestos de policarbonato con CNFs, sin embargo, en los sistemas estudiados, PET/CNFs y PET/MCNFs, la incorporación de 4% de

CNFs o de MCNFs no modificó la estabilidad térmica de los nanocompuestos, ya que éstos se degradan de manera similar al PET.

Se estudió el efecto que tiene la naturaleza química superficial y la concentración de las CNFs y de las MCNFs sobre las propiedades de nanocompuestos preparados mediante mezclado en fundido y de PET, como polímero de referencia.

Los nanocompuestos con concentración del 2% no presentaron conductividad bajo las condiciones del estudio realizado. Este efecto se puede atribuir a que la baja concentración de CNFs no permite la formación de caminos continuos para que se presente conductividad eléctrica, mientras que los nanocompuestos con concentración de 4% sí son conductivos. Esta propiedad fue mayor en el nanocompuesto preparado con CNFs. Los nanocompuestos preparados con MCNFs presentaron menor conductividad. Este comportamiento puede atribuirse a una mayor atracción entre las MCNFs, lo que provoca que la dispersión sea menor en relación a las CNFs, como es posible observar en las micrografías de FE-SEM (**Figura 6.20**). La conductividad eléctrica menor en un orden de magnitud en relación al PET/CNFs (96/4), de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$ , sugiere que el grupo carboxílico disminuye las interacciones entre su superficie y las cadenas poliméricas.

Con base en los resultados anteriores se analizaron las propiedades mecánico-dinámicas y la estabilidad térmica de PET/CNFs (96/4) y PET/MCNFs (96/4). El análisis mecánico-dinámico mostró que las CNFs incrementan en un 31% el módulo de almacenamiento ( $E'$ ). Por otro lado, el módulo del nanocompuesto con MCNFs exhibe incremento en  $E'$  del 4.6% en relación al PET/CNFs, lo cual también puede explicarse en base a la presencia de aglomerados de MCNFs que disminuyen la resistencia del nanocompuesto debido a que éstos representan puntos de falla.

El análisis mecánico-dinámico mostró que las CNFs incrementan en un 31% el módulo de almacenamiento ( $E'$ ), mientras que con MCNFs el incremento fue de 4.6%, lo cual puede interpretarse de manera física como el incremento en la rigidez del nanocompuesto en presencia de CNFs. Lo anterior pudiera explicarse de dos maneras, la primera, que debido a que las CNFs presentan mayor interacción con las cadenas poliméricas, éstas se dispersan

mejor en la matriz polimérica y, los cristales que se desarrollan sobre su superficie presentan una estructura cristalina más perfecta que aquellas que se desarrollan sobre la superficie de las MCNFs, como se confirmó mediante el análisis que se llevó a cabo mediante MDSC (**Figura 6.39**). La segunda, pudiera explicarse mediante los estudios de microscopía llevados a cabo (**Figuras 6.20**), en donde se observó la presencia de aglomerados en las sistemas nanocompuestos con MCNFs, debido a lo cual se considera que éstos representan puntos de falla, mismos que promueven un menor  $E'$  en los sistemas PET/MCNFs (96/4). En los sistemas MCNFs, la conductividad eléctrica fue menor.

Lozano y Barrera (2001) encontraron que en sistemas nanocompuestos de iPP/CNFs la rigidez del sistema se incrementa, debido a cambios en la morfología cristalina de los nanocompuestos.

La estabilidad térmica del PET no se modificó con la presencia del grupo carboxílico y únicamente se encontró efecto en el porcentaje de peso que se pierde. Sin embargo, éste comportamiento es atribuido a la estabilidad térmica de las CNFs, la cual es superior a los 600°C en atmósfera inerte los y que se encuentran presentes a la temperatura a la cual se descompone el PET.

Los resultados del estudio de los sistemas de PET con CNFs crudas y con CNFs modificadas sugieren que en el sistema de PET con CNFs crudas ocurre un proceso de autoensamblaje, en el que los anillos aromáticos del PET interactúan con los hexágonos de las CNFs. Gou y col. (2007) reportan los resultados la simulación de las interacciones con dinámica molecular entre nanofibras de carbón funcionalizadas y resinas poliméricas con anillos aromáticos en su estructura y, encontraron que la funcionalización de las CNFs disminuyó las interacciones polímero-CNF, ya que al formarse estos grupos se rompen enlaces  $\pi$  que forman las CNFs. A este respecto, Cruz-Delgado (2009) encontró mediante simulaciones computacionales que los MWCNts sin modificar pueden establecer una atracción de tipo electrostática con el anillo aromático del PET, responsables del mecanismo de autoensamblaje, lo cual se refleja en un incremento en la temperatura de cristalización.

## **6.2. Nanocompuestos. Parte II. Efecto de la sección alifática**

En esta sección se estudia el efecto de la longitud de la sección alifática en los poliésteres lineales-aromáticos, como el PET y el PBT. Se analizará el efecto de cuatro grupos metilénicos en la sección alifática de la unidad de repetición del PBT, comparado con dos grupos que posee la unidad de repetición del PET, sobre las interacciones, la morfología, la dispersión y las propiedades en nanocompuestos con CNFs y con MCNFs.

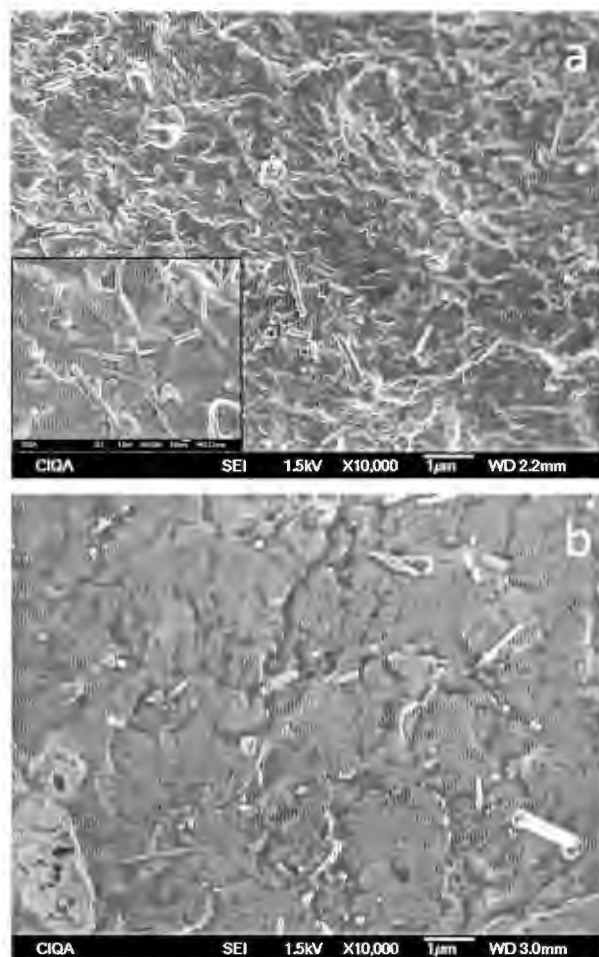
Se realizaron estudios isotérmicos y no-isotérmicos en PBT y sus nanocompuestos y, los resultados se presentan en las siguientes secciones. Al estudiar el PET y nanocompuestos bajo las condiciones de experimentación utilizadas, se encontró que los efectos se definen más con una concentración de 4% de CNFs, debido a lo cual se ha considerado esta concentración como punto de partida experimental en esta sección.

### **6.3.1. Dispersión**

La dispersión de las partículas se ha caracterizado mediante microscopía electrónica, estudios que proporcionan evidencia de que las nanopartículas se han distribuido en la matriz polimérica. Esta herramienta ha sido de utilidad para la caracterización de nanocompuestos con diferentes nanomateriales de refuerzo, como nanoarcillas o nanopartículas metálicas. En el caso de los nanomateriales de relleno ha servido para proporcionar información acerca de la macroestructura, por ejemplo Raudry-López (2008) reporta haber encontrado la formación de una estructura tipo shish-kebab en un nanocompuesto de polipropileno con nanotubos de carbono.

#### **6.3.1.1. Dispersión mediante FE SEM**

Con el objetivo de estudiar la dispersión de las CNFs en nanocompuestos con PBT y con PET, se analizaron, mediante FE SEM, muestras preparadas con enfriamiento controlado a 10°C/min y que fueron fracturadas criogénicamente. La superficie de las mismas fue recubierta con AuPd. La imagen en la **Figura 6.43** corresponde a micrografías de nanocompuestos de PBT/CNFs (96/4) y PBT/MCNFs (96/4).



**Figura 6.43. Micrografías de a) PBT/CNFs (96/4) y b) PBT/MCNFs (96/4)**

Las nanopartículas en ambos nanocompuestos se presentan uniformemente distribuidas en la matriz polimérica. Bajo las condiciones de preparación de los nanocompuestos, las CNFs no presentan una orientación hacia alguna dirección en particular. Este arreglo aleatorio favorecía que las CNFs y las MCNFs tengan la posibilidad de formar redes interconectadas. Las micrografías anteriores muestran que las CNFs se distribuyen de manera uniforme al preparar el nanocompuesto en fundido, lo cual implica que bajo las condiciones de preparación utilizadas, las CNFs tienen la capacidad de interactuar con la matriz de PBT y vencer las fuerzas que las mantienen unidas. En el caso de las MCNFs, éstas se presentaron menos distribuidas, con regiones con mayores concentraciones, lo que indica que las MCNFs se mantienen unidas por fuerzas de atracción más difíciles de superar, posiblemente debido a la

presencia de grupos polares después del tratamiento químico, comportamiento que se refleja en aglomeraciones localizadas en los nanocompuestos, de la misma manera que en PET.

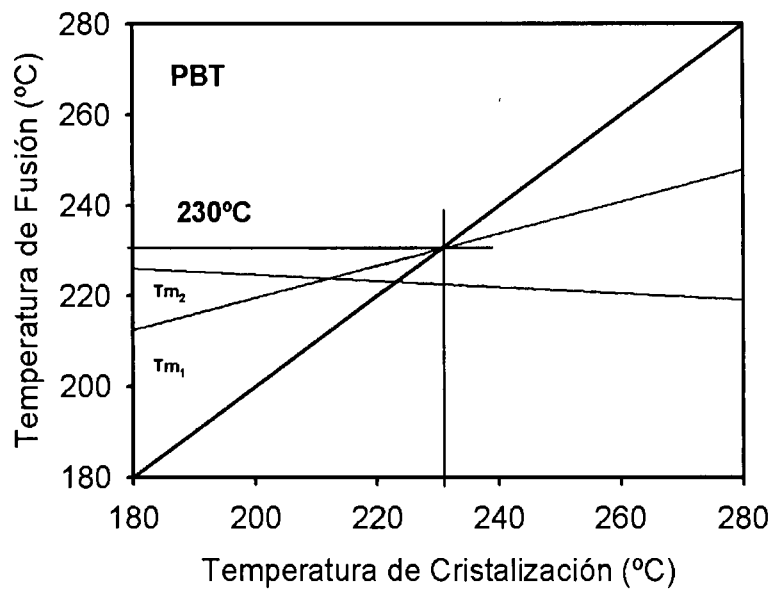
En PBT se encontró que las CNFs se dispersaron mejor que las nanofibras modificadas, mismo efecto que se observó en PET, debido a las interacciones entre las CNFs, menores que entre las MCNFs.

### **6.3.2. Interacciones.**

Las propiedades de un material polimérico semicristalino nanocompuesto se desarrollarán en base a diferentes factores, como la naturaleza del material de refuerzo y las interacciones con la matriz polimérica. En el caso del PBT, siendo un poliéster de naturaleza similar al PET, es de esperar que las cadenas poliméricas presenten interacciones con las CNFs y con las MCNFs, tal como se encontró para PET en la **Sección 6.2**. El punto de partida en este apartado fue la determinación de la temperatura de fusión de equilibrio ( $T_m^0$ ) de PBT y de los nanocompuestos a partir de estudios de cristalización isotérmica con el fin de establecer un valor de referencia y asegurar que la historia térmica presente fuera eliminada.

#### **6.3.2.1. Cristalización isotérmica**

Se realizaron experimentos isotérmicos y en la **Figura 6.44** se presenta la gráfica a partir de la cual se calculó la temperatura de fusión de equilibrio para PBT, con el mismo método utilizado para la determinación de ( $T_m^0$ ) en PET. Las gráficas a partir de las cuales se determinó la ( $T_m^0$ ) para los nanocompuestos de PBT/CNFs (96/4) y PBT/MCNFs (96/4) y el resultado se presenta en la **Tabla 6.11**, con el resumen con las determinaciones realizadas.



**Figura 6.44.** Gráfica de determinación de  $(T_m^0)$  de PBT cristalizado isotérmicamente a diferentes temperaturas de cristalización durante 30 min.

**Tabla 6.11.** Valores de  $(T_m^0)$  para PBT, PET y nanocompuestos

Composición	$(T_m^0)$ (°C)
PBT	230.0
PBT/CNFs (96/4)	228.0
PBT/MCNFs (96/4)	229.5
PET	265.0
PET/ CNFs (96/4)	259.5
PET/MCNFs (96/4)	260.0

La temperatura de fusión de equilibrio que se encontró para el PBT es de 230°C. El efecto de la introducción de nanofibras (CNFs) y de nanofibras modificadas en los sistemas de PBT muestra el mismo efecto que se observó en la  $(T_m^0)$  de PET y nanocompuestos (**Figura 6.23**), en el cual se encontró que la  $(T_m^0)$  del nanocompuesto disminuyó en relación a la del polímero, lo que se atribuye a la nucleación heterogénea y que induce la confinación de las cadenas poliméricas e impide la formación de cristales con mayor perfección que las que se forman en PBT. Para PBT, la  $(T_m^0)$  ha sido reportada por Kim y Robertson (1998) con un valor de

236°C, aunque Flores y col. (2001) reportan un valor de 245°C y Dansgseeyun y col. (2004) encontraron un valor de 235.4°C y de 262.3°C. La ( $T_m^0$ ) que reporta el Advanced Thermal Analysis Sistem (ATHAS) para PBT es de 245.2°C (Wunderlich, 2005). Tomando como base los diferentes valores reportados, se usó una temperatura de 250°C para los estudios realizados utilizando DSC.

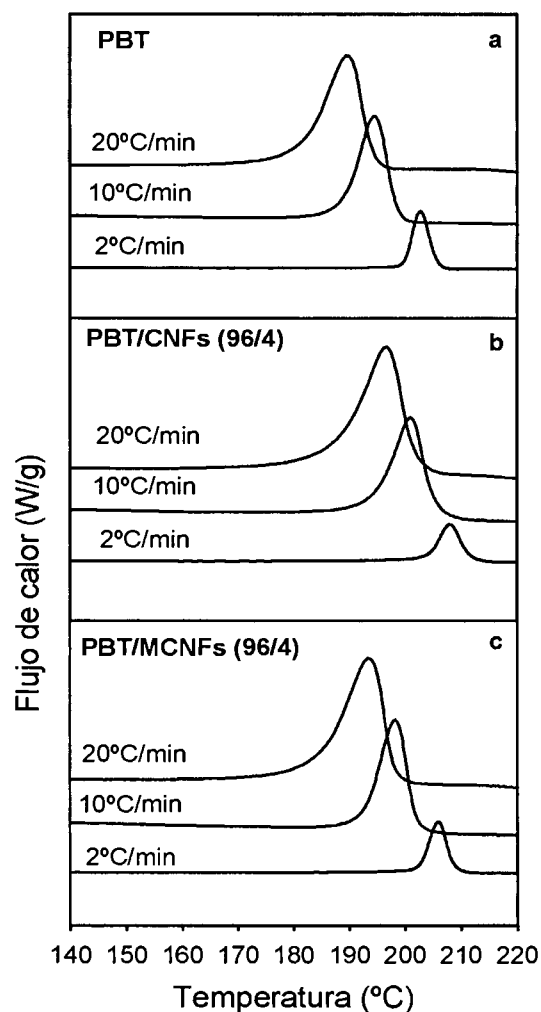
Los resultados al evaluar la ( $T_m^0$ ) de PET, PBT y nanocompuestos, revelaron que el mayor efecto se presentó al introducir en los sistemas nanocompuestos CNFs y, que el abatimiento de la ( $T_m^0$ ) fue de 5.5°C para PET y de 2°C para PBT. Puede concluirse que las mayores interacciones se presentan entre las CNFs y los dos poliésteres, PET y PBT.

#### 6.3.2.2. Cristalización no-isotérmica

Con el fin de llevar a cabo la cristalización no-isotérmica de los nanocompuestos y de los polímeros, las muestras se calentaron para su fusión hasta 250°C, para posteriormente ser enfriadas a 2, 10 y 20°C/min. En la **Figura 6.45** se presentan los resultados correspondientes al análisis con DSC del PBT y nanocompuestos, las cuales sirven para comparar el efecto de la naturaleza superficial de las CNFs (crudas o modificadas) y el efecto de las velocidades de enfriamiento sobre las temperaturas de cristalización y de fusión.

El efecto de la velocidad de enfriamiento se presentan en la **6.45** para (a) PBT y (b y c) PBT/CNFs (96/4) y PBT/MCNFs (96/4). En los tres casos, los termogramas presentan exotermas de cristalización que se amplían cuando la velocidad de enfriamiento es mayor y, la temperatura máxima de cristalización y la temperatura de inducción a la cristalización se desplazan hacia valores más bajos. Este comportamiento se atribuye a que, cuando la velocidad de enfriamiento es alta, disminuye la oportunidad de que las cadenas poliméricas se ordenen para formar estructuras cristalinas.





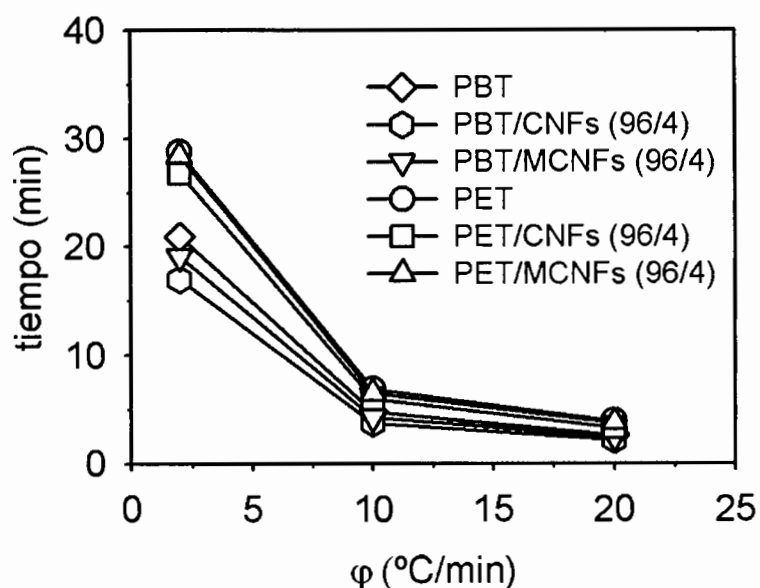
**Figura 6.45.** Termograma de enfriamiento típico en DSC en nanocompuestos de a) PBT b) PBT/CNFs y c) PBT/MCNFs.

A partir del comportamiento observado es posible afirmar que las CNFs presentan actividad como agentes de nucleación, ya que la temperatura de cristalización máxima se desplaza hacia temperaturas más altas (**Figura 6.45 b y c**), con respecto al polímero sin CNFs (**Figura 6.45 a**). Este comportamiento también ha sido reportado por Al-Mulla y col. (2008), quienes analizan la cristalización isotérmica de nanocompuestos de PBT con nanoarcillas y con CNFs al 1, 2 y 5%.

El cambio en las condiciones de enfriamiento induce efecto sobre el tiempo en el cual inicia la cristalización en los sistemas estudiados, este comportamiento fue analizado y se presenta en la siguiente sección.

### Tiempo de inducción a la cristalización

El tiempo de inducción a la cristalización en PBT y nanocompuestos con nanofibras crudas y modificadas se presenta en la **Figura 6.46**. En esta figura se incluye el tiempo de inducción a la cristalización del PET y del PET/CNFs (96/4) en función de la velocidad de enfriamiento.



**Figura 6.46.** Gráfica de tiempo de inducción a la cristalización de PBT/CNFs (96/4) y MCNFs (96/4) y PET/CNFs (96/4).

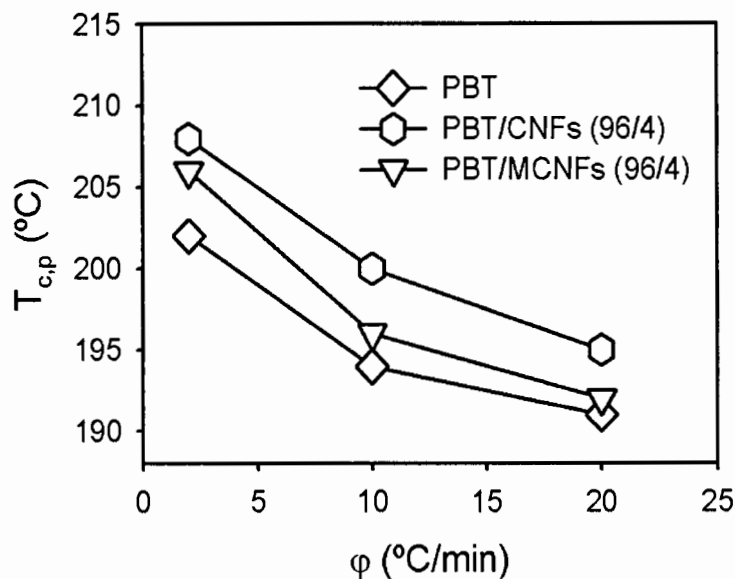
El tiempo de inducción a la cristalización se obtuvo calculando el tiempo transcurrido desde que se inició el enfriamiento desde 250°C para PBT y desde 280°C para PET. En estos experimentos no-isotérmicos se manifiesta una vez más la alta velocidad de cristalización en el PBT, evidente por tiempos menores que en PET para que inicie el proceso de cristalización. Sin embargo, tanto para PBT como para PET, la cinética de cristalización se favoreció más con la presencia de las nanofibras sin modificar, ya que en ambos nanocompuestos, la mayor disminución se presentó en PBT/CNFs (96/4) y en PET/CNFs (96/4).

Hasta este punto es posible concluir que además del efecto de la velocidad de enfriamiento sobre el tiempo de inducción a la cristalización, la presencia de nanofibras promueve mayores interacciones con las cadenas de PBT y de PET en relación a las MCNFs.

### Temperatura pico de cristalización ( $T_{p,c}$ )

Con el fin de llevar a cabo el estudio del efecto de CNFs y de las MCNFs sobre la temperatura de cristalización, se estudió el desplazamiento de la  $T_{c,p}$  en los nanocompuestos.

En la **Figura 6.47** se presenta la temperatura pico de cristalización ( $T_{p,c}$ ) de PBT y de nanocompuestos con 4% de CNFs y de MCNFs. Puede observarse que a mayor velocidad de enfriamiento, las exotermas de cristalización se amplían, en PBT y en los nanocompuestos. El efecto anterior se observó en PBT y en PET al introducir las CNFs, el desplazamiento de la  $T_{c,p}$  de cristalización hacia temperaturas más altas con respecto a la temperatura del polímero fue mayor. Sin embargo, el cambio se encontró en función de dos factores, la longitud de la sección alifática y de la naturaleza química de la superficie de la nanofibra.



**Figura 6.47. Gráfica de temperatura pico de cristalización ( $T_{c,p}$ ) para PBT, PBT/CNFs (96/4), PBT/MCNFs (96/4) enfriados a 2, 10 y 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .**

Una velocidad de enfriamiento lenta, en todos los casos, promueve el desplazamiento de la  $T_{c,p}$  de cristalización a temperaturas mayores, permitiendo observar el efecto de la naturaleza química de la superficie de las CNFs sobre la  $T_{c,p}$  de los nanocompuestos con una mayor resolución. Con estas condiciones, se encontró que la  $T_{c,p}$  del PET/MCNFs (96/4) es intermedia entre el PBT y el PBT/CNFs (96/4), siendo éste último el que alcanzó el máximo desplazamiento de la  $T_{c,p}$ . Lo anterior sugiere que la presencia del grupo carboxilo retarda de

alguna manera la deposición ordenada de las cadenas sobre las MCNFs. Este efecto también pudiera atribuirse a que las MCNFs se encuentran menos dispersas que las CNFs, debido que la polaridad de los grupos carboxílicos permite que la fuerza de atracción entre ellas sea superior a la fuerza dispersivas del método de preparación, lo cual implica que ofrezcan una menor área superficial para el depósito ordenado de las cadenas poliméricas sobre su superficie, reflejándose en una menor  $T_{c,p}$ . Este efecto fue también encontrado por Cruz-Delgado y col., (2009) en nanocompuestos de PET con MWCNTs. Un aspecto también de importancia a considerar es el hecho de que, en combinación con el resultado anterior, se ha considerado que, debido a los aglomerados que se han observado mediante microscopía en los nanocompuestos con MCNFs (**Figuras 6.21 y 6.21**), la fase nanométrica presente una menor área superficial, lo que pudiera contribuir también a que, en los nanocompuestos con MCNFs se presente una menor  $T_{c,p}$  en comparación con los nanocompuestos con CNFs, pero aún por encima de la  $T_{c,p}$  del PET.

La  $T_{c,p}$  en PBT y en PET presentaron diferente comportamiento, en función del poliéster y de la naturaleza química de la CNFs. En la **Tabla 6.12** se presenta un resumen con la diferencia en la  $T_{c,p}$  de PBT/CNFs (96/4), PBT/MCNFs (96/4), PET/CNFs (96/4) y PET/MCNFs (96/4) en relación al PBT y al PET, cuyas  $T_{c,p}$  fueron de 194.5°C y de 199.5°C respectivamente. Los resultados corresponden a experimentos realizados con velocidad de calentamiento de 10°C/min. Fueron calculadas sustrayendo a la  $T_{c,p}$  del nanocompuesto, la  $T_{c,p}$  del PET o del PBT.

**Tabla 6.12. Comparación en el desplazamiento en la  $T_{c,p}$  en nanocompuestos de CNFs con PBT y con PET con  $\phi=10^\circ\text{C}/\text{min}$ .**

<b>Nanocompuesto</b>	<b><math>T_{c,p}</math> (°C)</b>	<b>Desplazamiento (°C)</b>
<b>PBT</b>	194.5	0.0
PBT/CNFs (96/4)	200.5	6.0
PBT/MCNFs (96/4)	198.0	3.5
<b>PET</b>	199.5	0.0
PET/CNFs (96/4)	213.0	13.5
PET/MCNFs (96/4)	209.1	9.6

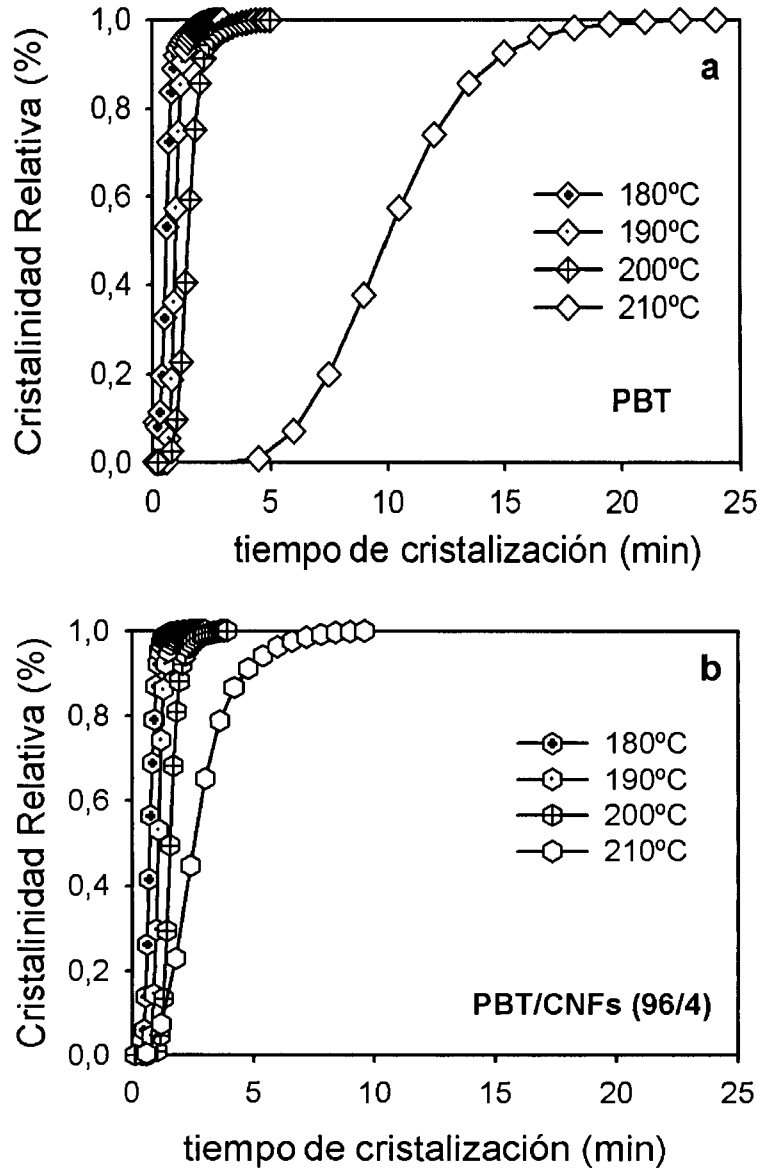
De acuerdo con los resultados obtenidos, se encontró que la  $T_{c,p}$  máxima se presentó en PET/CNFs (96/4), con una diferencia respecto a PET de 13.5°C, mientras que en PBT/CNFs (96/4), esta diferencia fue de 6°C. Este comportamiento hace evidente la actividad de las CNFs como agentes de nucleación en ambos poliésteres.

Con base en la estructura química del PBT y del PET, con electrones  $\pi$  deslocalizados en la sección aromática y, por otra parte, las CNFs con electrones libres en los hexágonos de su estructura, es de esperar que ambos segmentos puedan interactuar electrostáticamente, más que con la sección alifática de ambos poliésteres. Dentro de los sistemas estudiados, el PET presenta mayor efecto sobre su  $T_{c,p}$  que el PBT, en presencia de CNFs.

### **Tiempo medio de cristalización ( $t_{1/2}$ )**

El tiempo medio de cristalización ( $t_{1/2}$ ) en PBT y nanocompuestos se llevó a cabo en muestras cristalizadas a 180, 190, 200 y 210°C y, el resultado de las determinaciones se presenta en la **Figura 6.48 a y b**. En estas figuras, el  $t_{1/2}$  de cristalización se encuentra en función de la temperatura y, representa el comportamiento del desarrollo de la cristalinidad, de manera estandarizada para cada una de las temperaturas de cristalización. Este tiempo, como ya se refirió en la sección correspondiente a PET, es el tiempo que durante el cual el proceso de cristalización inicia y concluye, bajo las condiciones proporcionadas a los materiales durante el estudio.

Todas las isotermas exhiben curvas sigmoidales y se encuentran en función del tiempo y de la temperatura. Las muestras de PBT se analizaron el intervalo de 180 a 210°C. El tiempo medio de cristalización de las muestras de PBT sin CNFs es menor a bajas temperaturas. A mayor temperatura el tiempo medio de cristalización se incrementa en forma notoria, pasando de 0,58 a 9,92 min a 180 y a 210°C respectivamente, mientras que en PET el intervalo de temperaturas que se analizó está comprendido entre 190 y 220°C. La selección de los límites de temperatura dentro de los cuales se llevó a cabo el estudio, se debe a que la cristalización en los materiales se presenta dentro de este intervalo.



**Figura 6.48. Isothermas de tiempo medio de cristalización ( $t_{1/2}$ ) en PBT y en PBT/CNFs (96/4) cristalizados a diferentes temperaturas isotérmicamente.**

En la **Tabla 6.13** se resume cuantitativamente el  $t_{1/2}$  de cada uno de los sistemas. Se han incluido en esta tabla los datos que corresponde al PET y a los nanocompuestos de manera comparativa.

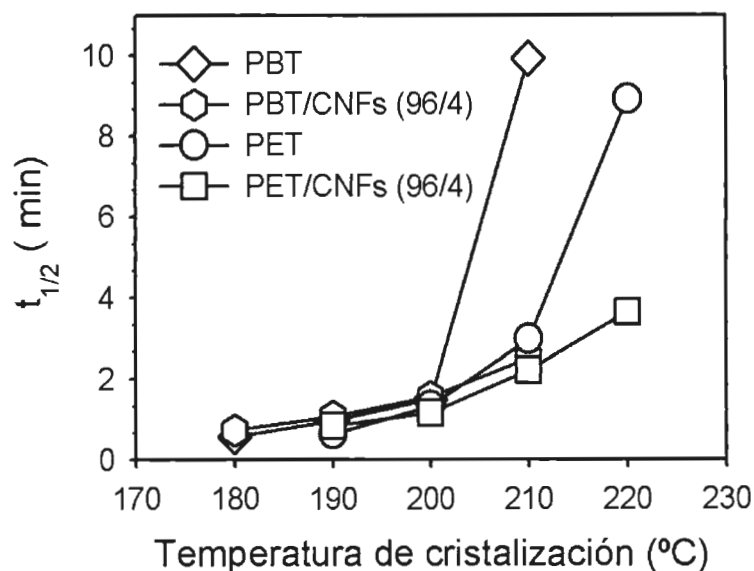
**Tabla 6.13. Tiempo medio ( $t_{1/2}$ ) de cristalización de PET, PET/CNF (96/4), PBT y PBT/CNF (96/4).**

Temperatura (°C)	$t_{1/2}$ (min)			
	PET	PET/CNFs 96/4	PBT	PBT/CNFs 96/4
180	---	---	0.58	0.73
190	0.64	0.85	0.96	1.08
200	1.33	1.15	1.49	1.55
210	2.98	2.22	9.92	2.54
220	8.92	3.65	---	---

El PBT presenta el tiempo medio de cristalización mayor, de 9.29 min a 210°C. En cambio el PET, bajo las mismas condiciones de temperatura, presenta un  $t_{1/2}$  de 2.22 min. Los resultados indican que la adición de CNFs crudas, en concentración del 4%, promueve la disminución del tiempo medio de cristalización en PET y en PBT a altas temperaturas, al pasar de un tiempo de 8.92 a 3.62 min en PET y de 9.92 a 2.54 min en PBT, experimentaron una disminución de 7.38 min a 210°C (**Figura 6.48 b**).

Las mayores interacciones se presentaron a altas temperaturas de cristalización ( $T_c$ ). A altas temperaturas, la difusión de las cadenas poliméricas en el fundido es alta y, el proceso de cristalización se encuentra controlado por la aparición de núcleos cristalinos. La disminución del tiempo de cristalización en los sistemas, en los cuales se encuentran presentes CNFs o MCNFs, se justifica debido a que la presencia de las CNFs en el fundido introduce orden al interactuar con las cadenas poliméricas, permitiendo que el proceso de cristalización se lleve a cabo a alta temperatura y en un tiempo menor, en relación al polímero. Puede concluirse también en esta sección, que la fuerza impulsora de cristalización está influida por el sobreenfriamiento.

En la **Figura 6.49** se presenta el  $t_{1/2}$  de cristalización de PBT, PET y nanocompuestos con CNFs (96/4) en función de la temperatura.



**Figura 6.49. Gráfica de tiempo medio ( $t_{1/2}$ ) de cristalización en función de la  $T_c$  de PBT, PET y nanocompuestos con CNFs (96/4).**

La diferencia en el  $t_{1/2}$  entre PBT y PET puede atribuirse a la diferencia en la longitud de la sección alifática, misma que le permite cristalizar en un tiempo menor al requerido por el PET (Chuah, 2001; Gilbert y Hybart, 1972). Es importante resaltar que la temperatura de cristalización es un factor por el cual los valores de tiempo no son comparables entre el PET y el PBT, puesto que el proceso de cristalización inicia a diferentes temperaturas y, debido a lo cual en este estudio sirven únicamente como referencia para el análisis del polímero y el nanocompuesto de la misma naturaleza.

Se puede considerar entonces que el PBT presentó una mayor reducción en su  $t_{1/2}$  de cristalización en presencia de CNFs, sin embargo este efecto se encuentra influido también por la longitud de su sección alifática, debido a su alta velocidad de cristalización.

Con base en los resultados que se presentaron en esta sección, pudiera concluirse que de los cuatro sistemas nanocompuestos analizados, las mayores interacciones se encuentran presentes entre las CNFs y con PET o con PBT, siendo mayores estas interacciones con PET.



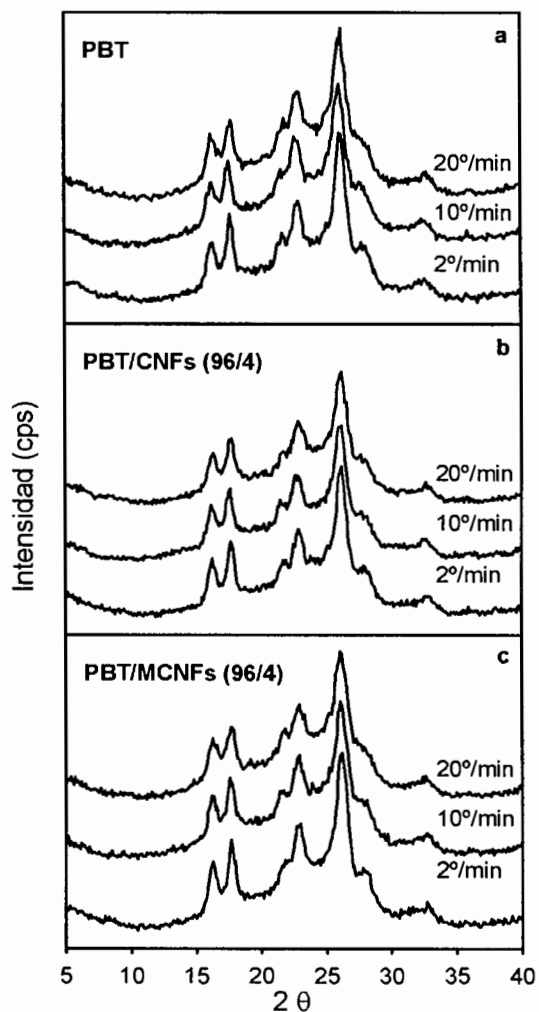
### 6.3.3. Morfología

El efecto de la longitud de la sección alifática en los nanocompuestos de PET y de PBT puede inducir modificaciones en los planos cristalinos. En PET se encontró, mediante WAXD (**Sección 6.2.3.3**) que la presencia de CNFs o de MCNFs no indujo cambios en sus planos característicos y que únicamente se presentó una ligera modificación en la intensidad del plano  $\underline{111}$  localizado en  $21.8^\circ$ , efecto relacionado con la velocidad de enfriamiento y con la presencia del grupo carboxílico y que se reflejó también durante su fusión. En esta sección se presenta la parte correspondiente al análisis mediante difracción de rayos X (WAXD) en PBT.

#### 6.3.3.1. Planos cristalinos y cristalinidad

Se analizaron PBT y nanocompuestos mediante WAXD, con el fin de estudiar el efecto de la presencia de CNFs o de MCNFs. En la **Figura 6.50** se presentan los difractogramas de PBT en **a**, PBT/CNFs (96/4) en **b** y PBT/CNFs (96/4) en **c**, resultados que se obtuvieron a partir de muestras preparadas con diferentes velocidades de enfriamiento.

Las señales que se definen en el difractograma corresponden a la fase  $\alpha$  en PBT. Se encontró que la señal correspondiente al plano  $\underline{111}$  y que en PBT se localiza en  $20.51^\circ$  presentó ligeras variaciones en su intensidad y, que bajo determinadas condiciones se ensancha. El plano 101 ubicado en  $29.42^\circ$  también presenta cambios en intensidad. Este comportamiento pudiera estar relacionado con la perfección de la estructura cristalina del PBT, misma que presenta diferente estabilidad durante el calentamiento si se encuentran CNFs o MCNFs en el sistema, como lo reportan Esparza-Juarez y col. (2009) en PET. A este respecto, Kasai y Kakudo (2005) atribuyen el ensanchamiento de una señal en WAXD al producto de dos factores principalmente; el cambio en el tamaño del cristal y a la distorsión de éste, efecto que puede corresponder a cristales con menores dimensiones y/o defectos en su morfología.



**Figura 6.50. Difractogramas de WAXD de a) PBT b) PET/CNFs (96/4) y c) PET/MCNFs (96/4) con intensidad en función de  $2\theta$ .**

En la **Tabla 6.14** se presenta la fracción cristalina en muestras con velocidad de enfriamiento de 10°C/min. en PBT, PET y nanocompuestos de ambos con CNFs y con MCNFs y enfriamiento de 10°C/min. La cristalinidad se calculó tomando como base el método desarrollado por Murthy y Minor (1990), que se basa en una simulación matemática de un patrón de rayos X de polímeros semicristalinos.

**Tabla 6.14. Fracción Cristalina ( $X_c$ ) de muestras de PET, PET/CNFs (96/4) y PET/MCNFs (96/4) en muestras enfriadas a 10°C/min.**

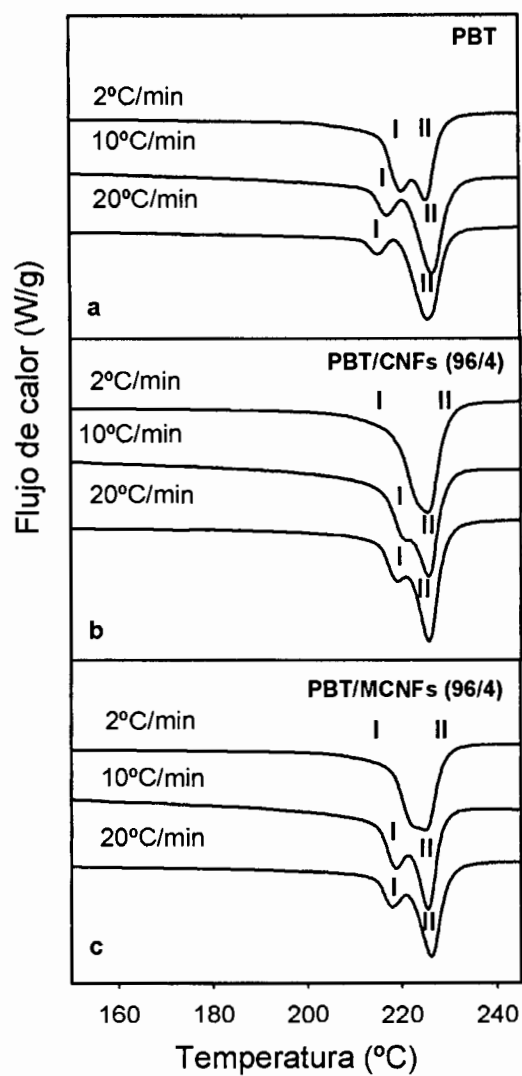
Composición	$X_c$ (%)
PBT	41.7
PBT/CNFs (96/4)	43.0
PBT/MCNFs (96/4)	42.4
PET	32.2
PET/CNFs (96/4)	32.0
PET/MCNFs (96/4)	31.6

La cristalinidad es mayor en PBT/CNFs (96/4) que en PBT y en PBT/MCNFs (96/4), bajo las mismas condiciones de enfriamiento de 10°C/min. Lo anterior sugiere que el grupo carboxílico modifica la naturaleza de los cristales, con un efecto mínimo sobre la cristalinidad total, ya que para fines prácticos, los tres sistemas exhiben fracciones cristalinas muy aproximadas. Puede concluirse entonces que la presencia de CNFs o de MCNFs en los sistemas nanocompuestos de PBT y de PET, la velocidad de enfriamiento modifica la naturaleza de los cristales desarrollados y, en el caso del PBT, prácticamente sin afectar la fracción cristalina. En el caso del PET (**Tabla 6.8**), la cristalinidad es ligeramente mayor en PET que en PET/CNFs (96/4) que en PET/MCNFs (96/4), a la misma velocidad de enfriamiento de 10°C/min.

En ambos poliésteres y nanocompuestos, los tres sistemas exhiben fracciones cristalinas muy aproximadas y, puede afirmarse que el grupo carboxílico modifica en grado mínimo la perfección de los cristales y la fracción cristalina.

### 6.3.3.2. Fusión

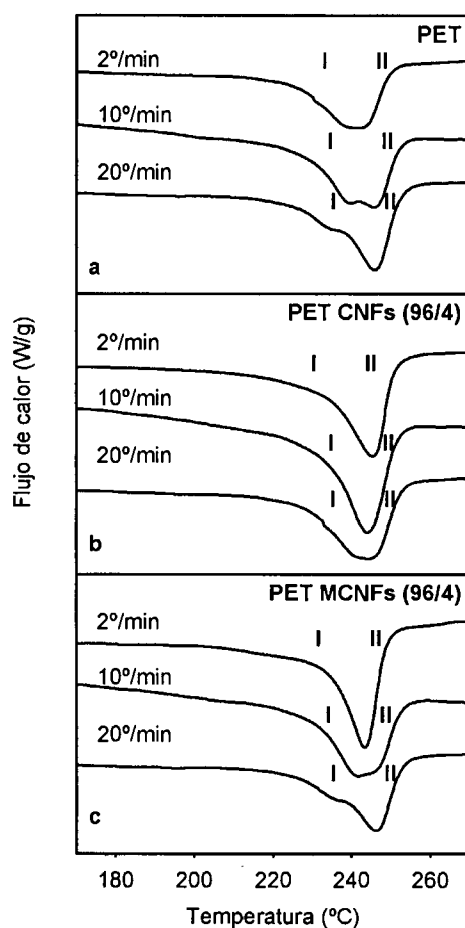
Las trazas de DSC que se obtuvieron durante la fusión de muestras cristalizadas de PBT, PBT/CNFs y PBT/MCNFs, preparadas con diferentes velocidades de enfriamiento, se presentan en la **Figura 6.51**.



**Figura 6.51. Termogramas de fusión de DSC para PBT, PBT/CNFs (96/4) y PBT/MCNFs (96/4) en muestras cristalizadas con diferentes velocidades de enfriamiento.**

En la **Figura 6.51** se presentan los termogramas de PBT y nanocompuestos, preparados con velocidades de enfriamiento de 2, 10 y 20°C y, posteriormente calentados hasta 250°C, con velocidad 10°C/min. Con velocidad de enfriamiento baja, de 2°C/min, el PBT presentó una doble endoterma (I y II) al fundir (**Figura 6.51 a**). Cuando la velocidad de enfriamiento se incrementa a 10 y a 20°C/min, la endoterma II predomina a expensas de la endoterma I. En la **Figura 6.51 b** y **Figura 6.51 c**, el PBT/CNFs (96/4) y PBT/MCNFs (96/4) respectivamente, presentaron una endotérma única de alta temperatura (II), cuando fueron enfriados con una

velocidad de 2°C/min. Ambos nanocompuestos, al ser enfriados con velocidades de 10°C/min presentaron una endoterma II que creció a expensas de la endoterma I. El comportamiento en la fusión fue el mismo que presentaron los nanocompuestos preparados con enfriamiento de 20°C/min. Sin embargo, aunque el comportamiento es muy similar en ambos nanocompuestos, el PBT/CNFs (96/4) presentó las endotermas I y II con tendencia a convolucionar en una única, efecto más evidente a 10°C/min, lo cual sugiere que las CNFs promueven el desarrollo de dos poblaciones con características cristalinas más homogéneas en relación al PBT/MCNFs (96/4). En la **Figura 6.52** se presenta la fusión del PET en función de la temperatura de enfriamiento. En los termogramas se indica la velocidad de enfriamiento de las muestras. Todas las muestras fueron calentadas con velocidad de 10°C/min.



**Figura 6.52.** Termogramas de fusión de DSC para PET, PET/CNFs (96/4) y PET/MCNFs (96/4) en muestras cristalizadas con diferentes velocidades de enfriamiento.

La presencia de CNFs en PET induce el desarrollo de estructuras cristalinas que experimentan un proceso de perfeccionamiento durante el calentamiento, como puede verse en el resultado de los estudios de MDSC (**Figura 6.39 y Tabla 6.9**), para fundir a temperaturas más altas. En el nanocompuesto de PET con MCNFs, la presencia del grupo carboxílico induce desarrollo de estructuras cristalinas más imperfectas, que funden en la endoterma de baja temperatura. Cuando los cristales se han desarrollado a alta velocidad de enfriamiento, éstos experimentan recristalización durante el calentamiento, misma que se manifiesta como una endoterma que crece cuando la endoterma I disminuye. La diferencia principal del PET y de los nanocompuestos, dentro de las condiciones del estudio, estriba en que el enfriamiento de las muestras de PBT no presenta cambio alguno cuando la velocidad de enfriamiento es de 10°C/min o mayor y, en el nanocompuesto con MCNFs, las dos endotermas I y II se definen más claramente.

Puede concluirse que el grupo carboxílico, presente en las MCNFs, inducen el desarrollo de cristales con más imperfecciones que los que se desarrollan en presencia de CNFs, evidente por el proceso de fusión que se presenta en nanocompuestos de PBT y de PET con MCNFs, en donde a altas velocidades de enfriamiento se presentan dos endotermas de fusión, predominando la de alta temperatura (II), evento que sugiere la perfección de los cristales durante el calentamiento.

#### **6.3.4. Propiedades**

En esta sección se ha buscado elucidar cuál es el efecto de la longitud de la sección alifática en nanocompuestos de PBT/CNFs en relación a las propiedades de nanocompuestos de PET/CNFs. Se encontró en nanocompuestos de PET que de las propiedades evaluadas la que presentó mayor efecto fue la conductividad eléctrica y, con el objetivo de elucidar los factores que intervienen en la modificación de las propiedades, se estudiaron las propiedades eléctricas y la estabilidad térmica de PBT y de los nanocompuestos.

### 6.3.4.1. Conductividad eléctrica

Se evaluaron la conductividad eléctrica de muestras de los nanocompuestos de PBT y de PET preparados con enfriamiento controlado de 10°C/min y, el resultado se presenta en la **tabla 6.15**

**Tabla 6.15. Conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) de nanocompuestos de PBT y de PET con enfriamiento controlado de 10°C/min**

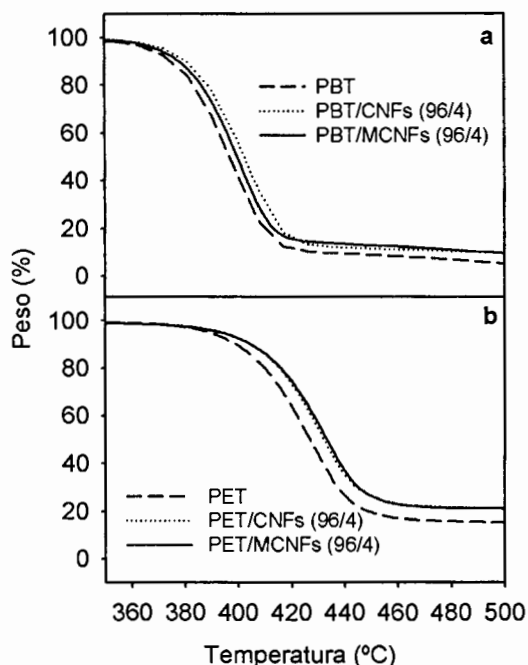
Muestra	Conductividad volumétrica (S/cm)
PBT	n/d
PBT/CNFs (96/4)	$1.4 \times 10^{-5}$
PBT/MCNFs (96/4)	n/d
PET	n/d
PET/CNFs (96/4)	$5.1 \times 10^{-4}$
PET/MCNFs (96/4)	$4.6 \times 10^{-5}$

n/d: No determinado

La conductividad de PET con CNFs fue la más alta, seguida por la conductividad de PET con MCNFs. La menor conductividad es la del PBT con MCNFs. Comparando la conductividad de PBT y de PET en nanocompuestos con CNFs, es posible ver que PET/CNFs presenta una mayor conductividad que el PBT/CNFs. Asimismo, de los nanocompuestos con MCNFs, el PBT/MCNFs no presenta conductividad, mientras que el PET/MCNFs presentó conductividad menor a la del PET/CNFs. El comportamiento de la conductividad en estos nanocompuestos sugiere que el PET tiene mayor interacción con las CNFs que el PBT. Asimismo, la presencia del grupo carboxílico constituye un impedimento para estas interacciones, puesto que la conductividad disminuye en PET/MCNFs y, no es medible en PBT/MCNFs con la resolución del equipo utilizado. Hasta este punto se ha discutido la posibilidad de que los aglomerados presentes en el nanocompuesto tengan influencia en el comportamiento de los materiales, lo cual influiría de una manera significativa al obstaculizar la dispersión de las MCNFs en PET, disminuyendo la posibilidad de formación de puntos de contacto entre ellas y, por lo tanto, de las propiedades.

### 6.3.4.2. Estabilidad térmica

Se evaluó la estabilidad térmica de PBT, PET y nanocompuestos con el objetivo de estudiar el efecto de la presencia de nanofibras sin modificar en los sistemas analizados. (Figura 6.50)



**Figura 6.53. Gráfico de pérdida de peso en función del calentamiento de PBT, PET y nanocompuestos.**

En la **Figura 6.53** se presenta la pérdida en peso como función del calentamiento en muestras de PET, PET/CNFs (96/4) y PET/MCNFs (96/4). En los termogramas de PBT, PET y nanocompuestos se presentan las caídas en peso en 375°C para PBT y en 402°C para PET, que se encuentra dentro del intervalo de temperatura en el que se descomponen los polímeros presentes en un sistema cuando se analizan mediante TGA con atmósfera inerte. Este comportamiento no se modifica con la introducción de CNFs o de MCNFs en los diferentes sistemas, lo cual indica que las CNFs no inducen mayor efecto sobre su estabilidad térmica que no sea el de la pérdida de peso, misma que se reduce en un porcentaje mínimo, lo cual se debe a que las CNFs o MCNFs aún no han experimentado degradación térmica.



Se estudiaron las interacciones, morfología, dispersión y propiedades de nanocompuestos de PBT con CNFs y con MCNFs, para su comparación con PET y nanocompuestos.

Mediante experimentos isotérmicos se encontró que la temperatura de fusión de equilibrio del PBT disminuye al introducir CNFs o MCNFs, lo cual se debe que la presencia de éstas, de naturaleza rígida, impide la libre difusión de las cadenas poliméricas, conduciendo al desarrollo de cristales con mayor número de imperfecciones, producto del confinamiento de las cadenas al cristalizar. Estos cristales funden a menor temperatura que el PBT. El tiempo medio de cristalización también se redujo en presencia de las CNTs, lo cual confirma que se presentan interacciones entre las nanofibras y las cadenas poliméricas.

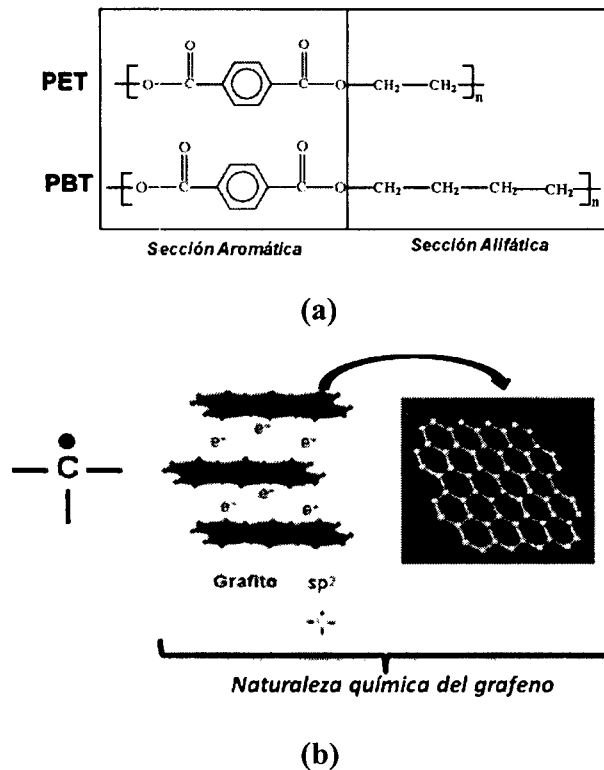
En experimentos no isotérmicos se encontró que las CNFs y las MCNFs presentan actividad nucleante y, que ésta actividad es mayor entre PBT y nanofibras sin modificar, lo cual se atribuye a que las CNFs poseen estructura con una superficie relativamente libre de defectos. En relación al PET, el desplazamiento de la  $T_{c,p}$  es mayor que en PBT, lo cual sugiere un mayor efecto de la sección aromática de los poliésteres. Los planos cristalinos y la fracción cristalina prácticamente no presentaron cambio. Las MCNFs inducen el desarrollo de cristales más imperfectos, que funden a menor temperatura que los cristales desarrollados en presencia de CNFs. Se encontró que las CNFs se dispersaron mejor que las MCNFs, lo que sugiere que se encuentran presentan interacciones más fuertes entre nanofibras sin defectos y cadenas poliméricas. Finalmente se encontró que los nanocompuestos de PET presentan mayor conductividad en relación a los nanocompuestos con PBT.

### **6.3.Estructura-propiedades.**

Para la explicación de los fenómenos que participaron en las interacciones, morfología, dispersión y propiedades que se relacionan con la presencia del grupo carboxílico y de la longitud de la sección alifática sobre las interacciones, se propone el modelo que se describe a continuación, basado en las siguientes consideraciones.

Los nanocompuestos se desarrollaron considerando el uso de dos materiales de diferente naturaleza, una aislante (poliésteres) y otra semiconductiva (CNFs). Los poliésteres, PET y PBT, constituida por un anillo aromático, dos grupos éster, unidos cada uno de éstos a un

grupo carbonilo, además de una sección alifática con dos y con cuatro carbonos respectivamente. Por otro lado, las paredes de las CNFs, que están formadas por átomos de carbono, unidos cada uno de ellos a otros tres átomos de carbono, formando hexágonos, en un arreglo similar a la sección aromática de los poliésteres, pero además, con una naturaleza eléctricamente semiconductiva (**Figura 6.54**)



**Figura 6.54.** Esquema comparativo de la estructura de PET y de PBT (a) y de la naturaleza de las CNFs (b)

En este trabajo se propone que los anillos aromáticos del PET y del PBT puedan tener interacción de tipo electrostático con los hexágonos de las CNFs. Se buscó determinar la manera en que se presentan las interacciones y cómo se desarrolla la morfología de los nanocompuestos una vez que se incorporan las dos fases y, además, los factores que influyen sobre la dispersión y las propiedades de los nanocompuestos.

En las **Tablas 6.16** y **6.17** se presentan los principales parámetros evaluados. En la columna de resultados se identifican con el símbolo de (+) aquellos parámetros que presentaron un

incremento. Cuando se compararon diferentes incrementos se indicaron con (++) el mayor y con (+) en orden descendente.

Muestra	% CNFs	X <sub>c</sub> (%)	T <sub>c,p</sub> (°C)	L (nm)	Dispersión (D)	σ (S/cm)	E' (MPa)	t <sub>1/2</sub> (min)	t <sub>ind</sub> (min)	Resultado
PET	0	32.2	199.5	9.25	N/A	N/A	2058	8.9	28	N/A
PET/CNFs (98/2)	2	N/D	209.9	9.69	+	N/A	N/D	N/D	N/D	T <sub>c,p</sub> ++, D++, t <sub>ind</sub> ++
PET/CNFs (96/4)	4	32.0	213.55	9.85	+	5.8x10 <sup>-4</sup>	2704	3.65	26.8	T <sub>c</sub> +++, D++, E'++, t <sub>ind</sub> +++, σ++
PET/MCNFs (98/2)	2	N/D	206.99	9.36	-	N/A	N/D	N/D	N/D	T <sub>c</sub> +, D+, t <sub>ind</sub> +
PET/MCNFs (96/4)	4	31.6	209.1	9.85	-	4.2x10 <sup>-5</sup>	2153	N/D	28.5	T <sub>c</sub> ++, D+, E'+, t <sub>ind</sub> ++, σ+

PBT	0	41.7	194.5	N/D	N/D	N/A	N/D	3.65	20.9	N/A
PBT/CNFs (96/4)	4	43.0	201.0	N/D	+	1.4x10 <sup>-5</sup>	N/D	2.54	17.0	T <sub>c</sub> +, D+, t <sub>ind</sub> ++
PBT/MCNFs (96/4)	4	42.4	198.0	N/D	-	N/A	N/D	N/D	19.0	T <sub>c</sub> +, D+, t <sub>ind</sub> +, σ+

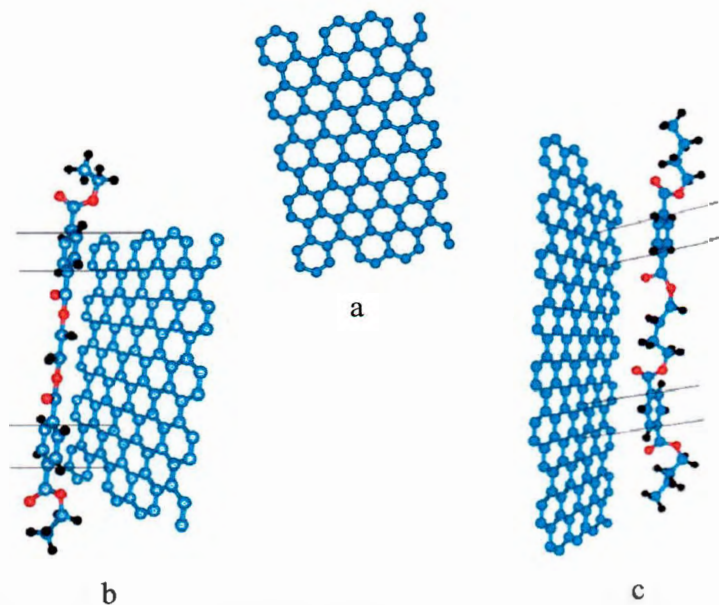
X<sub>c</sub>: fracción cristalina; T<sub>c,p</sub>: Temperatura pico de cristalización; L: periodo largo; D: dispersión; σ: conductividad eléctrica; E': módulo de almacenamiento; t<sub>1/2</sub>: tiempo medio de cristalización; t<sub>ind</sub>: tiempo de inducción a la cristalización

+: incremento; -: disminución; N/A: no aplica; N/D: no determinado

**Modelo sugerido para el comportamiento de las interacciones, la morfología y las propiedades.**

### **Interacciones**

Para que ocurra un proceso de nucleación en un sistema polimérico en fundido, el primer paso a superar es vencer la fuerza de atracción entre las cadenas, mismas que en un polímero como el PET o como el PBT, se clasifican como dipolo-dipolo. Sin embargo, a nivel local, los poliésteres del tipo alifático-aromático, presentan en ésta última sección, electrones  $\pi$  que se encuentran deslocalizados. Estos electrones, en presencia de los electrones  $\pi$  de las CNFs, producto de la hibridación  $sp^2$  del carbono al enlazarse a otros tres átomos iguales, tienen el potencial de acoplarse electrostáticamente. De acuerdo con los resultados obtenidos, se propone el modelo que se ilustra en la **Figura 6.55**, en la que se representa el efecto de introducir nanofibras o nanofibras modificadas en PET y en PBT.



**Figura 6.55. Esquema representativo de a) malla de grafeno ideal b) Grafeno y dímero de PET c) Grafeno y dímero de PBT.**

En la **Figura 6.55** se presenta en a) una malla de grafeno ideal. En b) una malla de grafeno y un posible arreglo de un dímero de PET sobre su superficie. En c) se representa una malla de

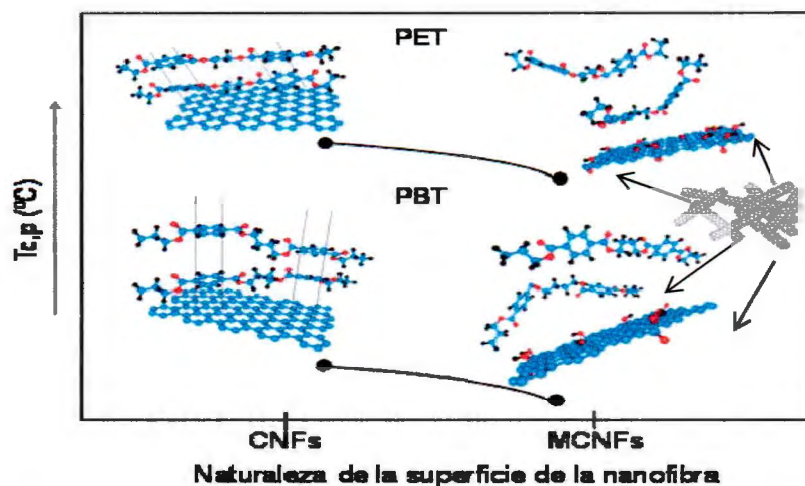
grafeno y posibles posiciones que un dímero de PBT puede adoptar sobre la superficie de éste, mismas que son indicadas con flechas.

Cuando se suministra calor a un polímero en estado sólido, éste absorbe energía en exceso, misma que se traduce en una transformación de fase al pasar del estado sólido al estado líquido. Al introducir una partícula de diferente naturaleza al sistema, la cual también presenta energía en exceso, producto de los electrones presentes en su superficie, los electrones en resonancia de los anillos aromáticos en el poliéster detectarán la presencia de las cargas negativas y, transcurrido un tiempo, se estabilizarán, iniciando un proceso de acoplamiento de anillos del poliéster-hexágonos de la nanofibra. Una vez que la barrera de energía libre para que inicie el acoplamiento CNFs-poliéster es superada, ocurre un proceso que tiende al equilibrio termodinámico y que se manifiesta como un proceso de ordenamiento de cadenas poliméricas que se extiende a todo el sistema, siempre y cuando las condiciones de tiempo-temperatura lo favorezcan. Durante este proceso de cristalización se desprende energía en forma de calor. Este proceso de cristalización se encuentra en función de la longitud de la sección alifática presente en el poliéster y en sus propiedades intrínsecas derivadas de su estructura. Cuando se han introducido en las CNFs grupos carboxílicos, los cuales tienen heteroátomos, éstos aportan una carga extra de electrones y pudieran presentar efecto sobre el proceso de estabilización de la carga electrónica. Sin embargo, el proceso de cristalización observado con las nanofibras modificadas muestra que éstos constituyen impedimentos estéricos que inhiben el adecuado ensamblaje de las cadenas poliméricas sobre la superficie de las nanofibra, propiciando el desarrollo de un cristal con cierto grado de imperfección, que se traduce en una menor estabilidad térmica.

### **Morfología**

A partir de que se inicia el proceso de nucleación, las cadenas poliméricas continúan depositándose sobre la superficie en crecimiento. La forma que adopten las cadenas depende de las condiciones de tratamiento, principalmente de tiempo y temperatura, además de la naturaleza propia del polímero. Las diferentes formas que pueden adoptar las cadenas se refieren a la conformación que adopten una vez que se les ha dado un tratamiento. Para un

mismo polímero, ya sea PET o PBT, Esparza-Juárez (2005) encontró que una velocidad de enfriamiento lenta favorece una estructura más cristalina que una velocidad de enfriamiento rápida, lo cual también se encuentra también en función de las propiedades intrínsecas del polímero. Wunderlich (2005) señala que para alcanzar una estructura cristalina, se desarrollan estados intermedios entre el fundido y el cristal. Estos estados intermedios son denominadas mesofases y además son precursoras de estructuras cristalinas más estables. Cuando partículas que actúan como agente de nucleación, como las CNFs, se encuentran presentes en los sistemas poliméricos como los estudiados en este proyecto de investigación, la perfección de los cristales lamelares es más uniforme en relación al polímero, como se aprecia en los termogramas de MDSC (**Figura 6.39**) y en los difractogramas de SAXS (**Figura 6.33**). Cuando se introduce el grupo carboxílico en la superficie de las CNFs (MCNFs), éste da lugar a que se desarrollen poblaciones lamelares con menor grado de perfección, lo cual modifica la estabilidad térmica, que se hace evidente por la fusión de los materiales en más de una endoterma. Es posible sugerir entonces que las altas velocidades de enfriamiento y, la presencia de irregularidades en la superficie de las MCNFs, no permita que las cadenas poliméricas adopten la conformación más estable (**Figura 6.56**), dando lugar a una estructura con defectos en su estructura.



**Figura 6.56.** Representación esquemática del mecanismo propuesto para la deposición de cadenas dimeras de PET y de PBT sobre la superficie de nanofibras (CNFs) y de nanofibras modificadas (MCNFs).

En esta figura se representa esquemáticamente y de manera ideal, el mecanismo que se propone al introducir CNFs o MCNFs en un fundido polimérico de PET o de PBT. Se ha considerado que, además de la irregularidad en la superficie de las CNFs, debido a la ruptura de enlaces durante el tratamiento químico y a la presencia de grupos carboxílicos. La aglomeración de las MCNFs pudiera contribuir también al desarrollo de estructuras cristalinas con defectos en su estructura, o a una actividad nucleante disminuida en relación a las CNFs.

### **Propiedades eléctricas**

Existen dos posibles mecanismos a partir de los cuales se presente conductividad eléctrica en un nanocompuesto de PBT/CNFs o de PET/CNFs, el primero de los cuales es el relacionado con la cantidad de CNFs presentes en el sistema, las cuales, al formar una red tridimensional dentro de la matriz polimérica pueden transportar electrones a través de ellos. El segundo fenómeno es el que se induce a partir de las interacciones de las CNFs con las moléculas. Las CNFs pueden inducir el alineamiento de las cadenas de polímero, lo cual se representa de manera ideal en la **Figura 6.56**. Una vez que los anillos de las cadenas poliméricas se ensamblan en las paredes de las CNFs, inicia el proceso de cristalización. Kawakami y col. (2005, 2006, 2009) han sugerido, en estudios con PET, que durante el proceso de ordenamiento de las cadenas poliméricas, éstas se arreglan en forma tal, que los anillos aromáticos se apilan formando un conducto, el cual ofrece la posibilidad de que los electrones fluyan a través de ellos. Cruz-Delgado (2009), propuso lo anterior en su tesis de doctorado, en un proceso mediante el cual, el depósito de las cadenas de PET sobre nanotubos de carbono se lleve a cabo mediante atracciones de tipo electrostático entre los anillos de la cadena de PET y los hexágonos del nanotubo y, que a partir de este ensamblaje se depositan anillos de otras cadenas, a través del cual los electrones se transportarían mediante un mecanismo iónico. Este autor fundamenta su propuesta en los resultados del estudio de nanocompuestos de PET y MWCNTs, en el cual encontró que la conductividad eléctrica de los nanocompuestos de PET/MWCNTs es mayor que en nanocompuestos modificados químicamente con dietilenglicol. En el proceso que él propone, común en la naturaleza y que se conoce como autoensamblaje, participan atracciones de tipo electrostático, como señalan Haunter y Sanders

(1990) y, que entre nanoestructuras del tipo MWCNTs o CNFs, dan lugar a atracciones de Van der Waals.

En el caso del PET y del PBT, es de considerar que los electrones  $\pi$  de la sección aromática, en presencia de los electrones  $\pi$  de las CNFs o MCNFs, tienen capacidad de interactuar electrostáticamente con los electrones  $\pi$  en los anillos de las CNFs, mediante la estabilización de sus cargas electrónicas, lo que, en los sistemas con CNFs, se refleja en una mejor dispersión en la matriz polimérica. Cuando en las CNFs se encuentran presentes grupos carboxílicos, la interacción que entre ambos presentaría un mecanismo diferente, ya que los grupos polares constituyen un impedimento para el autoensamblaje y, por consecuencia, una menor dispersión en la matriz polimérica. En este aspecto cabe recordar que la aglomeración de las MCNFs puede contribuir también a los efectos observados en el estudio de los nanocompuestos con MCNFs, en los cuales se encontró que la perfección cristalina y la actividad nucleante disminuyeron.

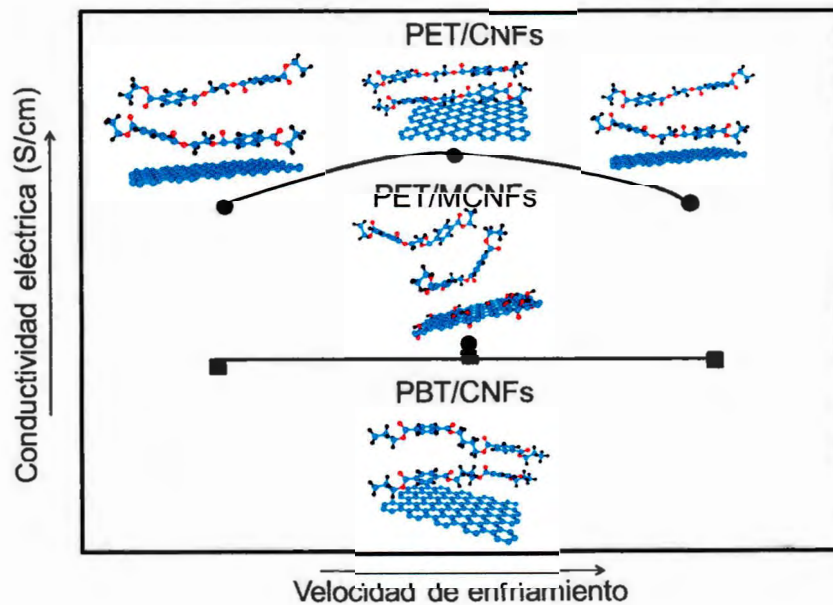
Considerando los resultados obtenidos en el estudio, la probabilidad de formar estos conductos es mayor para el PET que para el PBT, debido a que el PET, con una sección alifática menor, potencialmente posee menor libertad para adoptar diferentes arreglos sobre la superficie de las CNFs, lo que sugiere ser la causa de la menor conductividad en PBT, la cual es menor en un orden de magnitud comparado con el PET. Otro factor que muestra indicios que favorecerían la formación de una morfología ligeramente más conductiva, es la velocidad de enfriamiento de 10°C/min. en ambos polímeros, PET y PBT, que se encontró que favorece a la conductividad eléctrica.

Es muy posible que las MCNFs, al presentar irregularidades en su superficie o, al aglomerarse, inhiban la formación adecuada de estos conductos que se propone que se forman, principalmente en el inicio del depósito de las cadenas sobre la superficie de las CNFs, lo cual pudiera justificar la disminución de un orden de magnitud en la conductividad en PET con MCNFs, o que el sistema de PBT con MCNFs no presente conductividad.



*Propuesta de modelo de interacciones, morfología y propiedades en nanocompuestos de PBT y de PET con nanofibras de carbono*

Se propone el siguiente mecanismo para la interpretación de las interacciones, la morfología y la conductividad eléctrica, que se presentan en nanocompuestos en los cuales se introdujo un grupo carboxílico y además, se estudió el efecto de la longitud de la sección alifática en poliésteres **Figura 6.57**.



**Figura 6.57.** Esquema del mecanismo propuesto de conductividad eléctrica en nanocompuestos de PET/CNFs, PET/MCNFs y PBT/CNFs.

El concepto de nucleación en polímeros se explica tomando como base la competencia que existe entre la energía libre que se encuentra en el sistema y que busca alcanzar un equilibrio (Wunderlich, 2010). Esta energía se caracteriza por una competencia entre la adsorción y la desorción en el frente de crecimiento cristalino. Cuando se introduce una partícula de naturaleza diferente, éste tiene la posibilidad de disminuir la barrera de energía libre que las cadenas poliméricas tienen que superar para depositarse sobre su superficie, gracias a que termodinámicamente se disminuye la entropía total en el sistema. En este aspecto, la presencia del grupo carboxílico constituye un impedimento parcial para que se lleve a cabo la nucleación, sin inhibirla totalmente, lo cual retrasa el proceso de nucleación y da lugar a

poblaciones cristalinas con menor grado de perfección, ya que durante el depósito inicial de éstas sobre la nanofibra no consiguen ensamblarse completamente sobre los hexágonos de la superficie de la nanofibra. A partir del análisis de la diferente longitud de la sección alifática en los poliésteres, surgen otras posibilidades que se describen a continuación. Las CNFs representan una superficie sobre la cual se pudieran depositar la cadena polimérica en diferentes puntos, de esta manera puede disminuir la entropía conformacional de la cadena, presentando a su vez las condiciones para que otras cadenas se depositaran sobre ella. Cuando la cadena tiene una sección alifática más corta como el PET, las posibilidades de acomodarse sobre la nanofibra disminuyen debido a un número más reducido de posiciones que puede adoptar. En el caso de una sección alifática mayor, las posibilidades se multiplican, debido a que la sección alifática le confiere mayor flexibilidad. Con lo anterior, el fenómeno de formación de canales de conducción a partir del apilamiento de anillos aromáticos de cadenas poliméricas puede disminuir. A partir de este comportamiento, el PBT presenta una mayor probabilidad de desarrollar cristales conformacionalmente desordenados.

Se encontró que aún cuando no se presentaron grandes cambios en el orden de conductividad de los nanocompuestos, las diferentes velocidades de enfriamiento tienen una ligera aportación en esta propiedad. Sin embargo, el estudio de las mesofases que se forman durante el proceso de cristalización y que favorecen una determinada morfología se encuentra fuera del alcance de ese proyecto.

---

## 7. CONCLUSIONES

---

- La estabilidad térmica de las MCNFs disminuye debido a la mayor reactividad de los grupos funcionales que se desarrollan debido al tratamiento ácido. Los grupos carboxílicos son estables a las temperaturas de proceso de PET y de PBT.
- La nucleación inducida por la presencia de las CNFs en los nanocompuestos, observado en el cambio en la  $T_{c,p}$ , fue mayor en el sistema de PET/CNFs que en el sistema PBT/CNFs, debido probablemente a una mayor interacción entre los electrones deslocalizados en la sección aromática de las cadenas y los electrones  $\pi$  en las CNFs.
- La conductividad eléctrica en los nanocompuestos de poliéster/CNFs fue mayor que en los sistemas con MCNFs debido posiblemente a una superficie con menos defectos.
- La mayor longitud de la sección alifática disminuye la conductividad eléctrica, lo cual es evidente en el nanocompuesto de PBT/CNFs.
- Las MCNFs presentan mayor aglomeración en los nanocompuestos, disminuyendo las propiedades físicomecánicas de los nanocompuestos, debido a que representan puntos de falla.
- Finalmente, el grupo carboxílico tiene efecto sobre la macroestructura al limitar el espacio en el cual se desarrolla al inicio de la cristalización y, al mismo tiempo, a nivel lamelar, promueve el desarrollo de cristales con menor grado de perfección en PET y en PBT, observado en una doble fusión. En PET se tradujo en un mecanismo de recristalización, mayor para los sistemas con MCNFs, lo que confirma la naturaleza inestable de los cristales en relación sistemas con CNFs, efecto debido posiblemente al impedimento que representa un grupo de diferente naturaleza en la superficie de las CNFs para la deposición ordenada de las cadenas poliméricas.

---

## 8. TRABAJO FUTURO

---

A manera de complementar los estudios realizados en el presente trabajo, se proponen los siguientes puntos para futuros proyectos:

- Estudio con poliésteres de la misma familia alifático-aromático, que permita elucidar los mecanismos mediante los cuales se lleve a cabo la deposición de las cadenas sobre la superficie de CNTs, para lo cual se prepararían diferentes sistemas poliméricos en solución y con bajas concentraciones. Se sugiere estudiar poliésteres con diferentes estructuras químicas, desde una cadena altamente flexible como la del PBT, hasta una cadena semirrígida como la del PEN, se depositen sobre la superficie de los CNTs mediante mecanismos determinados por la estructura química. Los estudios se pueden complementar con programas de simulación, en los cuales se considere la estructura de CNTs y moléculas de los diferentes polímeros. Esto puede proporcionar las conformaciones de las cadenas de polímero cuando estén en contacto con el enrejado del CNT.
- En los sistemas mencionados, se estudiará la morfología cristalina que se desarrolla a nivel lamelar bajo las condiciones experimentales, así como los parámetros que influyen sobre el espesor lamelar y la distancia entre lamelas adyacentes. Además se propone estudiar los mecanismos de nucleación.
- Desarrollo de dispositivos eléctricos y/o electrónicos a partir de los nanocompuestos desarrollados en este proyecto de investigación, ya que se encontró que en un capacitor pueden sustituir la parte conductora, lo que representa un proceso económico y energéticamente conveniente y sencillo. Con este concepto, se diseñó un prototipo experimental, que presentó capacitancia del orden de picofaradios (pF). Lo anterior se describe de manera detallada en el apéndice II.

---

## 9.REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. Al-Mulla A, Mathew J, Yeh Sh-K, Gupta R. *Composites Part A: Appl. Sci. and Manufacturing* **2008**; 39(2): 204
2. Al-Mulla A, Mathew J; Yeh Sh-K; Gupta R. *Composites: Part A* **2008**; 39: 204
3. Al-Mulla A, Al-Onairi L, Mathew J, Bhattacharya S. *Polymer and Polymer Composites* **2010**; 18(6): 245
4. Al-Saleh M, Sundararaj U. *Carbon* **2009**; 47(1): 2
5. Anand KA, Jose TS, Agarwal US, Sreekumar TV, Banwari B, Joseph R. *Intl. J. of Polymeric Materials* **2010**; 59 (6): 438
6. Andrews R, Berkovich A, Hower JC, Jacques D, Rantell T. *Conference Intl. on Carbon* **2001** Lexington, KY, USA: 14
7. Avila-Orta C A, Medellín-Rodríguez FJ, Wang Zh-G, Navarro-Rodríguez D, Hsiao BS, Yeh F. *Polymer* **2003**; 44: 1527
8. Avila-Orta C, Medellín-Rodríguez FJ, Dávila-Rodríguez MV, Aguirre-Figueroa YA, Yoon K, Hsiao BS. *J. Appl. Polymer Sci.* **2007**; 106: 2640
9. Ávila-Orta CA, Cruz Delgado VJ, Neira-Velazquez MG, Hernández-Hernández E, Méndez-Padilla MG, Medellín-Rodríguez FJ. *Carbon* **2009**; 47(8): 1916
10. Avila-Orta CA. *Tesis de Doctorado*, CIQA, Saltillo (**2001**)
11. Avrami M. *J Phys. Chem.* **1939**; I General Theory. 7: 1103
12. Barnes HA *A Handbook of Elementary Rheology*, University of Wales **2000**
13. Bashir Z, Al-Aloush I, Al-Raqibah I, Ibrahim M. *Polymer Eng. and Sci.* **2000**; 40 (11): 2442
14. Baskaran D, Mays JW, Brachter M. *Chem. Mater.* **2005**; 17: 3389
15. Basset DC, Olley RH, Al Raheil IAM. *Polymer* **1988**; 29: 1745
16. Bose AK, Manhas MS, Gosh M, Shah M, Raju VS, Bari SS, Newaz SN, Banik BK, Chaudhary AG, Barakat KJ; *J. Org. Chem.* **1991**; 56: 6968
17. Broza G, Kwiatkowska M, Roslianec Z, Schulte K. *Polymer* **2005**; 46: 5860
18. Calvillo L, Lázaro MJ, Suelves I, Echegoyen Y, Bordejé EG, Moliner R. *J. of Nanoscience and Nanotechnology* **2009**; 9: 4164
19. Canetti M, Bertini F. *European Polymer J.* **2010**; 46(2): 270
20. Cebe P, Hong S. *Polymer* **1986**; 27(8): 1183
21. Celebi S, Nijhuis TA, van der Schaaf J, de Bruijn F, Schouten JA *Carbon* **2010**; 49(2): 501
22. Chatterjee A, Deopoura, BL. *J. Appl. Polymer Sci.* **2006**; 100 (5): 3574
23. Chen CM, Chen M., Peng YW, Yu HW, Chen CF. *Thin Solid Films* **2006**; 498: 202
24. Chisholm BJ, Zimmer JG. *J. Appl. Polymer Sci.* **2000**; 76: 1296

25. Chuah HH. *Polymer Eng. and Sci* **2001**; 41(2): 308
26. Corrales T, Catalina F, Peinado C, Allen NS, Fontan E. *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2002**; 147: 213
27. Cruz-Delgado VJ, Esparza-Juárez ME, España-Sánchez BL, Rodríguez-Hernández MT, Ávila-Orta CA. *Superficies y Vacío* **2007**; 20(2): 6
28. Daly, H. Ben y B. Sanschagrín, K. T. Nguyen, K. C. Cole, *Polymer Eng. and Sci.* **1999**; 39 (9): 1736
29. Dangseeyun N, Srimoan P, Supaphol P, Nithitanakul M. *Thermochimica Acta* **2004**; 409(1): 63
30. Daubeny RP, Bunn CW. *Proceedings of the Royal Society of London Series A, Mathematical and Physical Sciences* **1954**; 226(1167): 531
31. Di Lorenzo ML, Righetti MC, Cocca M, Wunderlich B. *Macromol.* **2010**; 43(18): 7689
32. Ding L, Hao Ch, Zhang X, Ju H. *Electrochemistry Communications* **2009**; 11: 760
33. Dresselhaus M, Dresselhaus G, Avouris P. *Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and Applications* Springer-Verlag Berlin Heildeberg, **2001** Germany
34. Dresselhaus, M., Dresselhaus G. Avouris P. *Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and Applications* Springer-Verlag Berlin Heildeberg, **2001** Germany
35. Esparza-Juarez ME, Cruz-Delgado VJ, Ramirez-Vargas E, Avila-Orta CA. *ACS Polymeric Materials: Sci. & Eng.* **2009**; 101: 844
36. Esparza-Juárez, ME. *Tesis de Maestría, CIQA, Saltillo (2005)*
37. Farhat T, Yassin G, Dubas ST, Schenoff JB. *Langmuir* **1999**; 15 (20): 6621
38. Finegan IC, Tibbets GG, Glasgow DG, Ting LM, Lake ML. *J. of Material Sci.* **2003**; 38(16): 3485
39. Fischer H. *Materials Sci. and Eng.* **2003**; C 23: 763
40. Flores A, Pietkiewicz D, Stribeck N, Roslianec, Baltá Calleja FJ. *Macromol.* **2001**; 34: 8094
41. Flory PJ. *Trans. Faraday Soc.* **1955**; 51: 848
42. Gao J, Zhao B, Itkis ME, Bekyarova E, Hu H, Kranak V, Yu A, Haddon RC. *JACS* 128(23) **2006** 7492
43. Ghislandi M, Sanches de A. Prado LA, De la Vega Oyervides A, Wittich H, Schulte K, Barros-Timmons A. *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry* **2008**; 46 (10): 3326
44. Gilbert M, Hybart FJ, *Polymer* **1972**; 13: 327
45. Gou J, Anumakonda K, Khan A. *Intl. J. Nanoscience* **2007**; 6(6): 443
46. Groeninckx G, Reynares H, Berghmans H, Smets G. *J. of Polymer Sci.* **1980**; 18(6): 1311
47. Gu L, Chen B. *J. of Appl. Polymer Sci.* **2010**; 17(4): 2454

48. Guo X, Isayev AI, Guo L. *Polymer Eng. and Sci.* **1999**; 39(10): 2096
49. Gupta A, Choudhary V. *Macromolecular Symposia* **2010**; 290(1): 56
50. Gupta M, Yang Y, Dudley KL, Lawrence. *US Patent Application*. 2010/0000770 A1
51. Hao C, Ding L, Zhang X, Ju H. *Anal. Chem.* **2007**; 79: 4442
52. Haunter CA, Sanders JKM *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112 (14) pp 5525
53. Hayes B. *Microwave Synthesis* CEM publishing, **2002** Matthews, NC
54. He P, Gao Y, Lian J, Wang, L, Qian D, Zhao J, Wang W, Schulz MJ, Zhou XP, Shi D. *Composites Part A: Applied and Manufacturing* **2006**; 37(9): 1270
55. Higgins BA, Brittain WJ. *European Polymer J.* **2005**; 41(5): 889
56. Hobbs SY, Pratt CF. *J. of Appl. Polymer Sci.* **1975**; 19: 1701
57. Hobbs SY, Pratt CF. *Polymer* **1975**; 16: 462
58. Hoffman J, Weeks JJ; *J. of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry* Vol. 66A No. 1: January-February **1962**
59. Hou P, Liu Ch, Cheng H. *Carbon* **2008**; 46: 2003
60. Hsiao BS, Zhi-gang W, Fengji Y, Yan G, Kapil CS *Polymer* **1999**; 40: 3515
61. Hsiung CM, Cakmak M. *J. of Appl. Polymer Sci.* **1993**; 47: 125
62. Hsiung M, Cakmak M. *Polymer Eng. and Sci.* **1991**; 31(19): 1372
63. Hu H, Bowmick P, Zhao B, Hamon MA, Itkis ME, Haddon RC. *Chemical Physics Lett.* **2001**; 345: 25
64. Hu H, Zhao B., Itkis, ME, Haddon RC.; *J. Phys. Chem. B* **2003**; 107: 13838
65. Huang W, Fernando Sh, Allard LF, Sun Y-P. *Nanoletters* **2003**; 3(4): 565
66. Jabarin SA, *J. of Appl. Polymer Sci.* **1987**; 34 (1): 97
67. Jabarin SA. *J. of Appl. Polymer Sci.* **1987**; 34( 1): 85
68. Jayalakshmi M, Balasubramanian K. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2008**; 1196
69. Jain S, Goosens H, van Duin M, Lemstra P. *Polymer* **2005**; 46: 8805
70. Jeon JS, Jeon SY, Lee TY, Park JH, Shin JH, Alegaonkar PS, Berdnisky AS, Yoo JB. *Diamond & Related Materials* **2006**; 15: 1839
71. Jong KP de, Geus JW. *Catal. Rev.- Sci. Eng.* **2000**; 42(4): 481
72. Ju M-Y, Chang F-C *Polymer* **2001**; 42: 5037
73. Kalkar AK, Deshpande VD. *J. of Polymer Sci. B: polymer Physics* **2010**; 48(10): 1070
74. Kalkar AK, Deshpande AA. *Polymer Eng. and Sci.* **2001**; 41(9): 1597
75. Kasai K, Kakudo M. *X-ray Diffraction by Macromolecules* **2005**; 504: Springer New York p.
76. Kawakami D, Hsiao B, Burguer C, Ran S, Ávila-Orta CA, Sics I y col. *Macromol.* **2005**; 38: 91
77. Kawakami D, Ran S. Burguer C, Ávila. Orta CA, Hsiao B. *J. Macromol Sci. B* **2001**; 40: 625
78. Kawakami D, Burguer C, Ran S, Avila-Orta C, Sics I, Chu B, Chiao S-M,

- Kikutani T. *Macromol.* **2008**; 41: 2859
79. Khare R, Bose S. *J. of Minerals & Materials Characterization&Eng.* 2005; 4(1): 31
  80. Kim HG, Robertson R. *Polymer Physics* **1998**; 36(1): 133
  81. Kim HG, Robertson RE. *J. of Polymer Sci; Part B: Polymer Physics* **1998**; 36: 133
  82. Kim Y, Tadai K, Mitani T. *J. of Materials Chemistry* **2005**; 15: 4914
  83. Kittel, Ch. *Introduction to Solid State Physics* John Wiley and Sons **2005**
  84. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, **1978** Third edition
  85. Klein KL, Melechki AV, McKnight TE, Retterer ST, Rack PD, Fowlkes JD, Joy DC, Simpson ML. *J Appl. Physics Reviews* **2008**; 103 DOI 10.061301
  86. Ko F-H, Lee C-Y, Ko C-J, Chu T-C. *Carbon* **2005**; 43: 727
  87. Koo JH. *Polymer Nanocomposites Processing, Characterization and Applications* ISBN 0-07-145821-2 **2006**
  88. Kumar S, Doshi H, Srinivasarao M, Park JO, Schiraldi DA. *Polymer* **2002**; 43(5): 1701
  89. Kumar SK, Krishnamoorti R. *Chemical and Biomolecular Eng* 2010; 1: 37
  90. Lakashminarayanan PV, Toghiani H, Pittman Jr CU. *Carbon* **2004**; 42: 2433
  91. Lauritzen Jr JI, Hoffman JD, *J. Appl. Phys.*, **1973**: 4340
  92. Lewis DA, Summers JD, Ward TC, McGrath JE *J. of Polymer Sci. Part A: Polymer Chemistry* **1992**; 30 (8): 1647
  93. Li L, Li B, Hood MA, Li CY. *Polymer* **2009**; 50; 953
  94. Li L, Li C, Ni C, Rong L, Hsiao B. *Polymer* **2007**; 48: 3452
  95. Li L, Li C, Ni C. *JACS* **2006**; 128: 1692
  96. Li L, Yang Y, Yang G, Chen X, Hsiao BS, Chu B, Spanier JE, Li CY *Nanoletters* **2006** 6(5) 1007
  97. Li S-N, Li Z-M, Yang M-B, Hu Z-Q, Xu X-B; Huang R. *Materials Letters* **2004**; 58(30): 3967
  98. Li Z, Luo G, Wei F, Huang Y. *Composite Sci. and Technology* **2006**; 66(7-8): 1022
  99. Liang H, Xie F, Chen B, Guo F, Jin Z, Luo F. *Appl. Polymer Sci.* **2008**; 107(1): 431
  100. Liangbin Li, Huang R, Li P, Fan W, Hong Sh, Wang Ch, Wang D. *J. of Material Sci. Letters* **2000**; 19: 1167
  101. Liston EM, Kartinu L, Wertheimer MR. *J of Adhesion Sci and Technology* **1993**; 7(10): 1091
  102. Liu P. *European Polymer J.* **2005**; 42: 2693
  103. Liu Y, Huang J, Wang D, Hou H, You T. *Anal. Methods* **2010**; 2: 855
  104. López LC, Wilkes GL. *Polymer* **1989**; 30: 882
  105. Lopez-Ramon MV, Stoeckli F, Moreno-Castilla C, Carrasco-Marin F. *Carbon*: **1999**; 37: 1215
  106. Lozano K, Barrera EV. *J Appl. Polymer Sci.* **2001**; 79(1): 125



107. Lozano K, Barrera EV. *J. of Appl. Polymer Sci.* **2001**; 79: 125
108. Lozano K, Bonilla-Ríos EV. Barrera, *J. of Appl. Polymer Sci.* **2001**; 80: 1162
109. Lozano K, Files B, Rodríguez-Macías FJ, Barrera E. V *Powder Materials Current Research and Industrial Practices 1999* The Minerals, Metals & Materials Society
110. Lozano K, Files B, Rodríguez-Macías FJ, Barrera EV. *Powder Materials* The minerals, Metals & Materials Society (1999) TMS Fall Meeting, Cincinnati, Ohio, October 31-November 4 (1999).
111. Lu J, Tian JJ, Zhang DP, Huang R. *Advanced Materials Research* **2011**; 214: 301
112. Lu XF, Hay JN. *Polymer* **2001**; 42(23): 9423
113. Ludwig H, Eyerer P. *Polymer Eng. and Sci.* **1988**; 28(3): 143
114. Lux F. *J. of Materials Sci.* **1993**; 28(2): 285
115. Ma H, Zeng J, Realff ML, Kumar S, Schiraldi DA. *Composites Sci. and Technology* **2003**; 63: 1617
116. Mandelkern, L. *Crystallization of Polymers*, Cambridge University Press, New York, second edition vol 1 **2002**, vol 2 2004
117. Marand H, Xu J, Srinivas S. *Macromol.* **1998**; 31(23): 8219
118. Maron SH, Lando JB. “*Fisicoquímica Fundamental*”, Editorial Limusa, México **1978**
119. Marshall MW, Popa-Nita S, Shapter JG. *Carbon* **2006**; 44: 1137
120. Martin-Gullon I, Vera J, Conesa JA, González JL, Merino C. *Carbon* **2006**; 44: 1572
121. McDonough JR, Choi JW, Yang Y, La Mantia F. *Appl. Phys. Lett.* **2009**; 95, 243109
122. Medellín-Rodríguez FJ, Phillips PJ, Lin JS, Avila-Orta CA. *J. Polymer Sci.: Part B: Polymer. Phys.* **1998**; 36: 763
123. Melechko AV, McKniht TE, Hensley DK, Guillorn MA, Borisevich AY, Merkulov VI, Lowndes DH, Simpson ML. *Nanotechnology* **2003**; 14: 1029
124. Melechko AV, Merkulov VI, McKnight TE, Guillorn MA, Klein KL, Lowndes DH, Simpson ML. *J. of Appl. Physics* **2005**; 97: 041301
125. Miyagi A, Wunderlich B. *J of Polymer Sci. Polym. Phys.* **1972**; 10(10): 2085
126. Mordkovich VZ. *Theoretical Foundations of Chemical Eng.* **2003**; 37(5): 429
127. Mubarak Y, Harkin-Jones Ema, Martin PJ, Ahmad M. *Polymer* **2001**; 42 (7): 3171
128. Murthy NS, Minor H. *Polymer* **1990**; 31: 996
129. Navi K, Rad RS, Moaiyeri MH, Momeni A. *Nano-Micro Lett.* **2010**; 2 (2): 112
130. Nichols ME, Robertson RE. The origin of multiple melting endotherms in the thermal analysis of polymers, *J. Polym. Sci, Polym. Phys.* **1992**; 30: 305
131. Nogales A, Broza G, Roslianec Z, Schulte K, Sics I, Hsiao BS, Sanz A, García-Gutiérrez, Rueda DR, Domingo C, Ezquerra TA. *Macromol.* **2004**; 37: 7669
132. Odian G, *Principles of Polimerization* **1991**; Third Edition, New York
133. Ozawa, T. Kinetics of Non-Isothermal Crystallization *Polymer* 12(3), (1971) 150

134. Ozawa, T. *Polymer* **1971**; 12(3): 150
135. Özen İ, Bozoklub G, Dalgıçdirc C, Yüceld O, Ünsald E, Çakmakd M, MenceloğluYZ. *European Polymer J.* **2010**; 46(2): 226
136. Piccarolo S, Brucato V, Kiflie Z. *Polymer Eng. and Sci.* **2000**; 40(6) 1263
137. Proença MF, Araújo RF, MC Paiva, Carlos JR. *J. of Nanoscience and Nanotechnology* **2009**; 9(10): 6234
138. Rafiee MA, Rafiee J, Srivastava I, Wang Z, Wang Z, Song H, Yu Zh, Koratkar N. *Small* **2010**; 6(2): 179
139. Raghuvver MS, Agrawal S, Bishop N, Ramanath G. *Chem. Mater.* **2006**; 18(6): 1390
140. Ramanathan T, Fisher FT, Ruoff RS, Brinson LC. *Chem. Mater.* **2005**; 17, 1290
141. Ran S, Burger C, Sics I, Yoon K, Fang D, Kim K, Avila-Orta C, Keum J, Chu B, Hsiao BS, Cookson D, Shultz D, Lee M, Viccaro J, Ohta Y. *Colloid and Polymer Sci.* **2004**; 282(8): 802
142. Rasheed A, Howe JY, Dadmun MD, Britt PF *Carbon* **2007**; 45: 1072
143. Raudry-López CE, C. A. *Tesis de Maestría*, CIQA, Saltillo (**2008**)
144. Rhodes SM, Higgins B, Xu Y, Brittain WJ. *Polymer* **2007**; 48: 1500
145. Roberts RC. *J. of Polymer Sci. Part B; Polymer Letters* **1970**; 8(5): 381
146. Rodriguez NM, Chambers A, aker RT. *Langmuir* **1995**; 11(10): 3862
147. Rohindra DR, Kuboyama K, Ougizawa. *J of Macromol Sci., Part B* **2010**; 49: 470
148. Ros TG, van Dillen AJ, Geus JW, Koninsberger DC. *Chemphyschem* **2002**; 2; 209
149. Ros TG, van Dillen AJ. Geus JW, Koninsberger D. *Chem. Eur. J.* **2002**; 8 (5): 1151
150. Rosato DV. Rosato DV. *Injection Moulding Handbook* Kluwer Academic Publishers **1995**
151. Rubin II. *Handbook of Plastic Materials and Technology* **1990** Edited by Robinson Plastics Corporation Willey-Interscience Publication
152. Sánchez-Valdez S, Yañez Flores I, Fernández Rodríguez O. *Moldeo por Inyección de Termoplásticos* Editorial Limusa **2001**
153. Sandler J, Broza G, Nolte M, Schulte K, Lam Y-M, Shaffer MSP. *J.l of Macromol. Sci. Part B-Physics* **2003**; B42(3&4): 479
154. SatoY, Shibata K, Kataoka H, Ogino S, Bunshi F, Yokoyama A., Tamura K, Akasaka T, Uo M, Motomiya K, Jeyadevan B, Hatakeyama R, Watari F, Tohji K. *Molecular Biosyst.* **2005**; 1: 142
155. Sauer BB, Kampert WG, Neal Blanchard E, Threefoot SA, Hsiao BS *Polymer* **2000**; 41(3): 1099
156. Schaefer DW, Brown JM, Anderson DP, Zhao J, Chokalingam K, Tomlin D, Llavsky. *J. Appl. Cryst.* **2003**; 36 553
157. Schultz JM. *Polymer crystallization*. Washington, Oxford University Press, 2001
158. Schrauwen BAG, Janssen RPM, Govaert LE, Meijer HEH *Macromol.* **2004**; 37:

159. Sellarès J, Diego JA, Diego JA, Belana J. *J. Phys.D: Appl. Phys.* **2010**; 43, 365402
160. Sepe MP, *Thermal Analysis of Polymers Report 95, Rapra Review Reports* **1997**; 8 (11)
161. Shi D, Lian J, He P, Wang LM, Xiao F, Yang L, Sxhulz MJ, Mast DB. *Appl. Phys. Lett.* **2003**; 83: 5301
162. Shultz JM. *Polymer Crystallization*. Washington, Oxford University Press. **2001**
163. Söhnle O, Mullin JW. *Journal of Colloid and Interface Sci.* **1988**; 123(1): 43
164. Sperling LH. *Introduction to Physical Polymeer Science* Second Edition Wiley USA **1992**
165. Stein RS, Misra J. *Polymer Phys. Ed.*, **1980**; 18: 327
166. Sun YP, Fu K, Lin Y, Huang. W. *Acc. Chem. Res.* **2002**; 35(12) 1096
167. Supaphol P. *J. Appl. Polymer Sci.* **2001**; 82: 1083
168. Teo BK, Singh Ch, Qusted T, Boothroyd CB, Thomas P, Abou-Kandil AI, Windle AH. *J. Phys. Chem. B* **2002**; 106: 10915
169. Teo KBK, Singh Ch, Chhowalla M, Milne WI. *Encyclopedia of Nanoscience and Technology* **2003**; Volume X: 1
170. Thostenson ET, Chou TW *Composites Part A: Appl. Sci. and Manufacturing* **1999**; 30 (9): 1055
171. Tippens PE. *Física: Conceptos y Aplicaciones*. Mc Graw-Hill, México, **1988**
172. Tjong SC. *Materials Sci. and Eng. R: Reports* **2006**; 53 (3-4): 73
173. Toebes ML, van Heeswijk JMP, Bitter J, van Dillen AJ, de Jong KP. *Carbon* **2004**; 42: 307
174. Treiber G, Bohelke K, Weitz A, Wunderlich B. *J. of Polymer Sci. B Polymer Phys* **1973**; 11(6): 1111
175. Ureta Barrón, Ernesto, *Polímeros, Estructura, Propiedades y Aplicaciones*, Editorial Limusa, Grupo Noriega editores, Primera edición **1989**
176. Utegulov ZN, Mast DB, He P, Shi D, Gilland RF. *J. of Appl. Phys* **2005**; 97(10): 104324
177. Vázquez E, Prato M. *ACS Nano* 3(12); **2009**: 3819
178. Wallnöfer E, Perchthaler M, Hacker V, Squadrito G *J. of Power Sources* **2009**; 188(1): 192
179. Wang DH, Mirau P. Li B, Li CY, Baek JB, Tan LS. *Chem Mat.*, **2008** 20 (4) 1502
180. Wang Y, Iqbal Z, Mitra S. *Carbon* **2005**; 43:1015
181. Wang ZG, Hsiao BS, Fu BX, Liu L, Yeh F, Sauer BB, Chang H, Schultz JM, *Polymer* **2000**; 41: 1791
182. Weidner RT, Sells RL. *Elementary Modern Physics* Allyn & Bacon. Boston, Massachusetts **1973**
183. Winey KI, Vaia RA. *MRS Bulletin* **2007**; 32: 314
184. Wu L, Lei J, Zhang X, Ju H. *Biosensors and Bioelectronics* **2008**; 4(1): 644

185. Wu L, Zhang X, Ju H. *Anal. Chem.* **2007**; 79: 453
186. Wu L, Zhang X, Ju H. *Biosensors and Bioelectronics* **2007** doi: 10.1016/j.bios.2007.06.009
187. Wu P, Deng SZ, Chen J, She JC, Xu NS. *Surf. Interface Anal.* **2004**; 36: 497
188. Wu R, Li Ch, Gruber J. *Química Nova* **1999**; 22(6): 821
189. Wunderlich B. *Thermoquímica Acta Article in Press* **2010**
190. Wunderlich B. *Macromolecular Physics* Volume 1 Crystal Structure, Morphology. New York (1973)
191. Xie W, Gao Z, Pan W, Hunter D, Singh A, Vaia R. *Chem Mater* **2001**; 13: 2979
192. Xu G, Shi W, Hu P, Mo S. *European Polymer J.* **2005**; 41(8): 1828
193. Xu, Yijin, Bernardette Higgins, William J. Brittain, *Polymer* **2005**; 46: 799
194. Yang Y, Gupta MC, Dudley KL, Lawrence RW. *Nanotechnology* **2004**; 15: 1545
195. Yasuniwa M, Shinsuke T, Kazuhito O, Shinichi T. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2001**; 39(17): 2005
196. Yu F, Zhang H, Wang Z, Yu W, Zhou C. *Chinese Journal of Polymer Sc* **2010**; 28 (4): 657
197. Zapata-González I. Tesis "Modificación de Nanopartículas de Carbón por Plasma", CIQA, Saltillo, Coah., **2006**
198. Zeng J, Saltysiak B, Johnson WS, Schiraldi DA.; Kumar S. *Composites, Part B: Engineering* **2004**; 35B(3): 245
199. Zhang L, Austin D, Merkulov VI, Meleshko AV. *Applied Physics Lett.* **2004**; 84 (20): 3972
200. Zhao C, Ji L, Liu H, Hu G, Zhang S, Yang M, Yang Z. *J. of Solid State Chemistry* **2004**; 177: 4394
201. Zhao J, Schaefer DW, Shi D, Lian J, Brown J, Beaucage G, Wang L, Ewing R. C. *J. Phys. Chem. B* **2005**; 109: 23351
202. Zheng J-S, Zhang X-S, Li P, Zhou X.G, Chen D, Yuan W-K *Electrochimica Acta* **2008**; 53(10):3587
203. Zhou J, Sui Zhi, Zhu J, Li P, Chen D, Dai Y, Yuan W. *Carbon* **2007**; 45(4): 785
204. Zhou YX, Wu PX, Cheng Z-Y, Ingram J, Jeelani S. *Express Polymer Lett.* **2008**; 2(1) 40
205. Zhu J, Wei S, Ryu J, Budhathoki M, Liang G, Guo Z. *J. Mater. Chem.* **20**, **2010**, 4937

---

## 10. INDICE DE FIGURAS

---

FIGURA 2.1.	UNIDAD DE REPETICIÓN DEL PET.....	7
FIGURA 2.2.	COMPORTAMIENTO DE LA DENSIDAD DE MUESTRAS DE PET EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE ENFRIAMIENTO, ALTA, MEDIA O BAJA (PICCAROLO, 2000) .....	11
FIGURA 2.3.	UNIDAD DE REPETICIÓN DEL PBT.....	12
FIGURA 2.4.	PROCESO DE CRISTALIZACIÓN ISOTÉRMICO.....	17
FIGURA 2.5.	PROCESO DE CRISTALIZACIÓN NO-ISOTÉRMICO.....	19
FIGURA 5.1.	DIAGRAMA DEL MÉTODO PARA LA PREPARACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS NANOCOMPUESTOS DE PET Y DE PBT.....	42
FIGURA 5.2.	TÉCNICAS UTILIZADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA Y MOROFOLÓGICA DE MATERIALES Y DE NANOCOMPUESTOS. ....	45
FIGURA 5.3.	TÉCNICAS UTILIZADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA Y MOROFOLÓGICA DE MATERIALES Y DE NANOCOMPUESTOS. ....	46
FIGURA 6.1.	PORCENTAJE DE PESO RECUPERADO DE 30 MG DE MCNFS EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE TRATAMIENTO Y DE LA POTENCIA USADA EN LA IRRADIACIÓN CON MICROONDAS. ....	53
FIGURA 6.2.	PORCENTAJE DE PESO RECUPERADO DE MCNFS EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE TRATAMIENTO, POTENCIA DE IRRADIACIÓN DE MICROONDAS DE 300 W Y HNO <sub>3</sub> AL 70% VOL.. 56	
FIGURA 6.3.	EFFECTO DEL TIEMPO DE TRATAMIENTO SOBRE LA TEMPERATURA Y LA PRESIÓN ALCANZADAS EN LOS SISTEMAS HNO <sub>3</sub> -CNFS CON POTENCIA DE 300 W.....	57
FIGURA 6.4.	MICROGRAFIAS FE SEM DE MUESTRAS DE CNFS.....	58
FIGURA 6.5.	MICROGRAFIAS FE SEM DE CNFS CON TRATAMIENTO CON HNO <sub>3</sub> AL 70%, 30 MIN Y A) 300 W Y B) 1200 W.....	59
FIGURA 6.6.	MICROGRAFIAS FE SEM DE MUESTRAS DE A) CNFS SIN TRATAMIENTO B) CNFS CON TRATAMIENTO CON HNO <sub>3</sub> AL 70%, 30 MIN Y 300 W C) 600 W Y D) 1200 W.....	60

FIGURA 6.7. MICROGRAFÍA DE FE SEM DE NANOFIBRAS MODIFICADAS CON HNO <sub>3</sub> AL 70% VOL., 300 W Y 5 MIN. ....	61
FIGURA 6.8. MICROGRAFÍA DE FE SEM DE RESIDUOS DE NANOFIBRAS MODIFICADAS CON HNO <sub>3</sub> DE CONCENTRACIÓN 70% VOL, MICROONDAS CON POTENCIA DE 300 W Y TIEMPO DE 5 MIN. ....	61
FIGURA 6.9. MICROGRAFÍA DE FE SEM DE RESIDUOS DE NANOFIBRAS MODIFICADAS CON HNO <sub>3</sub> DE CONCENTRACIÓN 70% VOL, MICROONDAS CON POTENCIA DE 300 W Y TIEMPO DE 10 MIN. ....	62
FIGURA 6.10. MICROANÁLISIS DE LOS RESIDUOS DEL TRATAMIENTO DE CNFS CON HNO <sub>3</sub> AL 70% VOL., ENERGÍA DE MICROONDAS CON POTENCIA DE 300 W Y TIEMPO DE A) 5 MIN Y B) 15 MIN. ....	63
FIGURA 6.11. ESPECTRO DE FT-IR (KBR) DE CNFS MODIFICADAS CON HNO <sub>3</sub> AL 70% VOL. EFECTO DEL TIEMPO Y DE LA POTENCIA. ....	65
FIGURA 6.12. ESPECTROS DE FT-IR (KBR) DE CNFS MODIFICADAS CON TRATAMIENTO DE 15 MIN Y HNO <sub>3</sub> DE CONCENTRACIÓN 70% Ó 40% VOL. Y, 300 Ó 600 W DE POTENCIA. ....	66
FIGURA 6.13. ESPECTRO DE FT-IR (KBR) DE MCNFS. EFECTO DEL TRATAMIENTO CON TIEMPO DE 5 Y DE 15 MIN, 300 W DE POTENCIA Y HNO <sub>3</sub> AL 70% VOL. SOBRE LA FUNCIONALIZACIÓN DE CNFS CON GRUPOS CARBOXÍLICOS. ....	67
FIGURA 6.14. DISPERSIÓN EN AGUA DE (A) CNFS Y DE (B) MCNFS CON TRATAMIENTO DE 15 MIN, HNO <sub>3</sub> AL 70% Y POTENCIA DE 300 W. ....	68
FIGURA 6.15. DISPERSIÓN EN AGUA DE (A) CNFS Y DE (B) MCNFS CON TIEMPO DE TRATAMIENTO DE 5 MIN, HNO <sub>3</sub> AL 70% Y POTENCIA DE 300 W. ....	69
FIGURA 6.16. DISPERSIÓN EN AGUA DE (A) CNFS Y DE (B) MCNFS CON TIEMPO DE TRATAMIENTO DE 5 MIN, HNO <sub>3</sub> AL 70% Y POTENCIA DE 300 W. ....	70
FIGURA 6.17. TERMOGRAMAS DE CNFS Y MCNF CON TRATAMIENTO DE 15 MIN, POTENCIAS DE 300 Ó 600 W Y HNO <sub>3</sub> AL 70% VOL. ....	73
FIGURA 6.18. TERMOGRAMAS DE TGA DE CNFS Y DE MCNF CON HNO <sub>3</sub> AL 70% VOL., POTENCIA DE 300 W Y TIEMPOS DE 5 Y DE 15 MIN RESPECTIVAMENTE. ....	74
FIGURA 6.19. ESPECTRO DE FT-IR (KBR) DE MCNFS MODIFICADAS CON HNO <sub>3</sub> AL 70% VOL., ENERGÍA DE MICROONDAS DE 300 W DE POTENCIA Y TIEMPO DE 5 MIN. EFECTO DEL CALENTAMIENTO A 100 Y A 300°C SOBRE LA ESTABILIDAD TÉRMICA DE LOS GRUPOS CARBOXÍLICOS. ....	76

FIGURA 6.20.	MICROGRAFÍAS DE A) PET/CNFS (96/4) Y B) PET/MCNFS (96/4).	78
FIGURA 6.21.	MICROGRAFÍAS DE TEM DE A) Y B) PET/CNFS (98/2)	79
FIGURA 6.22.	MICROGRAFÍAS DE TEM DE A) Y B) PET/MCNFS (98/2)	79
FIGURA 6.23.	DETERMINACIÓN DE $(T_m^0)$ DE PET CRISTALIZADO ISOTÉRMICAMENTE A DIFERENTES TEMPERATURAS DE CRISTALIZACIÓN DURANTE 30 MIN.	82
FIGURA 6.24.	TIEMPO DE CRISTALIZACIÓN EN A) PET Y EN B) PET/CNFS (96/4) CRISTALIZADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS ISOTÉRMICAS.	84
FIGURA 6.25.	TERMOGRAMAS DE DSC EN PET Y NANOCOMPUESTOS DE PET/CNFS CON DIFERENTES VELOCIDADES DEL ENFRIAMIENTO.	86
FIGURA 6.26.	TERMOGRAMAS DE DSC EN PET Y NANOCOMPUESTOS DE PET/MCNFS CON DIFERENTES VELOCIDADES DEL ENFRIAMIENTO.	87
FIGURA 6.27.	GRÁFICA DE TIEMPO DE INDUCCIÓN A LA CRISTALIZACIÓN VS. VELOCIDAD DE CRISTALIZACIÓN EN PET Y NANOCOMPUESTOS.	88
FIGURA 6.28.	GRÁFICA DE TEMPERATURA PICO DE CRISTALIZACIÓN ( $T_{c,p}$ ) EN PET Y NANOCOMPUESTOS VS VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO DE 5, 10, 15 Y 20 °C/MIN.	89
FIGURA 6.29.	GRAFICO DE CRISTALINIDAD RELATIVA $\theta(T)$ EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE A) PET B) PET/CNFS (98/2) Y C) PET/CNFS (96/4).	92
FIGURA 6.30.	GRÁFICAS DE OZAWA PARA A) PET Y B) PET/CNFS (96/4).	94
FIGURA 6.31.	ÍNDICES DE OZAWA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA PARA PET Y NANOCOMPUESTOS.	96
FIGURA 6.32.	GRÁFICA DE CONSTANTE CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN (K) DE PET Y NANOCOMPUESTOS EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.	98
FIGURA 6.33.	PATRONES DE SAXS PARA MUESTRAS DE PET Y NANOCOMPUESTOS EN INTENSIDAD I(S) EN FUNCIÓN DEL VECTOR DE DISPERSIÓN (S).	100
FIGURA 6.34.	DIFRACTOGRAMAS DE WAXD DE A) PET B) PET/CNFS (98/2) Y C) PET/CNFS (96/4), CON LA INTENSIDAD EN FUNCIÓN DE $2\theta$	102
FIGURA 6.35.	DIFRACTOGRAMAS DE WAXD DE A) PET B) PET/MCNFS (98/2) Y C) PET/MCNFS (96/4) CON INTENSIDAD EN FUNCIÓN DE $2\theta$	103

FIGURA 6.36. PATRONES DE WAXD DE MUESTRAS DE A) PET B) PET/CNFS (96/4) C) PET/MCNFS (96/4) CRISTALIZADOS NO-ISOTÉRMICAMENTE A 10°C/MIN.....	105
FIGURA 6.37. TERMOGRAMAS DE FUSIÓN POR DSC DE A) PET B) PET/CNFS (98/2) Y C) PET/CNFS (96/4) CRISTALIZADAS A 5, 10, 15 Y 20°C/MIN Y CALENTADAS CON UNA VELOCIDAD DE 10°C/MIN. ....	106
FIGURA 6.38. TERMOGRAMA DE FUSIÓN POR DSC DE A) PET B) PET/MCNFS (98/2) Y C) PET/MCNFS (96/4) CRISTALIZADAS A 5, 10, 15 Y 20°C/MIN.....	107
FIGURA 6.39. TERMOGRAMAS DE MDSC DE MUESTRAS DE A) PET B) PET/CNFS (96/4) Y C) PET/MCNFS (96/4).....	109
FIGURA 6.40. GRÁFICA DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA ( $\sigma$ ) DE NANOCOMPUESTOS DE PET/CNFS (96/4) Y PET/MCNFS (96/4), EN FUNCIÓN DE LA VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO ( $\phi$ )..	113
FIGURA 6.41. GRÁFICA DE MÓDULO ELÁSTICO ( $E'$ ) DE MUESTRAS DE PET DE NANOCOMPUESTOS DE PET/CNFS (96/4) Y PET/MCNFS (96/4) EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA. ....	115
FIGURA 6.42. GRÁFICA DE PÉRDIDA DE PESO EN FUNCIÓN DEL CALENTAMIENTO, EN PET Y EN NANOCOMPUESTOS DE PET/CNFS (96/4) Y PET/MCNFS (96/4). ....	117
FIGURA 6.43. MICROGRAFÍAS DE A) PBT/CNFS (96/4) Y B) PBT/MCNFS (96/4).....	121
FIGURA 6.44. GRÁFICA DE DETERMINACIÓN DE ( $T_m^0$ ) DE PBT CRISTALIZADO ISOTÉRMICAMENTE A DIFERENTES TEMPERATURAS DE CRISTALIZACIÓN DURANTE 30 MIN.....	123
FIGURA 6.45. TERMOGRAMA DE ENFRIAMIENTO TÍPICO EN DSC EN NANOCOMPUESTOS DE A) PBT B) PBT/CNFS Y C) PBT/MCNFS.....	125
FIGURA 6.46. GRÁFICA DE TIEMPO DE INDUCCIÓN A LA CRISTALIZACIÓN DE PBT/CNFS (96/4) Y MCNFS (96/4) Y PET/CNFS (96/4). ....	126
FIGURA 6.47. GRÁFICA DE TEMPERATURA PICO DE CRISTALIZACIÓN ( $T_{C,p}$ ) PARA PBT, PBT/CNFS (96/4), PBT/MCNFS (96/4) ENFRIADOS A 2, 10 Y 20°C/MIN. ....	127
FIGURA 6.48. ISOTERMAS DE TIEMPO MEDIO DE CRISTALIZACIÓN ( $T_{1/2}$ ) EN PBT Y EN PBT/CNFS (96/4) CRISTALIZADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS ISOTÉRMICAMENTE. ....	130
FIGURA 6.49. GRÁFICA DE TIEMPO MEDIO ( $T_{1/2}$ ) DE CRISTALIZACIÓN EN FUNCIÓN DE LA $T_c$ DE PBT, PET Y NANOCOMPUESTOS CON CNFS (96/4). ....	132



FIGURA 6.50.	DIFRACTOGRAMAS DE WAXD DE A) PBT B) PET/CNFS (96/4) Y C) PET/MCNFS (96/4) CON INTENSIDAD EN FUNCIÓN DE $2\theta$ .	134
FIGURA 6.51.	TERMOGRAMAS DE FUSIÓN DE DSC PARA PBT, PBT/CNFS (96/4) Y PBT/MCNFS (96/4) EN MUESTRAS CRISTALIZADAS CON DIFERENTES VELOCIDADES DE ENFRIAMIENTO.	137
FIGURA 6.52.	TERMOGRAMAS DE FUSIÓN DE DSC PARA PET, PET/CNFS (96/4) Y PET/MCNFS (96/4) EN MUESTRAS CRISTALIZADAS CON DIFERENTES VELOCIDADES DE ENFRIAMIENTO.	137
FIGURA 6.53.	GRÁFICO DE PÉRDIDA DE PESO EN FUNCIÓN DEL CALENTAMIENTO DE PBT, PET Y NANOCOMPUESTOS.	140
FIGURA 6.54.	ESQUEMA COMPARATIVO DE LA ESTRUCTURA DE PET Y DE PBT (A) Y DE LA NATURALEZA DE LAS CNFS (B).	142
FIGURA 6.55.	ESQUEMA REPRESENTATIVO DE A) MALLA DE GRAFENO IDEAL B) GRAFENO Y DÍMERO DE PET C) GRAFENO Y DÍMERO DE PBT.	144
FIGURA 6.56.	REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL MECANISMO PROPUESTO PARA LA DEPOSICIÓN DE CADENAS DÍMEROS DE PET Y DE PBT SOBRE LA SUPERFICIE DE NANOFIBRAS (CNFS) Y DE NANOFIBRAS MODIFICADAS (MCNFS).	146
FIGURA 6.57.	ESQUEMA DEL MECANISMO PROPUESTO DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN NANOCOMPUESTOS DE PET/CNFS, PET/MCNFS Y PBT/CNFS.	149

---

# 11. INDICE DE TABLAS

---

TABLA 2.1.	ÍNDICES DE MILLER DEL PET.....	9
TABLA 2.2.	PARÁMETROS DE CRISTALINIDAD DEL PBT .....	14
TABLA 2.3.	ÍNDICES DE MILLER DEL PBT .....	14
TABLA 2.4.	ÍNDICES DE AVRAMI.....	21
TABLA 5.1.	COMPOSICIÓN DE LAS MEZCLAS PREPARADAS Y SU IDENTIFICACIÓN CORRESPONDIENTE.....	43
TABLA 6.1.	PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE CNFS MODIFICADAS CON HNO <sub>3</sub> CON CONCENTRACIONES DE 40 Y 70% VOL., TIEMPO DE 15 MIN Y POTENCIAS DE 300 Y DE 600 W.....	54
TABLA 6.2.	CONDICIONES DE TRATAMIENTO DE CNFS Y SU GRADO DE FUNCIONALIZACIÓN CON GRUPOS CARBOXÍLICOS.....	71
TABLA 6.3.	GRADO DE CARBOXILACIÓN DE CNFS Y DE MCNFS MODIFICADAS CON HNO <sub>3</sub> AL 70% VOL., POTENCIA DE 300W Y TIEMPOS DE 5, 10 Y 15 MIN.....	71
TABLA 6.4.	VALORES DE (( $T_m^0$ ) PARA PET Y NANOCOMPUESTOS .....	82
TABLA 6.5.	TIEMPO MEDIO DE CRISTALIZACIÓN DE PET Y NANOCOMPUESTOS CRISTALIZADOS ISOTÉRMICAMENTE A DIFERENTES TEMPERATURAS. ....	84
TABLA 6.6.	ÍNDICE DE OZAWA (N), GEOMETRÍA DE CRECIMIENTO CRISTALINO A DIFERENTES TEMPERATURAS Y CONSTANTE CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN (K) PARA PET Y NANOCOMPUESTOS A DIFERENTES TEMPERATURAS.....	94
TABLA 6.7.	VALORES DEL PERIODO LARGO (L) PARA PET Y NANOCOMPUESTOS CON CNFS Y CON MCNFS. 101	
TABLA 6.8.	FRACCIÓN CRISTALINA ( $X_c$ ) DE MUESTRAS DE PET, PET/CNFS (96/4) Y PET/MCNFS (96/4) EN MUESTRAS ENFRIADAS A 10°C/MIN.....	104
TABLA 6.9.	ENTALPÍAS DE CRISTALIZACIÓN Y DE FUSIÓN EN ANÁLISIS DE MDSC EN PET Y NANOCOMPUESTOS.....	110

TABLA 6.10.	RESISTENCIA, RESISTENCIA VOLUMÉTRICA Y CONDUCTIVIDAD DE PET Y NANOCOMPUESTOS CON DIFERENTES VELOCIDADES DE ENFRIAMIENTO.....	113
TABLA 6.11.	VALORES DE ( $T_m^0$ ) PARA PBT, PET Y NANOCOMPUESTOS.....	123
TABLA 6.12.	COMPARACIÓN EN EL DESPLAZAMIENTO EN LA $T_{c,p}$ EN NANOCOMPUESTOS DE CNFS CON PBT Y CON PET CON $\varphi=10^\circ\text{C}/\text{MIN}$ .....	128
TABLA 6.13.	TIEMPO MEDIO ( $T_{1/2}$ ) DE CRISTALIZACIÓN DE PET, PET/CNF (96/4), PBT Y PBT/CNF (96/4). .....	131
TABLA 6.14.	FRACCIÓN CRISTALINA ( $X_c$ ) DE MUESTRAS DE PET, PET/CNFS (96/4) Y PET/MCNFS (96/4) EN MUESTRAS ENFRIADAS A $10^\circ\text{C}/\text{MIN}$ .....	135
TABLA 6.15.	CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA ( $\sigma$ )DE NANOCOMPUESTOS DE PBT Y DE PET CON ENFRIAMIENTO CONTROLADO DE $10^\circ\text{C}/\text{MIN}$ .....	139
TABLA 6.16.	RESUMEN COMPARATIVO DE NANOCOMPUESTOS DE PET .....	143
TABLA 6.17.	RESUMEN COMPARATIVO DE NANOCOMPUESTOS DE PBT.....	143

---

# APÉNDICE I

---

## Ruta de titulación para la determinación del porcentaje de grupos carboxílicos

### Objetivo

Evaluar cuantitativamente contenido de grupos carboxílicos en CNFs mediante titulación ácido-base, con la finalidad de conocer la cantidad porcentual de grupos carboxílicos presentes sobre su superficie.

### Metodología

#### Material y equipo de laboratorio:

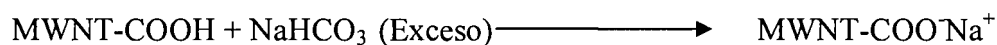
- CNFs funcionalizados mediante ácido nítrico y microondas
- Soluciones 0.05 N de  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- Buretas, micro bureta, matraces Erlenmeyer de 50 ml, matraz bola con llave lateral 250 ml, matraces de aforación de 250 ml, 500 ml y 1 l, estufa, agua destilada, agua desionizada, balanza analítica, parrilla de calentamiento con agitación, equipo de filtrado, argón o nitrógeno, soporte universal y potenciómetro.

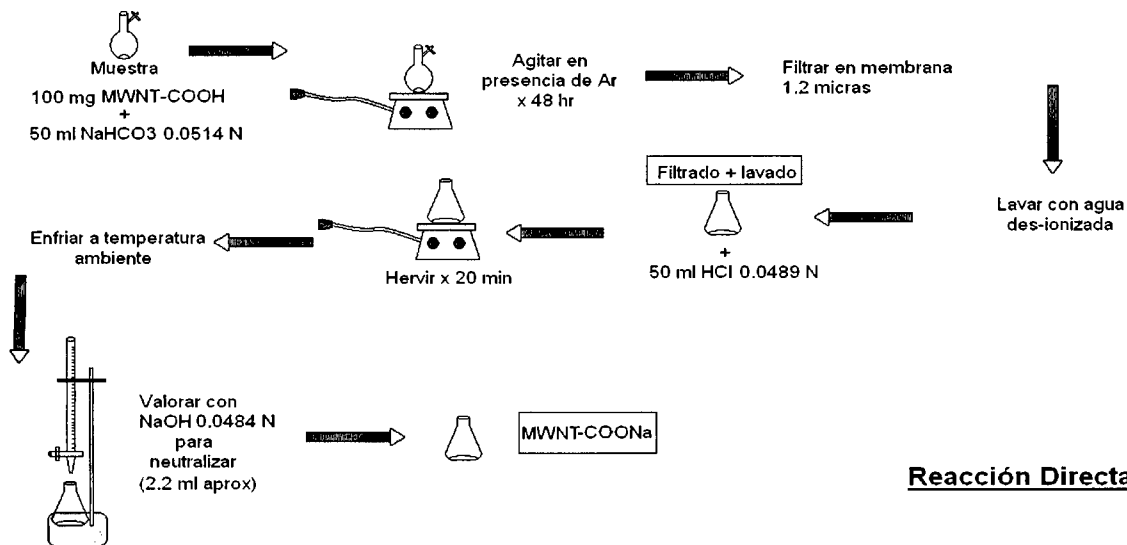
### Método

Preparación de soluciones valoradas e indicadores

- Se prepararon las soluciones 0.05 N de  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y se utilizaron para la siguiente reacción de titulación de las CNFs modificadas.

#### Reacción de Titulación:





### Cálculos de la reacción:

#### 1era Etapa:

Adición de 50 ml de NaHCO<sub>3</sub> 0.05 N

$$\text{eq NaHCO}_3 = (N) (\text{Vol})$$

$$\text{eq} = (0.05 \text{ N}) (0.05 \text{ lt})$$

$$\text{eq} = 0.0025$$

$$\text{Los eq del HCl son: } (N) (V) = (0.05) (0.05) = 0.0025$$

0.0025 - X → Cantidad que sustituye al Hidrógeno

$$\text{eq} = \text{mol}$$

#### 2nda Etapa:

En esta etapa se neutralizan los equivalentes de NaHCO<sub>3</sub> presentes y permanece el HCl proporcional a la cantidad de Na<sup>+</sup> que forma parte de la base conjugada en la nanoestructura.

#### 3ra Etapa:

Titulación de HCl con NaOH

$$(0.05 \text{ N}) (0.0022 \text{ lt}) = 0.00011 \text{ eq de HCl} = 0.11 \text{ meq}$$

$$M = \frac{\text{gr}}{(\text{PM}) (\text{lt})}$$

$$\text{gr} = (\text{PM}) (\text{lt}) M$$

$$\text{gr} = (40) (0.0022) (0.05)$$

$$\text{gr} = 0.0044$$

$$\text{mol} = \frac{0.0044}{40} = 0.00011 = 0.11 \text{ mmol}$$

### Relación Porcentual:

$$\frac{98.86 \text{ mg de muestra}}{1000} = \frac{0.0988 \text{ g}}{12 \text{ g/mol}} = 8.2383 \text{ mmol}$$

Suponiendo que toda la muestra está constituida por carbono

$$\frac{0.11}{8.2383} = 0.013 \times 100 = 1.3\% \text{ de grupos carboxílicos}$$

### Referencias:

1. Hu H, Bhowmik P, Hamon MA, Itkis ME, Haddon RC. *Chem. Phys. Lett.* **2001**; 345: 25
2. Hu H, Zhao B, Itkis ME, Haddon RC. *J. Phys. Chem. B* **2003**; 107: 13838
3. Wang Y, Iqbal Z, Mitra S. *Carbon* **2005**; 43: 1015

## APÉNDICE II

### Introducción

#### Capacitores

De acuerdo a la electricidad y a la electrónica, un capacitor o condensador es un dispositivo que almacena energía eléctrica, debido a lo cual se puede describir como un componente pasivo. Entre otras geometrías, un capacitor puede estar formado por un par de placas paralelas, que consiste de dos superficies conductoras separadas por un material dieléctrico, cuya propiedad principal es ser polarizable; debido a esta propiedad, las cargas eléctricas presentes en el dieléctrico se orientan de acuerdo al campo eléctrico al cual sea sometido el sistema (figura II.1) y, además, evita que las cargas eléctricas pasen de una placa a otra.

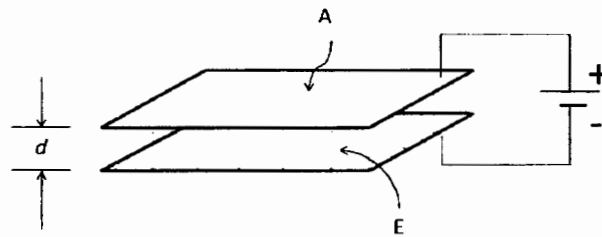


Figura II.1 Capacitor de placas paralelas con área de placa A y distancia entre las placas  $d$ .

#### Definición de capacitancia

Si se coloca una carga negativa en un conductor, una carga positiva de igual magnitud se mantendrá en equilibrio, lo cual aplica para dos placas iguales y opuestas con una diferencia de potencial entre ellas ( $V$ ), como se indica en la figura II.1. Debido a que todos los puntos en la superficie y en el interior de cualquier conductor, cargado o descargado, se encuentran con mismo potencial,  $V$  representa la diferencia de potencial entre cualquier punto de un conductor y cualquier punto del otro. Esta pareja de conductores con cargas opuestas forman un capacitor. La propiedad eléctrica que se asocia a un capacitor es la capacitancia  $C$ , que es la medida de la cantidad de cargas eléctricas que puede almacenar un capacitor y se define con la ecuación II.1:

$$C=Q/V$$

Ec. II.1

En donde  $C$  es la capacitancia;  $Q$  es la carga y  $V$  es el voltaje. Las unidades de capacitancia son Coulomb/Volt, que reciben el nombre de Farad o faradio.

Un faradio es una unidad de carga grande; en la práctica, la capacitancia está representada por microfaradios ( $\mu\text{f}$ ), nanofaradios ( $\text{nf}$ ) o picofaradios ( $\text{pf}$ ). En un capacitor de placas paralelas, cada una con área superficial  $A$  y separadas por una distancia  $d$ , la separación entre placas es pequeña en comparación con el tamaño de las placas. Debido a que el campo eléctrico  $E$  es uniforme en todo el espacio entre las placas se dice  $E$  es igual a la relación del voltaje y la distancia entre las placas (ecuación II.2):

$$E = V/d \quad \text{Ec. II.2}$$

A partir de la Ley de Gauss, se encontró que el campo eléctrico  $E$ , cerca de la superficie de cualquier conductor, se relaciona con la densidad superficial de cargas ( $\sigma$ ) y se describe con la ecuación II.3:

$$E = \sigma/\epsilon_0 \quad \text{Ec. II.3}$$

En la ecuación II.3,  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica en el vacío  $8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$ . Para un capacitor de placas paralelas,  $\sigma$  es constante en toda el área  $A$  de cada placa y se relaciona con la carga  $Q$  mediante la ecuación II.4:

$$\sigma = Q/A \quad \text{Ec. II.4}$$

Sustituyendo en la ecuación II.1, se obtiene la ecuación II.5:

$$C = Q/V = Q/Ed = \epsilon_0 Q/\sigma d = \epsilon_0 A Q/Qd = \epsilon_0 A/d \quad \text{Ec. II.5}$$
$$C = \epsilon_0 A/d$$

Lo que muestra que la capacitancia es proporcional al área de la placa e inversamente proporcional a la distancia entre ellas (Weidner y Sells, 1979; Kittel, 2005).

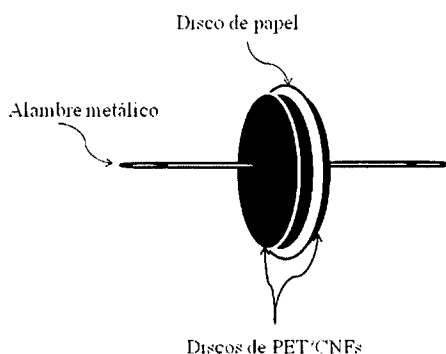
Bajo el concepto de capacitor de placas paralelas, se desarrolló un prototipo, sustituyendo las placas conductoras metálicas por placas semiconductoras de los nanocompuestos de PET. La aplicación de CNFs o de CNTs en nanocompuestos que se usan para construir dispositivos electrónicos como transistores y capacitores, ha sido reportada por diferentes autores y surge como un área de importancia tecnológica en la actualidad, como señalan Jayalakshmi y Balasubramanian (2008) en un review acerca de capacitores; McDonough y col. (2009) prepararon supercapacitores con grandes áreas superficiales utilizando este tipo de nanoestructuras. Zhou y col (2008) prepararon nanocompuestos con resinas epóxicas y CNTs,



estudiando el cambio en las propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas; encontrando incremento en la capacitancia y disminución de la resistencia eléctrica cuando el contenido de CNTs se incrementa. Navi y col. (2010) construyeron transistores de efecto de campo con nanotecnología basada en CNTs, mismos que se pueden utilizar como dispositivos de bajo consumo de energía, para lo cual utilizaron CNFs y polianilina.

### *Prototipo experimental*

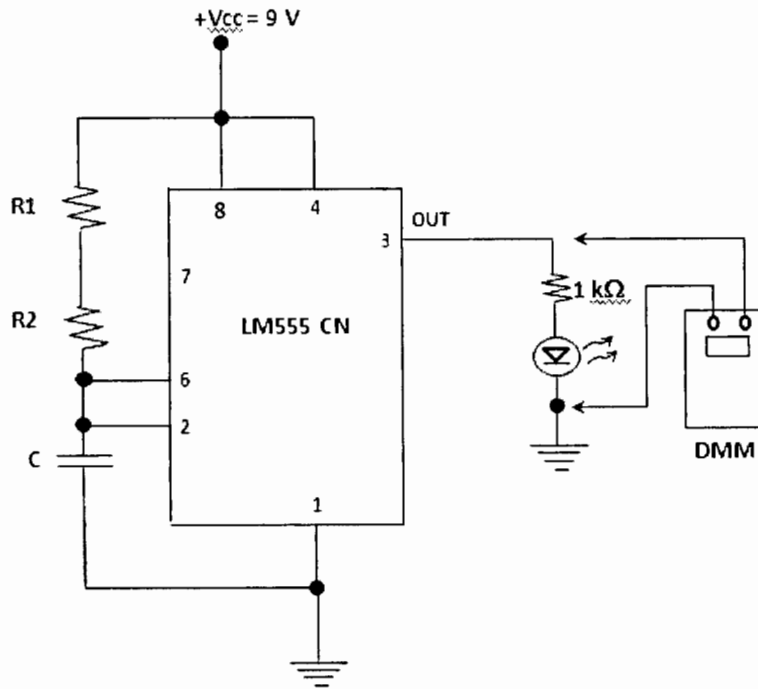
El prototipo desarrollado se representa en la figura II.2. Como placas conductoras se utilizaron discos de PET/CNFs (96/4) con enfriamiento controlado de 10°C/ min y conductividad de  $5.8 \times 10^{-4}$  S/cm. Como material dieléctrico se utilizó papel de 0.9 mm de espesor. Las muestras utilizadas fueron las que presentaron mayor conductividad de las que se prepararon durante el desarrollo del trabajo de investigación.



**Figura II.2.** Representación del capacitor construido a partir de PET/CNFs (96/4) como placas conductoras y papel como dieléctrico.

### *Desarollo experimental*

A las dos placas, con el papel como dieléctrico, se les colocaron electrodos de cobre; para unirlos se aplicó una capa de pintura de plata y, se evaluó la capacitancia, utilizando un circuito como el que se presenta en la figura II.3. Para construir el circuito, se utilizó un LM555 CN; circuito integrado cuya función primordial es la de producir pulsos de temporización con precisión que, además, puede funcionar como oscilador de frecuencia. Este tipo de circuito es manufacturado por Fairchild Semiconductor ([www.fairchild.semi.com](http://www.fairchild.semi.com)).



**Figura II.3.** Circuito eléctrico para evaluar la capacitancia del capacitor o condensador construido con PET/CNFs (96/4) como placas conductoras y papel como dieléctrico.

El cálculo de la capacitancia se realizó con dos frecuencias: 15 440 y 32 600 Hz. La evaluación se realizó utilizando la fórmula (ecuación II.6):

$$f = 1.44 / (R1 + 2R2) * C \quad \text{Ec. II.6}$$

En donde 1.44 es una constante del circuito; F la frecuencia en Hz; R1 es una de las resistencias del circuito y es igual a 480 000  $\Omega$  y R2 es otra de las resistencias del circuito con valor de 474 000  $\Omega$ .

De esta manera, con 32 600 Hz de frecuencia:

$$C = 1.44 / (474\,000 + 2 * 480\,000) * 32\,600$$

$$C = 30.8 \text{ pF}$$

Con frecuencia de 15 440 Hz; 1.045: R1= 1.045 MΩ y R2 = 1001 MΩ:

$$C = 1.44 / (1.045 \times 10^6 + 2 * 1.001 \times 10^6) * C$$

$$C = 30.6 \text{ pF}$$

Los valores de capacitancia obtenidos fueron de 30.8 y de 30.6 pf, lo que muestra que, bajo diferentes frecuencias y con diferentes resistencias, los valores de capacitancia se encuentran muy cercanos.

### *Conclusiones*

El resultado, del orden de pF, muestra que la capacitancia del dispositivo construido, aunque son bajos, se encuentra dentro del intervalo de condensadores comerciales. La naturaleza de los materiales utilizados para la construcción del dispositivo desarrollado, ofrece el potencial de poder crear dispositivos con diferentes geometrías y propiedades, mismos que puedan tener aplicaciones en el campo de la electricidad y de la electrónica.

### **Referencias:**

- 1) Weidner RT, Sells RL. *Elementary Modern Physics* Allyn & Bacon. Boston, Massachusetts **1973**
- 2) Kittel, Ch. *Introduction to Solid State Physics* John Wiley and Sons **2005**
- 3) Jayalakshmi M, Balasubramanian K. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2008**; 1196
- 4) Zhou YX, Wu PX, Cheng Z-Y, Ingram J, Jeelani S. *Express Polymer Letter* **2008**; 2(1) 40
- 5) McDonough JR, Choi JW, Yang Y, La Mantia F. *Appl. Phys. Lett.* **2009**; 95, 243109
- 6) Navi K, Rad RS, Moaiyeri MH, Momeni A. *Nano-Micro Lett.* **2010**; 2 (2): 112

---

## GLOSARIO

---

$T_m^0$	Temperatura de fusión de equilibrio
a, b, c	Longitud de los lados de la celda unitaria
C	Concentración
CNF	Nanofibra de carbono
CNT	Nanotubo de carbono
DMA	Análisis mecánico dinámico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
$E'$	Respuesta elástica del material a la deformación
$E''$	Módulo de pérdida
$E''/E'$	Relación de los módulos de pérdida y de elasticidad. $\tan \delta$ .
EVA	Etilen vinil acetato
FE SEM	Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo
FTIR	Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier
h, k, l	Índices de Miller
$H_2SO_4$	Ácido Sulfúrico
HCl	Ácido clorhídrico
$HNO_3$	Ácido Nítrico
iPP	Polipropileno isotáctico
k	Constante cinética de cristalización
$L=2\pi q_{máx}$	Período largo, distancia entre dos lamelas adyacentes.
MCNF	Nanofibra de carbon modificada
$M_n$	Peso molecular promedio en número
MT DSC	Calorimetría diferencial de barrido con temperatura modulada
$M_w$	Peso molecular promedio en peso
MWCNT	Nanotubo de carbon de paredes múltiples
n	Índice de Avrami o de Ozawa
$NaHCO_3$	Bicarbonato de sodio
NaOH	Hidróxido de sidio
PBT	Polibutilen tereftalato

PET	Polietilen tereftalato
PEN	Polietilen naftalato
PMMA	Polimetil metacrilato
POM	Microscopía óptica de luz polarizada
PP	Polipropileno
q	Vector de dispersión
$R=V/I$	Ley de Ohm. La resistencia eléctrica es igual al voltaje (Volts) dividido por la intensidad de la corriente (Amp)
S/m	Conductividad eléctrica volumétrica (siemens/m)
SAXS	Dispersión de rayos X en ángulo bajo
SWCNT	Nanotubo de carbon de pared sencilla
$t_{1/2}$	Tiempo medio de cristalización
$t_c$	Tiempo de cristalización
$T_c$	Temperatura de cristalización
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA	Análisis termogravimétrico
$T_{p,c}$	Temperatura pico de cristalización
UHMWPE	Polietileno de ultra alto peso molecular
V	Volumen
$VR= R*S/L$	Resistividad en volumen (Ohm.cm). R: resistencia del material al flujo de la carga eléctrica. S: superficie del electrodo. L: distancia entre los electrodos
WAXD	Dispersión de rayos X en ángulo amplio
$X_c$	Fracción cristalina
$\Delta H_{rc}$	Entalpía de recristalización
$\alpha, \beta, \gamma$	Ángulos que definen la celda unitaria
$\epsilon$	Campo eléctrico
$\phi$	Velocidad de enfriamiento
$\theta(T)$	Fracción cristalina formada en el tiempo t
$\sigma$	Conductividad eléctrica evaluada volumétricamente