## **TESIS CON CARACTER ABIERTO**

# PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

TITULO: <u>Estudio del Efecto de la Funcionalización de Nanofibras de</u> <u>Carbono en las Propiedades Mecánicas de Compuestos Poliméricos</u> <u>Nanoestructurados.</u>

ASESOR: Dr. Luis Francisco Ramos de Valle 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 <u>5</u> de <u>Diciembre</u> de <u>2005</u>



Sello de la Institución

Dr. Juan Méndez Nonell Director General del CIQA



# CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

# TESIS

## Estudio del efecto de la funcionalización de nanofibras de carbono en las propiedades mecánicas de compuestos poliméricos nanoestructurados

Presentado por:

Octavio Morales Teyssier

Para Obtener el Grado de:

# Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesor:

Dr. Luis Francisco Ramos de Valle

Saltillo, Coahuila

Diciembre de 2005

#### CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

#### **TESIS**

Estudio del Efecto de la Funcionalización de Nanofibras de Carbono en las Propiedades Mecánicas de Compuestos Poliméricos Nanoestructurados

Presentada por:

#### **OCTAVIO MORALES TEYSSIER**

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Luis Francisco Ramos de Valle

**SINODALES** 

Saúl Sánchez **Valdes** Dr

Dr. Saal Sanchez Valdes Presidente

Dr. Carlos A. Avila Orta Secretario

Dr. Felipe Avalos Belmontes 1er. Vocal

Saltillo, Coahuila



Diciembre, 2005

2 4 ENE 2006



## 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 5 de Diciembre de 2005

OCTAVIO MORALES TEYSSIER

Nombre y Firma

# Dedicatoria

.

.

1

.

.

A n	is padres:		
	Hermelinda Teyssier Osorio	У	Manuel Morales Deolarte
A n	is Hermanos		
	Manuel, Concepción y Raquel		Gracias por existir.
In I	Memoriam		
	Manuel Morales Gutiérrez	У	Concepción Deolarte de Morales
en peor cuando todo conspira y corroe y las horas, días, semanas años parecen desperdiciados- tendido sobre mi cama en la oscuridad mirando hacia el techo concibo lo que muchos considerarán un detestable pensamiento: aún es agradable ser Octavio. Si mi voz muriera en tierra, llevadla al nivel del mar y dejadla en la ribera. Llevadla al nivel del mar y nombradla capitana de un blanco bajel de guerra. iOh mi voz condecorada con la insignia marinera:			(De la tinta de Charles Bukowski)
	sobre el corazón un al y sobre el ancla una el v sobre la estrella el v	ncia, strella, iento,	

#### CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

#### Resumen

El objetivo de la presente tesis es desarrollar un material nanoestructurado que pueda mostrar propiedades mecánicas similares a la de materiales compuestos tradicionales mediante la adición de tan solo pequeñas cantidades de una fibra de carbono nanoestructurada en matrices poliméricas. Es de esperar que la adición de esta fibra de carbono nanoestructurada incremente la rigidez y tenacidad así como otras propiedades típicas de materiales compuestas. Para el logro de tal objetivo se condujo una investigación sistemática con el propósito de desarrollar un material nanoestructurado que involucre la "funcionalización" de las fibra de carbono nanoestructurada utilizando un método a base de peróxidos; La preparación de los muestras para su posterior análisis fue realizado en "fundido" utilizando una cámara de mezclado con diferentes concentraciones de fibra de carbono nanoestructurada en los compuestos estudiados. El resultado principal del presente trabajo de tesis incluye mejoras en las propiedades mecánicas, y mecánico – dinámico.

#### AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a mi asesor de tesis Dr. Luís F. Ramos de Valle por su contribución y apoyo en el desarrollo de la presente tesis.

A la Lic. Hilda Lucia Prado López, al Ing. Alberto Cárdenas y al M. C. Jesús Quiroz del departamento de Ensayos Físico mecánicos por el apoyo brindado en la preparación de probetas y realización de pruebas mecánicas.

A la M. C. Blanca Huerta del Laboratorio central por el apoyo brindado en la realización de pruebas mecánico – dinámicas.

## TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCION	1
2. ANTECEDENTES	4
<ul> <li>2.1. GENERALIDADES <ul> <li>2.1.1. Compuestos poliméricos</li> <li>2.1.2. Poliestireno</li> <li>2.1.3. Generalidades de las fibras de carbono nanométricas</li> </ul> </li> <li>2.2. FIBRAS DE CARBONO NANOESTRUCTURADAS COMO REFUERZO EN COMPUESTOS POLIMÉR <ul> <li>2.2.1. Nanocompuestos</li> </ul> </li> <li>2.3. FUNCIONALIZACIÓN DE LAS FIBRAS DE CARBONO NANOMÉTRICAS</li> <li>2.4. OBJETIVOS: <ul> <li>2.5. HIPÓTESIS:</li> </ul> </li> </ul>	4 4 5 11 81COS 17 17 20 21 21
3. ESTUDIO PRELIMINAR	22
<ul> <li>3.1. PARTE EXPERIMENTAL</li> <li>3.1.1. Materiales</li> <li>3.1.2. Procedimiento experimental.</li> <li>3.1.3. Preparación de muestras.</li> <li>3.1.4. Caracterización.</li> <li>3.1.4.1. Poliestireno</li> <li>3.1.4.2. Nanofibras de Carbono (CNF)</li> <li>3.1.4.3. Caracterización de los nanocompuestos</li> <li>3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</li> <li>3.2.1. Efecto de las condiciones de operación.</li> <li>3.2.2. Efecto del contenido de CNF</li> </ul>	22 22 23 24 27 27 28 32 36 36 36 42
4. FUNCIONALIZACION MEDIENTE EL USO DE PEROXIDOS	47
<ul> <li>4.1. PARTE EXPERIMENTAL</li> <li>4.1.1. Materiales y equipos</li> <li>4.1.2. Metodología</li> <li>4.1.3. Preparación de muestras.</li> <li>4.1.4. Caracterización.</li> <li>4.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</li> <li>4.2.1. Experimento 02</li> <li>4.2.2. Experimento 02 – B</li> </ul>	47 47 48 48 49 51 51 54
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	73
6. BIBLIOGRAFÍA	75

### LISTA DE ILUSTRACIONES

Número	Página
Figura 1. a) Lam	ina grafítica formada por átomos de Carbono ubicados en los
nodos de la	os hexágonos que conforman una red coordenada (a1, a2) a partir
de los cual	es se describe la dirección de rolado de la lamina para formar
nanotubos;	b) tipo Armchair (5, 5) y c) tipo Zig – Zag (10, 0) 12
Figura 2. Diferer	tes estructuras que puede asumir el Carbono; 1. Diamante, 2.
Grafito, 3.	Fulerenos y nanotubos 12
Figura 3. Microg	rafía SEM que muestra a) Dispositivo para medir fuerzas en
tensión de l	MWNT, b) Fractura telescópica de MWNT <sup>[28]</sup> 16
Figura 4 A) Micr	ografía TEM in situ de nucleación y crecimiento de fractura en
una pelícu	la delgada MWNT – PS inducida por esfuerzo térmico; B)
modelos de	e fallas en compuesto nanoestructurados a base de MWNT. En
ambas figu	ras: a. Buena adhesión con falla tipo telescópica, b. Cavitación
durante la f	ormación de la fractura, c. Pobre adhesión por deslizamiento del
MWNT du	cante la fractura. [39] 18
Figura 5. Imágene	s de SEM que muestra el tamaño típico de los aglomerados
formados p	or las nanofibras, así como una vista a mayor magnificación en el
que se puec	en observar las fibras individuales
Figura 6. Diagram	a esquemático de un mezclador interno por lotes
Figura 7. Cámara	de mezclado por lotes tipo Brabender® con rotores tipo CAM y
moldes para	a preparar placas por compresión
Figura 8. Prensa	ndráulica con platos de calentamiento, capacidad 27 Toneladas
metricas (3)	J I oneladas inglesas)
Figura 9. Espectro	de F1 – IR de una película de Poliestireno
Figura 10. a) Cur	/a Estuerzo – Deformación de poliestireno a 23° C, b) Módulos
Ge almacen	de diferención de nonofilmos de conhere su nonotulos de conhere. 28
rigura 11. Fation	de diffacción de nanofibras de carbono y nanolubos de carbono
Eigura 12 Diferen	tog tipog de grupog que contienen evigene regultentes del grocese
de ovidenió	n adaptada da la referencia
Figure 12 Espectr	n, adaptado de la referencia
rigura 13. Especii nastillas de	V Pr utilizando un espectrofotómetro Nicolat Magna 21
Figura 14 Análicia	Abi utilizatido un espectionolonnetro inicolet Magna
Figura 14. Analish	Termo Gravimátrico de nonofibros de corbono
Figura 16 Dimons	3 remo – Gravimetrico de hanomoras de cardono
Figura 17 Diagram	Tones estanualizadas para probletas tipo I (ASTIVI $D = 0.58 = 0.53$ )
i iguia 17. Diagiai	a de cubos para mouno de 1 oung (unidades en Mira)

Figura	18. Diagrama de pareto (alpha = 0.05), las abreviaturas AB, AC, BC, ABC	
	representan los efectos combinados de los factores	37
Figura	19. Modulo de Young, variabilidad de los resultados obtenidos.	38
Figura	20. Esfuerzo y deformación a la ruptura y sus respectivas variabilidades para	
	el experimento 01	39
Figura	21. Resultados de modulo de almacenamiento (E') a 30° C, a) Diagrama de	
	cubos para modulo de almacenamiento (unidades en MPa), b) Diagrama de	
	pareto (alpha = 0.05), las abreviaturas AB, AC, BC, ABC representan los	
	efectos combinados de los factores.	40
Figura	22. Análisis Mecánico – Dinámico, pruebas 01 – A (10 min, 180° C, 70	
	RPM) y 01 – PC (15 min, 190°C, 85 RPM)	41
Figura	23. Modulo de Young para diferentes concentraciones de CNF en	
	poliestireno	42
Figura	24. Esfuerzo y Elongación a la ruptura como función de la concentración de	
	CNF	43
Figura	25. Modulo de almacenamiento (E') tomado a 30°C a diferentes	
-	concentraciones de CNF en poliestireno.	44
Figura	26. Comportamiento reológico a diferentes concentraciones de CNF en	
-	poliestireno	45
Figura	27. Variación del índice de la ley de la potencia como función del	
Ũ	contenido de CNF en el Compuesto.	46
Figura	28. Sistema de extracción soxhlet, para separar fracciones solubles de	
C	polímero de fracciones no solubles.	51
Figura	29. Resultados de modulo de Young (23° C) y modulo de almacenamiento	
U	(30° C), Exp-02.	52
Figura	30. Análisis de medias correspondiente al experimento Exp-02.	53
Figura	31. Resultados de DMA para el experimento Exp-02 (1 Hz, 5°C/min)	54
Figura	32. Análisis termo – gravimétrico, nanocompuestos de PS – CNF	
C	$(10^{\circ}C/min \text{ en } N2 - O2)$	55
Figura	33. Temperatura de inicio de la descomposición térmica, Exp – 03.	56
Figura	34. Cambios en peso molecular para PS como resultado del tratamiento a	
Ũ	diferentes niveles de tratamiento con peróxidos.	57
Figura	35. Diagrama de interacción	58
Figura	36. Grafica de superficie de Modulo de Young [MPa] vs %CNF. %	
U	Peroxido	58
Figura	37. Propiedades mecánicas a la ruptura (exp $-$ 03), a) Elongación a la	
9	ruptura v b) Esfuerzo a la ruptura	59
Figura	38. Modulo de almacenamiento como una función de la temperatura para	
	nanocompuestos PS – CNF.	61
Figura	39. Modulo de perdida como función de la temperatura para	01
0	nanocompuestos PS – CNF.	62

Figura	40. Tangente de perdida como función de la temperatura para	
	nanocompuestos PS – CNF.	63
Figura	41. Grafica de superficie de modulo de almacenamiento [MPa] vs % CNF,	
	% Peroxido	64
Figura	42. Modulo de almacenamiento (a 30°C) como función del tratamiento con	
	peroxido para nanocompuestos PS - CNF	65
Figura	43. Módulos de Almacenamiento y Pérdida como función de la temperatura	
	para nanocompuestos PS - CNF incluyendo nanocompuestos tratados con	
	peroxido	, 65
Figura	44. a) Módulos de pérdida (en Tg) y b) Tg como función del tratamiento	
	con peroxido para nanocompuestos PS - CNF	. 66
Figura	45. Curvas reométricas Viscosidad vs Esfuerzo de corte para diferentes	
	concentraciones de CNF. (Resultados a partir de reometría capilar)	. 68
Figura	46. Curvas reométricas Viscosidad vs Esfuerzo de corte para una	
	concentración de 0.5% de CNF y a diferentes niveles de tratamiento con	
	Peroxido. (Resultados a partir de reometría capilar).	. 69
Figura	47 Curvas reométricas Viscosidad vs Esfuerzo de corte para una	
	concentración de 2.0% de CNF y a diferentes niveles de tratamiento con	
	Peroxido. (Resultados a partir de reometría capilar).	. 69
Figura	48. Histograma de dispersión de micrografías tomadas a 1000 aumentos	
	para un nanocompuesto con una concentración de 2.0% de nanofibra sin	
	tratamiento químico	. 71
Figura	49. Histograma de dispersión de micrografia tomada a 1000 aumentos de un	
	nanocompuesto con una concentración de 4.0% de nanofibra con	
	tratamiento químico	. 72
Figura	50. Micrografías de SEM a dos diferentes magnificaciones que muestran	
	una buena dispersión (concentración de 2.0% de CNF y con tratamiento	
	químico)	. 72

## LISTA DE TABLAS

Número Pág	zina
Tabla 1         Propiedades físicas distintivas del poliestireno	6
Tabla 2. Métodos mas comunes de producción de tubos de carbono	
nanométricas.	. 13
Tabla 3. Valores experimentales para modulo elástico en nanotubos de carbono	. 15
Tabla 4. Materiales típicos de relleno para refuerzos estructurales. <sup>[,,]</sup>	. 16
Tabla 5. Propiedades físicas y mecánicas del PS y de las CNF	. 22
Tabla 6. Diseño experimental del estudio preliminar (Exp-01), identificación de	
muestras y condiciones de preparación.	. 23
Tabla 7. Propiedades mecánicas, Exp-01	. 38
Tabla 8. Resultados de Tg para el experimento 01.	. 42
Tabla 9 Transición vítrea nanocompuestos PS – CNF a diferentes	
concentraciones de CNF	44
Tabla 10. Propiedades importantes de los peróxidos empleados.	. 47
Tabla 11. Diseño de análisis de varianza, Exp – 02	48
Tabla 12. Diseño experimental, Exp – 03.	. 48
Tabla 13. Resultados del experimento Exp – 2	. 54

## LISTA DE ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

AFM	Microscopia de Fuerzas Atómicas.
DCP	Peroxido de Di – cumilo (Dicumil Peroxide)
DMA	Análisis Mecánico - Dinámico
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
FTIR	Espectroscopia Infrarroja en Transformadas de Fourier.
MWNT	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiples
МОР	Microscopia óptica en luz polarizada
PS	Poliestireno
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido.
SWNT	Nanotubos de Carbono de Pared Única
TBP	Peroxido de di – Tert – butilo (Tert-butil Peroxide)
Tg	Transición Vítrea.
TGA	Análisis Termo – Gravimétrico.
TX-22	1,1 – Di(tert – butilperoxi) ciclohexano (Trigonox 22C50®).
CNF	Fibras de Carbono nanoestructuradas (Vapor Grow Carbon NanoFibers, por sus siglas en ingles)
Е'	Modulo de almacenamiento.
E"	Modulo de perdida.
Tan <b>δ</b>	Tangente de pérdida.

.

#### 1. INTRODUCCION

Un compuesto polimérico es una combinación de una fase polimérica (llamada matriz) y una fase de refuerzo o relleno, así entonces, los compuestos poliméricos poseen propiedades deseables no disponibles ya sea en la matriz polimérica o en el material de refuerzo / relleno. <sup>[36]</sup> Un compuesto polimérico nanoestructurado esta en consecuencia constituido por una matriz polimérica con una fase de refuerzo formada por partículas en el régimen de nanómetros que en lo sucesivo serán denominados como "nanocompuestos".

En fechas recientes, se han realizado intensas investigaciones en el campo de los compuestos poliméricos nanoestructurados (llamados también nanocompuestos) con el fin de explotar las propiedades únicas de estas nanopartículas. <sup>[2,6,13]</sup> Una conclusión general de todos estos trabajos muestra que los nanocompuestos poseen propiedades mecánicas superiores al de sistemas similares producidos a escala micrométrica. <sup>[1,2,3,4,5]</sup> Debido a su reducido tamaño, las nanopartículas poseen una elevada relación "superficie / volumen" lo cual significa que poseen una elevada área interfacial. <sup>[3, 6, 7]</sup> La teoría de los compuestos poliméricos predice que al incrementarse el área interfacial entre el polímero y el refuerzo o relleno se obtendrá una mejora significativa en las propiedades mecánicas de dicho compuesto. <sup>[8, 9]</sup>

Es muy amplio el número de polímeros que pueden ser utilizados como matriz para el desarrollo de nanocompuestos, sin embargo, todavía es limitada la variedad de partículas de tamaño nanométrico con las cuales se pudiera combinar con eficiencia esa matriz polimérica. A la fecha las principales nanopartículas estudiadas en matrices poliméricas son las llamadas nanoarcillas (como la montmorillonita), los nanotubos y nanofibras de carbono así como los nanoalambres de plata entre otros.

En el caso particular de las estructuras llamadas nanotubos o nanofibras de carbono, estas poseen "*per se*" un módulo y una resistencia a la tensión mayor que la del acero, lo cual induce a pensar en formar compuestos poliméricos con estas nanoestructuras para obtener una nueva clase de compuestos. <sup>[2,8,10,11]</sup> Sin embargo, el uso de estos materiales ha empezado apenas

recientemente a ser investigado, a medida que cantidades suficientes y de buena calidad de estas nanoestructuras se hacen disponibles.

Uno de los principales retos en el desarrollo de materiales poliméricos nanoestructurados consiste en lograr que las nanopartículas alcancen un alto grado de dispersión en la matriz polimérica; K.I. Winey <sup>[12]</sup> de la Universidad de Pennsilvania dijo al respecto de los nanotubos de carbono:

"Un gran obstáculo que ha limitado el desarrollo de materiales poliméricos nanoestructurados con nanotubos de carbono, es la dificultad para dispersar estos en la matriz polimérica y se requiere de una dispersión uniforme para lograr que el compuesto nanoestructurado desarrolle lo mejor de la intrínseca fuerza mecánica, conductividad eléctrica y estabilidad térmica de los nanotubos de carbono."

Esta afirmación puede ser extrapolada fácilmente a las nanofibras de carbono debido a que estas poseen características similares a las de los nanotubos, diferenciándose básicamente de los nanotubos de pared múltiple (MWNT) en lo referente a tamaño y relación largo / diámetro (L/D), siendo de mayor tamaño las nanofibras, así como presentan una mayor densidad de defectos.

Las propiedades de estos compuestos nanoestructurados en consecuencia dependen fuertemente de la dispersión de las nanofibras en la matriz polimérica, la cual a su vez esta relacionada con la historia del procesamiento así como de las interacciones entre el polímero y las nanopartículas. De aquí la importancia de entender el efecto de la funcionalización de las nanofibras de carbono y su impacto en las interacciones "nanotubos de carbono – matriz polimérica", así como en la morfología del compuesto nanoestructurado que se obtiene como resultado.

El enfoque del presente trabajo experimental se centra en caracterizar las propiedades mecánicas de nanocompuestos poliméricos tratados químicamente para incrementar la interacción Matriz – nanopartícula, para lo cual, nanofibras de carbono (Pyrograf III®) fueron dispersadas en una

matriz polimérica (poliestireno) en "fundido", utilizando una cámara de mezclado. Se prepararon muestras adecuadas para realizar una amplia caracterización en propiedades mecánicas entre las que se incluyen pruebas en tensión y análisis mecánico – dinámicas, así como mediciones reológicas. La morfología de los nanocompuestos fue estudiada mediante técnicas de microscopia electrónica de barrido y microscopia óptica en luz polarizada (SEM y MOP respectivamente).

La estrategia implementada para incrementar la interacción "Matriz – Nanopartícula" en el presente trabajo incluyo el tratamiento de las nanofibras con diversos peróxidos orgánicos.

Entre los resultados obtenidos a partir de este estudio se observaron incrementos notables en modulo de Young en tensión (G), así como en módulos de Almacenamiento (E'); estos resultados pueden ser atribuidos al incremento en la adhesión interfacial.

#### Capitulo 2

#### 2. ANTECEDENTES

#### 2.1. Generalidades

#### 2.1.1. Compuestos poliméricos

En su forma más básica, un material compuesto es aquel que esta conformado por al menos dos componentes que trabajan en conjunto para producir un material cuyas propiedades sean diferentes de las propiedades de los componentes por si mismos. <sup>[13]</sup>

En la práctica, los compuestos están formados por un material llamado matriz y un material de refuerzo de cualquier tipo, el cual cumple con la función de incrementar la resistencia y rigidez de la matriz.

En un compuesto reforzado típico, el refuerzo ocupa una enorme fracción en volumen (del 5 al 30%) por lo cual la correcta selección del tipo, cantidad y método de orientación es de relevancia, ya que al ocupar un volumen considerable en el compuesto modificara significativamente las propiedades físicas y mecánicas del compuesto tales como:

- 1. Gravedad especifica
- 2. Modulo y resistencia en tensión, compresión y flexión.
- 3. Resistencia a la fatiga, así como el mecanismo de falla por fatiga.
- 4. Conductividad térmica y eléctrica
- 5. Costo y procesabilidad del compuesto.

El material de refuerzo generalmente proporciona rigidez y resistencia así como estabilidad dimensional, y en algunas aplicaciones resulta de crucial importancia para beneficiar propiedades tales como resistencia a la fatiga (creep), envejecimiento y corrosión e incluso en innumerables casos la adición de ciertos materiales de refuerzo en forma de fibras pueden cambiar las propiedades eléctricas del compuesto.

En el caso particular de los compuestos producidos con materiales anisotrópicos tales como fibras, sus propiedades mecánicas están fuertemente influenciadas por la fracción volumen de la

fibra así como por la distribución de orientaciones; E. T. Thortenson y colaboradores <sup>[14]</sup> estudiaron el efecto de la orientación de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT) sobre las propiedades mecánicas observando un incremento significativo en módulos de almacenamiento a partir de análisis mecánico – dinámico (DMA por sus siglas en ingles), así como en propiedades mecánicas en tensión.

Aun cuando las propiedades de los compuestos reforzados con algún tipo de fibra dependen de la distribución en la orientación de las fibras, la adhesión entre la fibra y la matriz es importante, debido a que las cargas mecánicas a las que se somete un compuesto son aplicadas directamente a la matriz y no a la fibra, por lo cual la carga mecánica debe ser transferida de manera efectiva a la fibra, lo cual requiere una fuerte adhesión fibra – matriz. Este factor puede ser controlado mediante algún tipo de tratamiento superficial aplicado sobre la fibra y / o mediante la modificación química del polímero para introducir grupos funcionales que posean algún tipo de afinidad con la fibra. <sup>[38]</sup>

Resumiendo todo lo anteriormente expuesto podría decirse que el refuerzo obtenido por la incorporación de cualquier tipo de fibras en una matriz polimérica esta gobernado por los siguientes parámetros:

- a) Dispersión de las fibras.
- b) Adhesión fibra matriz.
- c) Relación diámetro / longitud de la fibra
- d) Distribución de orientaciones de la fibra.
- e) Concentración en volumen de la fibra en la matriz polimérica.

#### 2.1.2. Poliestireno

La polimerización del estireno produce un termoplástico transparente, incoloro, duro, y rígido llamado poliestireno de uso general (cuyo acrónimo en ingles es PS o GPPS). En ciertas aplicaciones, se le incorpora hule polibutadieno con el objetivo de impartirle resistencia al impacto, tenacidad y extensibilidad. Estos materiales se denominan "Poliestireno de alto impacto" (HIPS por sus siglas en ingles).

Propiedad	Mínimo	Máximo
Densidad relativa	1.04	1.05
Resistencia a la tensión	2400	8200
Lb/in <sup>2</sup> (MPa)	(17)	(56)
Elongación a la ruptura (%)	1	25
Modulo de Young (tensión)	240,000	950,000
$Lb/Pg^2$ (MPa)	(1655)	(6500)
Temperatura Máxima de uso	180	233
°F (°C)	(82)	(112)
Resistencia al impacto	0.2	1
Pies-Libra/Pg (J/m)	(10.7)	(75)

 Tabla 1
 Propiedades físicas distintivas del poliestireno

En la tabla 1 se muestran los rangos típicos de algunas de las propiedades físicas del poliestireno, este material es ampliamente utilizado en una gran variedad de aplicaciones, por lo que se han desarrollado diferentes grados de poliestireno, dependiendo de la aplicación para la que se utilice.

- Polímero de estireno con un bajo contenido de aditivos o sin ellos y temperaturas de reblancedicimiento (Temperatura de reblandecimiento bajo carga, HDT) cercanas a 100° C.
- Grados de alto y medio flujo; estos contienen modificadores de flujo que permiten un avance rápido y fácil del plástico en el interior de un molde con secciones estrechas. Estas variedades de poliestireno se ablandan a temperaturas tan bajas como 74° C o tan altas como 110 ° C.
- Grados resistentes al calor; estas resinas tienen una T<sub>g</sub> que oscila entre 100° C y 110° C. este tipo de poliestireno se caracteriza por presentar pesos moleculares elevados (mayores a 150,000)
- Grados con bajo contenido de volátiles; estos se fabrican especialmente para almacenar alimentos y presentan la menor transferencia de olor y sabor, ya que llegan a contener menos de 200 ppm de estireno.
- Grados especiales para moldeo de espumas estructurales; estas se diseñan para la adición en planta de agentes de espumado, también conocidos como espumantes, que permiten moldear piezas con densidades de 5 a 30% menores que las de PS sólido.

- Clases para extrusión de láminas espumadas. Estas resinas están diseñadas para proporcionar la reología óptima necesaria para la extrusión de hojas espumadas que en la línea o después, dan a recipientes y otros artículos desechables mediante el proceso de termoformado.
- Clases resistentes a la combustión; contienen aditivos, que modifican el comportamiento de combustión del PS, ya sea haciendo que sea mas difícil de encender o que se queme mas lentamente.
- Clases reforzadas con fibras o con rellenos; son grados que se emplean para mezclarlos en forma eficaz con materiales inorgánicos como las fibras de vidrio, o bien, clases que se pueden mezclar con polvos metálicos, arcillas, etc.

Las resinas de PS o de HIPS, al mezclarse con otros plásticos, les imparten algunas de las características de fácil procesabilidad, rápida solidificación y rigidez típicas del PS.

#### Descomposición del poliestireno en presencia de Peróxidos.

Al igual que el Poli (metacrilato de metilo) (PMMA), el poliestireno tiende a regenerar el monómero durante la degradación térmica, sin embargo, esta descomposición solo ocurre a temperaturas por encima de los 200° C a una velocidad de magnitud significativa.

La degradación del PS consiste de dos diferentes reacciones parciales. <sup>[15]</sup> Durante la primera reacción la macromolécula se rompe en dos radicales libres poliméricos. Se cree generalmente que esta ruptura no se origina de forma aleatoria, sino que la ruptura se origina en "sitios débiles", como por ejemplo: segmentos de cadena unidos como se muestra en la reacción a) y que son conocidos como uniones "Cabeza – Cabeza", puntos de ramificación de cadenas y grupos insaturados. Los radicales libres generados por rompimiento de cadenas en sitios débiles, tienden a producir cadenas de menor peso molecular.

#### Reacción a)



Depolimerizacion

Cuando se generan los radicales en una posición alfa con respecto al anillo bencénico estos radicales son estabilizados por mesomerismo transfiriéndose parcialmente el radical hacia el anillo aromático, permitiendo que la vida media del radical se prolongue. La descomposición térmica del poliestireno es de poca importancia debido a que en la práctica el poliestireno es procesado a temperaturas generalmente menores a la temperatura en la que la degradación térmica se vuelve significativa. Sin embargo, la degradación oxidativa del PS es posible durante el procesamiento.

La principal razón de la relativamente elevada oxidabilidad del PS se debe a la estabilización por resonancia de los radicales en los átomos de carbono ubicados en posición alfa con respecto al anillo bencénico. Durante la oxidación la primera etapa determinante es la abstracción de un átomo de hidrogeno terciario (Reacción c). Subsecuentemente, el oxigeno se introduce en el nuevo radical generado (Reacción d), seguido por la formación de un hidroperoxido (Reacción e), el cual producirá la ruptura de la cadena polimérica resultando en la formación de una cadena fragmentada que contenga un grupo carbonilo en el extremo de la cadena.

Reacción c)



Reacción d)



Reacción e)



La degradación del poliestireno inducida mediante un peroxido (RO – OR) en fundido, se lleva a cabo mediante una serie de reacciones de radicales libres que involucran una etapa de iniciación, escisión, transferencia y terminación. <sup>[16]</sup> La perdida en peso molecular del polímero ocurre mediante la abstracción de un átomo de hidrogeno terciario de la cadena principal por un radical

peroxido y posteriormente se produce la fragmentación de la cadena polimérica mediante un mecanismo denominado escisión  $\beta$  del radical polimérico formado. El proceso degradativo puede ser terminado mediante recombinación, esto es, que dos radicales poliméricos se aproximen y combinen formando una cadena muerta o bien, por desproporcionación, siendo este ultimo el mas probable. <sup>[17,18]</sup> Las reacciones que se muestran a continuación son un esquema de reacción simplificado del proceso.

Iniciación.



Terminación a: Desproporcionación



b: Recombinación.



#### 2.1.3. Generalidades de las fibras de carbono nanométricas

El grafito y el diamante, las dos fases sólidas conocidas en las que puede existir el carbono puro, difieren básicamente en la hibridización que los átomos de carbono pueden asumir. Los cuatro electrones de valencias del carbono adquieren una hibridización sp<sup>3</sup> para crear al isotópicamente duro diamante; por otra parte, cuando solo tres de estos electrones de valencia forman enlaces covalentes en un mismo plano, y el cuarto electrón se encuentra deslocalizado, se obtiene como material resultante al grafito; estos enlaces sp<sup>2</sup> característicos del grafito permiten construir estructuras planas en forma de laminas con fuertes enlaces covalentes en el plano (a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>) como se muestra en la figura 1a, así como débiles interacciones del tipo Van der Waals fuera del plano. Por lo tanto, el grafito presenta débiles interacciones normales al plano y es considerado como un material blando debido a su habilidad para deslizarse a lo largo de cada plano grafítico.

Por otra parte los fulerenos, los nanotubos y las nanofibras están conformados por enlaces tipo  $sp^2$  con un determinado numero de defectos topológicos los cuales crean una cerrada y única estructura fuera del plano de las laminas grafiticas, como se puede observar en las figuras 1b, 1c y 2.

En lo relativo a los "Nanotubos de carbono", existen dos categorías generales de estos materiales: Los nanotubos de pared sencilla (SWNT, por sus siglas en inglés ) que están conformados una única estructura tubular (como en la figura 1c) y los nanotubos de pared múltiple (MWNT, por sus siglas en inglés), donde los MWNT son nanoestructuras tubulares "concéntricas", es decir, están conformados por una serie de tubos concéntricos con una relación Longitud/Diámetro (L/D) de 100 a 1000 y con diámetros que oscilan entre 10 y 200 nm; incluidos en la categoría de los MWNT existe una variante conocida como fibras de carbono a escala nanométrica o Nanofibras de Carbono (CNF por sus siglas en ingles), las cuales poseen algunas características que las distinguen de los MWNT entre las cuales podemos

encontrar las siguientes: presentar longitudes significativamente mayores a las de los MWNT con diámetro promedio que oscilan entre los 50 y 150 nanómetros, así como también son producidas mayoritariamente por el método de sedimentación química de vapor (CVD por sus siglas en ingles) y poseen una mayor cantidad de defectos superficiales, como resultado del proceso de síntesis.<sup>[22],[19],[23]</sup>



Figura 1. a) Lamina grafitica formada por átomos de Carbono ubicados en los nodos de los hexágonos que conforman una red coordenada (a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>) a partir de los cuales se describe la dirección de rolado de la lamina para formar nanotubos; b) tipo Armchair (5, 5) y c) tipo Zig – Zag (10, 0).



Figura 2. Diferentes estructuras que puede asumir el Carbono; 1. Diamante, 2. Grafito, 3. Fulerenos y nanotubos

Las propiedades de cada una de estas "nanoestructuras" de carbono esta íntimamente relacionada con el método de producción; aun cuando no es el objetivo del presente estudio discutir acerca de los métodos de síntesis de los diferentes tipos de nanotubos, se incluye un

breve resumen de los métodos más comunes dejándose los detalles como parte de una consulta en las referencias incluidas.

Método de descarga en arco eléctrico	Método de sedimentación química de vapor	Método de ablación mediante láser (vaporización)
Ebbesen, Ajayan,NEC, Japon, 1992	Endo, Shinshu University, Pagano, Japon.	Smalley, Rice (1996)
Se conectan los dos extremos de un cilindro de grafito a una fuente de poder y se aplica una descarga eléctrica de aproximadamente 100 Amperios, produciendo la vaporización del carbono en forma de plasma sobrecalentado, el cual posteriormente se sublima formando tubos de carbono nanométricos	Se coloca un sustrato catalítico dentro de un horno a 600 °C y posteriormente se introduce lentamente un gas rico en carbono (por ejemplo metano), este gas se descompone rápidamente generando átomos de carbono libres, los cuales se recombinan para formar tubos de carbono nanométricos.	Se impacta un sustrato de grafito con un pulso de láser para generar un gas rico en carbono a partir del cual se generan los nanotubos, y mediante variaciones en las condiciones de operación se pueden obtener nanotubos de carbono de pared única
Rendimientos típicos = 30%	Rendimientos típicos = 20 - 100 %	Rendimiento típicos mayores a 70%
Produce SWNT, MWNT con pocos defectos estructurales	Usualmente se produce MWNT con un número considerable de defectos, son en general los más baratos.	Produce SWNT con una amplia distribución de longitudes, esta distribución puede controlarse mediante cambios en la temperatura de la reacción.
Los tubos tienden a ser de corta longitud con una distribución de tamaños aleatoria	Optimo para producción en escala industrial, produce tubos de gran longitud, conocidos como nanofibras	Es el método mas costoso debido a que requiere del uso de dispositivos generadores de impulsos laser.

Tabla 2. Métodos mas comunes de producción de tubos de carbono nanométricas.

En la tabla 2 se presenta un resumen de los métodos más comunes y ampliamente estudiados. En sus inicios, los métodos de descarga por arco eléctrico<sup>[20]</sup> y de ablación mediante láser<sup>[21]</sup> fueron los más utilizados y típicamente se obtienen nanotubos con muy pocos defectos y excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, obteniéndose SWNT en presencia de catalizadores metálicos, estos SWNT formados servirán así mismo como precursores en la síntesis de MWNT. Una de las principales dificultades asociadas con el uso de estas técnicas es la necesidad de purificar el producto final, debido a que presentan cantidades ingentes de residuos carbonaceos amorfos, residuos de catalizador y otras impurezas; una dificultad mayor con el uso de estas técnicas se debe a que se obtienen bajos rendimientos lo cual los limita para producciones en gran escala.

Como resultado del interés por desarrollar un proceso que pueda escalarse a nivel industrial se desarrollaron una gran variedad de técnicas alternativas que se pueden catalogar dentro de los llamados métodos de sedimentación química de vapor (CVD por sus siglas en ingles), con los cuales se pueden obtener rendimiento cercanos al 90% y sin la necesidad de tratamientos o purificaciones posteriores. Aun cuando los procesos CVD han sido implementados para producir una gran variedad de estructuras derivadas del grafito, la mayor desventaja de estos métodos es la limitada integridad estructural que puede obtenerse. Por ejemplo, trabajos experimentales han sugerido que el modulo elástico de los nanotubos CVD son de al menos un orden de magnitud menor que los creados con otros métodos. <sup>[22,23,24]</sup>

#### Propiedades mecánicas de las nanoestructuras de carbono.

Debido a que el interés principal en la presente tesis es el de utilizarlos como una fase de refuerzo dentro de una matriz polimérica, debe mencionarse inicialmente sus propiedades mecánicas, uno de los principales tópicos de interés científico en años recientes.

#### Modulo elástico.

Muchos de los trabajos iniciales realizados para estudiar las propiedades mecánicas de los nanotubos implementaron métodos computacionales tales como los de dinámica molecular o modelos "*ab initio*". Estos modelos se implementaron inicialmente en nanotubos de pared única (SWNT) debido a la dificultad para modelar sistemas más grandes (como los MWNT o las Nanofibras). Típicamente estos estudios computacionales reportan valores de modulo de Young del orden de 1000 GPa (suponiendo un diámetro efectivo de 0.34 nm), y con una relación de Poisson entre 0.20 - 0.30. <sup>[25,26]</sup>

Mas recientemente, se han desarrollado nuevos métodos experimentales a escala nanométrica para manipular mecánicamente tanto nanotubos individuales como aglomerados de nanotubos. <sup>[27,28]</sup> En la tabla 3 se presenta un resumen de algunos resultados experimentales obtenidos a partir de estas nuevas técnicas. Conforme se hace posible obtener cantidades comerciales de nanotubos con propiedades mecánicas uniformes, el elevado modulo de estas nanoestructuras hace que se conviertan en atractivos candidatos como refuerzos en materiales compuestos.

Tipo de estructura	Producción	Método	Valores de modulo	Referencia
SWNT	Ablación Laser	Amplitud de vibraciones térmicas en TEM	1,300 ± 6 GPa	29
Aglomerados de SWNT	Ablación Laser	Nano - esfuerzos en SEM	320 – 1470 GPa	30
Aglomerados SWNT	Arco Eléctrico	Nano - flexiones en AFM	1000 GPa (3nm de diámetro) y decrece a < 100 GPa para diámetros mayores	31
MWNT	Arco Eléctrico	Deflexiones electromecánicas y resonancia en TEM	1000 GPa (10nm de diámetro) y decrece a < 100 GPa para diámetros mayores a 30 nm	32
MWNT	Arco Eléctrico	Nano - esfuerzos en SEM	270 – 950 GPa	33
MWNT, CNF	CVD y Arco Eléctrico	Nano - flexiones en AFM	CVD: 500 – 1000 GPa Arc: 810 ± 160 GPa	34

Tabla 3. Valores experimentales para modulo elástico en nanotubos de carbono

#### Resistencia a la tensión

Debido a que la resistencia de los nanotubos esta íntimamente ligada a la presencia de defectos estructurales, se puede suponer que los nanotubos (en particular los que poseen un bajo número de defectos) poseen límites teóricos en términos de resistencia tensil. A partir de resultados experimentales realizados utilizando un nano – mecanismo de tensión instalado dentro de una cámara de SEM (ver figura 3), se pudo estimar que para aglomerados de SWNT la deformación alcanza un valor de aproximadamente 5.3% con una resistencia en tensión de SWNT individuales de 13 a 52 GPa. <sup>[30]</sup> Una prueba similar fue realizada para medir la resistencia en tensión de MWNT con una elongación máxima de 12% y una resistencia en tensión de 11 a 63 GPa. <sup>[30]</sup>, Mientras que para nanofibras la resistencia en tensión fue estimada en 3.6 GPa utilizándose un dispositivo similar, esta disminución significativa en resistencia tensil que presentan las nanofibras en comparación con los nanotubos (tanto de SWNT como para MWNT) puede ser atribuida a una mayor cantidad de defectos estructurales presentes en las nanofibras como resultado del método de síntesis utilizado. <sup>[35]</sup>



Figura 3. Micrografía SEM que muestra a) Dispositivo para medir fuerzas en tensión de MWNT, b) Fractura telescópica de MWNT<sup>[30]</sup>

Para ubicar los valores estimados de modulo y resistencia tensil en una perspectiva mas adecuada, en la tabla 4 se muestran valores representativos correspondientes a materiales típicamente utilizados como refuerzos estructurales. Aun cuando las propiedades exhibidas para los nanotubos de carbono en general muestran mejores propiedades que el de los materiales listados en la tabla, debe desarrollarse una buena cantidad de investigación para poder aprovechar estas propiedades en compuestos poliméricos efectivos y económicamente competitivos.

Refuerzo	diámetro (□m)	Densidad	Resistencia en tensión (GPa)	Modulo (GPa)
Fibra de carbono	7	1.66	2.4 - 3.1	120 - 170
Fibra de vidrio	7	2.5	3.4 - 4.6	90
Aramidas	12	1.44	2.8	70 - 170
Fibras de boro	100 - 140	2.5	3.5	400
Fibras de cuarzo	9	2.2	3.4	70
Fibras de SiC	10-20	2.3	2.8	190
Nanofibras de carbono	0.005 - 0.2	~ 1.33	~ 50	Mayor a ~ 500
Nanotubos	0.001 - 0.1	~ 1.33	~ 50	Mayor a ~ 1000

Tabla 4. Materiales típicos de relleno para refuerzos estructurales. [36,37,38]

#### 2.2. Fibras de carbono nanoestructuradas como refuerzo en compuestos poliméricos

#### 2.2.1. Nanocompuestos

La alta rigidez y resistencia combinada con una baja densidad implica que las nanofibras pueden ser utilizadas como refuerzos ideales en mezclas poliméricas. Experimentos de deformación, sugieren que la resistencia ante deformaciones torsiones en los nanotubos de pared múltiple dependen de varios parámetros tales como el tamaño de las cavidades de los nanotubos (diámetro interior), número de capas que conforman al nanotubo así como el tamaño mismo del nanotubo, <sup>[39]</sup> por lo cual es de esperar que las nanofibras al poseer un mayor diámetro y una mayor densidad de defectos estructurales en comparación con los nanotubos, presentaran una menor capacidad para resistir deformaciones torsionales en comparación con los MWNT.

Los nanotubos pueden soportar deformaciones torsionales grandes (cercanas a 40%) sin manifestar signos de fractura, deformaciones plásticas o re-arreglos atómicos y ruptura de enlaces. La reversibilidad de las deformaciones tales como las torsiones han sido registradas mediante TEM y han servido como muestra de que los nanotubos pueden recobrar su forma a partir de severas distorsiones estructurales. Esta flexibilidad se debe a la habilidad de los átomos de carbono para re-hibridizarse, donde el grado de re-hibridización sp<sup>2</sup> – sp<sup>3</sup> depende de la deformación. <sup>[40]</sup>

La más prometedora aplicación de los nanotubos y nanofibras basada en sus propiedades mecánicas corresponde al reforzamiento en materiales compuestos. Aun cuando los polímeros reforzados con nanotubos son un área de aplicación obvia, existe en la actualidad escasa información experimental que muestre claramente las ventajas del uso de nanotubos o nanofibras como refuerzo con respecto a las tradicionales fibras de carbono.

El principal problema está en crear una buena adhesión interfacial entre las nanofibras y la matriz polimérica, así como conseguir una buena transferencia de carga desde la matriz hacia la superficie ya sea del nanotubo o de la nanofibra durante la aplicación de un esfuerzo, En la figura 4 se puede observar tres modelos de falla en compuestos nanoestructurados, como resultado de una pobre transferencia de carga se pueden presentar modos de falla por cavitación (b) o por deslizamiento (c), mientras que de existir una excelente transferencia de carga la

17

nanofibra presentaría una fractura tipo telescópica como se muestra en (a) indicando que se ha logrado una buena transferencia de carga.



Figura 4 A) Micrografía TEM in situ de nucleación y crecimiento de fractura en una película delgada MWNT – PS inducida por esfuerzo mecánico; B) modelos de fallas en compuesto nanoestructurados a base de MWNT. En ambas figuras: a. Buena adhesión con falla tipo telescópica, b. Cavitación durante la formación de la fractura, c. Pobre adhesión por deslizamiento del MWNT durante la fractura.<sup>[41]</sup>

Dependiendo del polímero utilizado y de las condiciones de procesamiento, la resistencia medida en el compuesto puede variar. En algunos casos se ha observado fragmentación de los nanotubos al mismo tiempo que para la matriz polimérica, lo cual es un indicativo de una fuerte interacción interfacial. En otras experimentaciones, se ha observado el fenómeno de deslizamiento en capas en nanotubos de pared múltiple (MWNT) con una clara exposición de la superficie de estos en la trayectoria de la fractura, lo cual es un claro indicativo de una pobre interacción interfacial <sup>[41]</sup> (como se puede observar en la figura 4). Mediante espectroscopia en micro-Raman se han validado estas afirmaciones, sugiriendo que el deslizamiento de las capas individuales de los (MWNT) puede ser un factor limitante en la obtención de una buena transferencia de carga, lo cual es esencial para alcanzar una alta resistencia en el material reforzado. <sup>[42]</sup>

Para maximizar las ventajas de utilizar nanofibras de carbono como estructuras de refuerzo en compuestos de alta resistencia, los agregados formados por estos necesitan ser dispersados o bien la matriz polimérica debe ser entrecruzada para prevenir el deslizamiento de los nanotubos cuando se aplique una carga. Adicionalmente la superficie de la nanofibra puede ser modificada químicamente (funcionalización) para desarrollar una fuerte interfase entre las nanofibras y las cadenas poliméricas circundantes.<sup>[43]</sup>

En lo referente al procesamiento de los compuestos polímero – nanofibra, uno de los problemas mas grandes a enfrentar consiste en asegurar una buena dispersión, esto es especialmente complicado debido a las interacciones de tipo Van der Waals existentes entre las nanofibras, las cuales tienden a formar aglomerados como los que se observan en la figura 5, ocasionando una pobre dispersión y como consecuencia un drástico decremento en la resistencia esperada del compuesto.

Mediante el uso de mezcladores ultrasónicos de alto poder o utilizando surfactantes en combinación con las nanotubos de carbono durante el procesamiento, se ha hecho posible conseguir una buena dispersión. <sup>[44]</sup> Sin embargo, la resistencia de los compuestos obtenidos por estos medios no muestra incrementos significativos en las propiedades, por encima del de compuestos a base de fibras de vidrio o de carbono.

Otro problema importante que debe tomarse en cuenta se origina en la dificultad para fabricar compuestos con altos contenidos de nanofibras de carbono, debido a que la gran cantidad de área interfacial de las nanofibras resultaría en un incremento considerable en la viscosidad de la mezcla polímero – nanofibra.

19



Figura 5. Imágenes de SEM que muestra el tamaño típico de los aglomerados formados por las nanofibras, así como una vista a mayor magnificación en el que se pueden observar las fibras individuales.

El verdadero rol de las nanofibras como un efectivo material de refuerzo se encuentra en conocer cómo manipular químicamente su superficie para generar fuertes interacciones entre las nanofibras y la matriz polimérica.

#### 2.3. Funcionalización de las fibras de carbono nanométricas

En un estudio realizado por Velasco-Santos y colaboradores, <sup>[45]</sup> se incorporaron cadenas poliméricas en la superficie de MWNT mediante polimerización in situ de metacrilato de metilo, lo cual condujo a un incremento significativo en las propiedades mecánicas. Jia y colaboradores <sup>[46]</sup> realizaron un estudio en el que sugieren que los peróxidos orgánicos pueden abrir algunos enlaces  $\pi$  presentes en la superficie de los MWNT, haciendo posible que participen en las reacción de radicales libres. En otro trabajo realizado por K. W. Putz y colaboradores <sup>[47]</sup> prepararon un nanocompuesto de MWNT a partir de la polimerización de metacrilato de metilo en solución utilizando AIBN como iniciador de radicales libres obteniendo resultados similares a los reportados por Jai <sup>[46]</sup> y colaboradores; estos estudios realizados utilizando MWNT permite inferir la posibilidad de utilizar peróxidos como generadores de radicales libres en la superficie de las nanofibras y así conseguir resultados similares a los que han sido ya reportado para MWNT.

Por otra parte, en el procesamiento en fundido de nanocompuestos, las nanofibras son mecánicamente dispersadas en el polímero "fundido" utilizando un mezclador o un extrusor, la idea central de este procedimiento consiste en utilizar los esfuerzos cortantes del fundido (fuerzas hidrodinámicas) para romper los aglomerados o bien, para prevenir la formación de los mismos. Con el propósito de mejorar la compatibilidad entre la nanofibra y la matriz polimérica se recurrió al uso de peróxidos como generador de radicales libres que permitan injertar cadenas poliméricas.

#### 2.4. Objetivos:

- Estudiar el efecto de la incorporación de nanofibras de carbono en una matriz polimérica.
- Estudiar el efecto del tratamiento químico de las nanofibras sobre las propiedades mecánicas y físicas

#### 2.5. Hipótesis:

El tratamiento químico aplicado a nanofibras de carbono utilizando peróxidos conducirá a un incremento en las propiedades mecánicas del compuesto polimérico como resultado del incremento en las interacciones interfaciales entre las nanofibras y la matriz polimérica promovido por el tratamiento químico.

#### Capitulo 3

#### 3. ESTUDIO PRELIMINAR

El propósito del presente capitulo es el de mostrar la influencia de algunos de los parámetros de mezclado que afectan al proceso de dispersión de las nanofibras de carbono en estado fundido. Los parámetros evaluados en esta sección incluyen: tiempos de mezclado, temperatura y velocidad angular, así como concentración de CNF. Las propiedades que se evaluaron fueron: propiedades mecánicas (en tensión), mecánico – dinámicas y reometría capilar.

#### 3.1. Parte experimental

#### 3.1.1. Materiales

A continuación se enlistan los materiales utilizados en la realización del estudio preliminar.

- Poliestireno 158 K de la compañía Basf®
- Fibras de carbono nanoestructuradas Pyrograf III (Applied Science®).

	Poliestireno	Nanofibras de carbono	
Peso Molecular (Mn)	115,495	Diámetro	50 -150 nm
Polidispersidad	2.20	Longitud	10 -50 μm
Índice de Fluidez	3.81 gr/10 min	Densidad aparente	1.33
Modulo de Young	5987 MPa	Área superficial	56.5
% Elongación	11.12%	a. determinado a partir de DMA a 1 Hz y velocidad de calentamiento de 5° C/min	
Esfuerzo a la tensión	39800 MPa		
Densidad	1.04 gr/cm <sup>3</sup>		
Transición vítrea	99.8° C <sup>a</sup>		

#### Tabla 5. Propiedades físicas y mecánicas del PS y de las CNF

En la tabla 5 se muestran algunas de las propiedades físicas y químicas de los materiales utilizados.

#### 3.1.2. Procedimiento experimental.

Para evaluar el efecto de los parámetros de mezclado en la dispersión y en las propiedades mecánicas se diseño un experimento factorial 2<sup>3</sup> con un punto central como se muestra en la tabla 6, así mismo, se puede observar un diagrama de cubos que representa el diseño experimental; este experimento fue preparado utilizando una concentración constante de nanofibras del 2.0 %; la preparación de los compuestos se realizo con replica, es decir, se prepararon dos muestras y posteriormente se mezclaron.

Factores	Niveles	Puntos centrales: 1	Muestra	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Velocidad (RPM)
A: Tiempo	(10 – 20) minutos	15 minutos	01 – A	10	180	70
<b>B:</b> Temperatura	(180 – 200) °C	190° C	01 – B	20	180	70
C: Velocidad	(70 – 100) RPM	85 RPM	01 – C	10	200	70
€ Centerpoint ● Factorial Point 200 Temperatura 100 Velocidad			01 – D	20	200	70
			01 – E	10	180	100
			01 – F	20	180	100
			01 – G	10	200	100
180	20 Tiempo	70	01 – H	20	200	100
			01 – PC	15	190	85

 Tabla 6. Diseño experimental del estudio preliminar (Exp-01), identificación de muestras y condiciones de preparación.

En una segunda etapa se evaluó el contenido de CNF manteniendo constante las condiciones de operación correspondientes al punto central del experimento Exp-01, esto es: (15 min, 190° C, 85 RPM), con cuatro concentraciones: 0.5, 2.0, 4.0 y 6.0 % en peso (identificado como Exp-02), no se escogió el comportamiento optimo del experimento Exp – 01 debido a que se buscaba
comparar posteriormente los resultados obtenidos variando condiciones de procesamiento con los resultados obtenidos con el tratamiento químico.

#### 3.1.3. Preparación de muestras.

Los principales componentes de un mezclador interno son los rotores, la cámara de mezclado, el alimentador y la tapa de la cámara (figura 6 y 7), siendo las principales ventajas de utilizar un mezclador interno: Permitir secuencias de alimentación en varias formas, poseer una acción de mezclado intensiva, permitir un control preciso del tiempo de residencia, y capacidad para preparar muestras en pequeñas cantidades, así como también permitir la aplicación diferentes intensidades de mezclado.



Figura 6. Diagrama esquemático de un mezclador interno por lotes tipo Brabender®

La secuencia de adición de los ingredientes en una cámara de mezclado es un parámetro clave para obtener un buen mezclado en un mezclador interno, en general, el objetivo de establecer una secuencia de adición es el de mantener el rigor del mezclado hasta que se alcance el nivel de dispersión deseado; una secuencia comúnmente utilizada para preparar compuestos poliméricos es el siguiente: <sup>[48]</sup>

- 1. Cargar el polímero y una mitad del relleno y mezclarlo hasta que el material se reblandezca.
- 2. Adicionar el relleno restante y mantener el mezclado hasta que se incorpore por completo.
- 3. Adicionar plastificantes u otros aditivos y completar el tiempo de mezclado.

Las principales variables del proceso de mezclado por lotes son: peso del lote (llenado de la cámara), temperatura de alimentación del material, temperatura de la cámara, velocidad de rotación de los rotores, secuencia y sincronización de alimentación de los ingredientes. Por tal motivo se fijaron algunos parámetros de operación, entre los cuales se encuentra el llenado de la cámara, el cual se fijo en 93% de llenado (esto es 70 c. c. para una cámara con capacidad de 75 c. c.), utilizando rotores tipo Cam (ver figura 7), así como se estableció una secuencia de alimentación a la cámara como se describe a continuación:

- Se peso en viales cantidades constantes de CNF (2% en peso), y de polímero.
- El polímero se "fundió" en la cámara de mezclado de acuerdo con las condiciones de mezclado descritas en la tabla 3, utilizando una atmósfera inerte de N<sub>2</sub> y con un tiempo de carga no mayor a 1 minuto.
- Se incorporo gradualmente la nanofibra en la cámara de mezclado en un lapso de tiempo no mayor a 1 minuto.
- Una vez concluido el tiempo de mezclado se retiro el material de la cámara y se redujo sus dimensiones utilizando un granulador de plásticos hasta hacer pasar el material por granalla #4.

La adición de la CNF se realizo una vez "fundido" el polímero, debido a que en pruebas preliminares realizadas intercalando la carga del polímero con la adición de las nanofibras, estas ultimas tendían a acumularse en cantidad considerable en las uniones o juntas de la cámara permaneciendo aglomeradas y sin incorporarse con el polímero en el interior de la cámara, mientras que cuando se adicionaba la nanofibra después de "fundir" el polímero, la incorporación de estas en el polímero se realizaba sin segregación de nanofibras en las uniones de la cámara de mezclado.



Figura 7. Cámara de mezclado por lotes tipo Brabender® con rotores tipo CAM y moldes para preparar placas por compresión.



Figura 8. Prensa hidráulica con platos de calentamiento, capacidad 27 Toneladas métricas (30 Toneladas inglesas).

Una vez preparado el compuesto se moldearon placas por compresión con dimensiones de 150 x 150 x 1 mm<sup>3</sup> (figura 7) utilizando para ello una prensa en caliente a 200° C (figura 8). El molde fue previamente calentado por espacio de 5 minutos, posteriormente el compuesto fue colocado en el interior del molde y calentado por espacio de 10 minutos utilizando una rampa de presión hasta alcanzar una carga de 18 Toneladas métricas (20 Toneladas inglesas). Posteriormente se enfría el molde manteniendo constante la presión hasta alcanzar temperatura ambiente (ver figura 8).

# 3.1.4. Caracterización.

### 3.1.4.1. Poliestireno

El poliestireno es un polímero amorfo que se disuelve fácilmente en una gran variedad de solventes entre los que se encuentran solventes clorados como el triclorometano, aromáticos como el benceno, xileno, y tolueno, mientas que es no soluble en alcoholes como metanol o etanol. Si se caracteriza mediante espectroscopia infrarroja (FT – IR) se pueden observar señales características entre 1700 y 2000 cm<sup>-1</sup> correspondientes a las vibraciones esquelétales del anillo bencénico, así como señales características en 660 y 1300 cm<sup>-1</sup> correspondientes a los estiramientos C – H de aromáticos (figura 9).



Figura 9. Espectro de FT – IR de una película de Poliestireno.



27



Figura 10. a) Curva Esfuerzo – Deformación de poliestireno a 23° C, b) Módulos de almacenamiento, perdida (E' y E") y tan δ a 1 Hz.

En lo relativo a las propiedades mecánicas, la figura 10a muestra la respuesta mecánica en tensión del poliestireno, donde se observa el comportamiento elástico con elevada rigidez debido a que su porcentaje de elongación no supera el 10% y no presenta esfuerzo de cedencia. Así mismo, el análisis mecánico – dinámico (figura 10b) permite observar la transición vítrea (La única transición que presenta el poliestireno) ya sea como una pendiente descendente en el modulo elástico (E') o bien como un máximo en el modulo de perdida (viscoso, E'').

### 3.1.4.2. Nanofibras de Carbono (CNF)

En la figura 11 se puede observar el patrón de difracción de rayos X para las nanofibras de carbono así como para MWNT, donde ambos materiales presentan 4 señales características, siendo el pico característico de mayor importancia el denominado como  $d_{002}$  correspondiente al espaciamiento entre capaz grafiticas (interplanar) de los tubos individuales ubicados a 26.26<sup>0</sup> y 26.20<sup>0</sup> para el MWNT y para la CNF respectivamente, así como el pico ubicado en 37.90<sup>0</sup> identificado como  $d_{011}$ . Mientras que la señal ancha ubicada en la región cercana a 19.17<sup>0</sup> se presenta presumiblemente como resultado de la presencia de carbono amorfo, el cual quedo

atrapado entre los planos grafíticos, y que se presenta en ambos patrones de difracción (tanto para las CNF como para los MWNT). <sup>[20], [49],[50]</sup>



Figura 11. Patrón de difracción de nanofibras de carbono y nanotubos de carbono de pared múltiple.

Posterior al proceso de síntesis, la superficie no polar de las CNF puede ser modificada parcialmente mediante la introducción de grupos funcionales que contengan oxigeno sometiendo a las nanofibras a un proceso de purificación / oxidación, entre los cuales encontramos tratamientos de oxidación pirolítica, tratamientos con ácidos o incluso tratamientos con plasma.<sup>[51],</sup> La naturaleza precisa de los grupos que contienen oxigeno presentes después del proceso de oxidación no han sido establecidas por completo, sin embargo, a partir de resultados procedentes de muchos estudios utilizando espectroscopia FT – IR y espectroscopia foto – electrónica (XPS), se ha podido inferir la presencia de algunos grupos funcionales que contienen oxigeno como los que se muestran en la figura 12.<sup>[52]</sup>



Figura 12. Diferentes tipos de grupos que contienen oxigeno resultantes del proceso de oxidación, adaptado de la referencia

En la figura 13 se puede observar el espectro de infrarrojo en la región del IR medio, el cual presenta bandas características de estructuras grafiticas en 802, 1020 - 1260 y una señal en 1630 correspondiente a las flexiones del anillo bencenoide, y como resultado del proceso de oxidación puede observarse una muy amplia banda en la región cercana a 3440 cm<sup>-1</sup> correspondientes a alargamientos simétricos y antisimétricos de enlaces O – H y C – O así como una pequeña señal en 1740 correspondiente al alargamiento del enlace C=0 característico de grupos carbonilo; así mismo, se presenta una doble señal pequeña en 2850 – 2920 cm<sup>-1</sup> correspondiente a estiramientos simétricos y antisimétricos de enlaces C – H presentes en los extremos de las nanofibras y en sitios defectuosos.



Figura 13. Espectro de FT-IR de nanofibras de carbono obtenido por transmisión en pastillas de KBr utilizando un espectrofotómetro Nicolet Magna.

Análogamente, en la figura 14 se presenta el análisis elemental donde puede identificarse la presencia de oxigeno como resultado del proceso de agotamiento pirolítico; dicho agotamiento se realiza con el objetivo de purificar las nanofibras y consiste en someter a las nanofibras tal cual fueron producidas a un tratamiento térmico a temperaturas cercanas a los 1000°C en un ambiente controlado de  $N_2 / O_2$ , dicho tratamiento térmico consume una fracción considerable de carbono amorfo, así como también permite oxidar la superficie de las nanofibras.

0.80	1.60	2.48	3.20 4.		5.60 6.40	7.28	8.1
Fe O	Si Al				Fe		
			Total	100	100		
			Fe	0.74	0.17		
			Si	0.05	0.02		
			Al	0.08	0.04		
			0	7.44	12.14		
			С	83.68	87.63		
			Elemento	% Peso	% Átomos		

Figura 14. Análisis elemental de CNF agotadas pirolíticamente.



Figura 15. Análisis Termo - Gravimétrico de nanofibras de carbono.

La figura 15 muestra el análisis termo – gravimétrico de las CNF donde es posible observar la perdida en peso como resultado del proceso termo – degradativo mostrando dos perdidas de peso, donde la primera señal de perdida es ocasionada por la presencia de grupos oxidados y representa el 8.12% del peso total de la muestra y la segunda perdida de peso es debida a la descomposición estructural de la nanofibra (88.77% de la muestra total), en la etapa final de descomposición se presenta una tercera señal correspondiente a los residuos de catalizador.

### 3.1.4.3. Caracterización de los nanocompuestos

### Pruebas mecánicas en tensión

Las propiedades mecánicas de los compuestos fueron determinados en una maquina universal de pruebas mecánicas marca "United®" modelo SIM – 10 equipada con una celda de carga de 4450 N (1000 lb<sub>f</sub>) y utilizando un extensometro con una capacidad de extensión de 50.08 mm (2 pulgadas), las pruebas mecánicas fueron realizadas con una velocidad de prueba de 5 mm/min (0.2 Pulg/min), en probetas tipo I de acuerdo con la norma ASTM D – 638 – 03 (ver figura 16).

Los especimenes de prueba fueron maquinados utilizando una fresadora y un molde; Las pruebas fueron realizadas a temperatura ambiente  $(23 \pm 2^{\circ} \text{ C})$ .

Dimensiones	Mm	Pulgadas
W – Ancho de la sección estrecha	13	0.50
L – Longitud de la sección estrecha	57	2.25
WO – Ancho de la sección de sujeción	19	0.75
LO – Largo total de la probeta	165	7.20
G – Longitud de prueba	50	2.00
D – Distancia entre mordazas	115	5.30
R – Radio del filete	76	3.00
T – Espesor de la probeta	1	-



Figura 16. Dimensiones estandarizadas para probetas tipo I (ASTM D - 638 - 03)

A partir de curvas de Esfuerzo – Deformación se determino el modulo de Young (G), el esfuerzo máximo en tensión ( $\sigma$ , en MPa) y la elongación a la ruptura ( $\epsilon$ , en "% de deformación"), siendo sometidas a prueba 6 especimenes para cada muestra y por tanto los valores que se reportan son un promedio de estos seis especimenes.

# Análisis Mecánico – Dinámico.

El análisis mecánico – dinámico (DMA) es un método de prueba que permite determinar los componentes elástico y viscoso de modulo (E' y E" respectivamente) como una función de la temperatura, frecuencia, tiempo o de una combinación de ellos. Este método también permite identificar transiciones termodinámicas de primer o segundo orden tales como puntos de fusión, transiciones vítreas, etc., en polímeros. En el rango de temperatura donde ocurran cambios significativos, el modulo elástico (E') tiende a decrecer rápidamente conforme se incrementa la temperatura (para frecuencia constante) simultáneamente el modulo viscoso o de perdida (E") tiende a alcanzar un máximo en el punto en donde se presenta la transición.

Existen diferentes técnicas para determinar las propiedades mecánico – dinámicas de un polímero descritas por la norma ASTM – D – 4065, de las cuales se utilizo la técnica conocida como "Analizador Mecánico – Dinámico" para especimenes rectangulares con dimensiones 35 x 13 x 1 mm<sup>3</sup> (L, b, t), utilizando un equipo "TA instruments" modelo 986, con una frecuencia constante de 1 Hz y una rampa de calentamiento de 5° C/min desde temperatura ambiente hasta 130° C.

### Reometría capilar

El reómetro capilar consiste de un barril con calentamiento eléctrico, en cuyo extremo se coloca un dado capilar a través del cual se hace fluir el plástico fundido, donde el esfuerzo de corte para fluidos cuya viscosidad es independiente del tiempo esta relacionado con la caída de presión  $\Delta P_c$ , que ocurre a lo largo del capilar de longitud (L) y radio (R), como se muestra en la ecuación (1):

$$\sigma = \frac{R\Delta P_c}{2L} \tag{1}$$

Así mismo, la velocidad de corte para fluidos newtonianos, esta relacionada con el flujo volumétrico Q, que sale a través del dado capilar con radio interior R como se muestra en la ecuación (2):

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3} \tag{2}$$

A partir de las ecuaciones (1) y (2) se puede calcular la viscosidad suponiendo una relación lineal entre la velocidad de corte, el esfuerzo de corte y la viscosidad como se muestra en la ecuación (3):

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \tag{3}$$

Sin embargo los resultados obtenidos a partir de estas ecuaciones resultan no ser exactos, por lo cual es necesario efectuar algunas correcciones a los datos obtenidos.

a) Corrección de Bagley <sup>[53]</sup> (Para el esfuerzo de corte), es debida a lo que se conoce como efectos de entrada. Al respecto, la caída de presión registrada por el pistón ( $\Delta P_t$ ) incluye la caída de presión a lo largo del dado capilar ( $\Delta P_c$ ) más la caída de presión en la entrada al dado capilar ( $\Delta P_e$ ), donde  $\Delta P_e$  dependerá de las características viscosas del material.

$$\sigma = \frac{R(\Delta P_t - \Delta P_e)}{2L} = \frac{R(\Delta P_c)}{2L}$$
(4)

Para poder determinar el valor de  $\Delta P_e$  es necesario realizar las mediciones reométricas utilizando cuando menos dos dados capilares con diferentes relaciones L/R (Largo / Radio) donde uno de los dados deberá tener la menor relación L/R posible; a pesar de ser esta una corrección importante en reometría capilar, puede resultar muy tediosa y consumir mucho tiempo. Una manera de minimizar el error que se presenta al pasar esta por alto es utilizar un solo dado capilar con relación L/R igual o mayor a 40.<sup>[54]</sup>

b) Corrección de Rabinowitsch <sup>[55]</sup> (Para la velocidad de corte), esta corrección es necesaria debido a que cuando se calcula la velocidad de corte utilizando la ecuación (2) se esta suponiendo un comportamiento newtoniano, sin embargo, los plásticos fundidos se comportan como fluidos no – newtonianos. En este caso la velocidad de corte debe calcularse utilizando la siguiente ecuación:

$$\dot{\gamma} = \frac{3n+1}{4n} \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right) \tag{5}$$

Donde el valor de *n* puede calcularse a partir de la siguiente ecuación:

$$n = \frac{d \log \left(\frac{R \Delta P_{t}}{2L}\right)}{d \log \left(\frac{4Q}{\pi R^{3}}\right)}$$
(6)

En este caso, *n* viene a ser la pendiente de una grafica de  $Log(\sigma)$  vs.  $Log(\dot{\gamma})$ 

El esfuerzo de corte ( $\sigma$ ) que se obtenga luego de aplicar la corrección de Bagley será siempre igual o menor que el esfuerzo de corte sin corregir. Esta diferencia entre ambos esfuerzos de corte será mayor entre mas grande sea el predominio de las características elásticas sobre las características viscosas del material, esto es, entre mayor sea la caída de presión ocasionada por el repentino cambio en el área de paso (del barril al capilar) en la entrada al capilar  $\Delta P_e$ . Igualmente, la velocidad de corte ( $\dot{\gamma}$ ) que se obtiene luego de introducir la corrección de Rabinowitsch será siempre igual o mayor que la velocidad de corte sin corregir. <sup>[56]</sup> Esta diferencia entre ambas velocidades de corte será mayor entre mas se aleje el material del comportamiento newtoniano, es decir, entre menor sea el valor del índice de la ley de la potencia "n".

Por tal motivo, las mediciones de reometría capilar fueron realizadas utilizando un dado capilar con relación L/R de 40, con una temperatura de 190° C aplicándose la corrección de Rabinowitsch en un rango de velocidades de corte entre 1 y 1600 Seg<sup>-1</sup>, el procedimiento utilizado para realizar la mediciones se efectuó siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D – 3835 – 93.

### 3.2. Resultados y discusión.

#### 3.2.1. Efecto de las condiciones de operación.

Partiendo del diseño experimental descrito en la sección 3.1.2 se muestra en la figura 17 el diagrama de cubos correspondiente a los resultados obtenidos en modulo de Young, donde es posible observar la influencia de los parámetros de mezclado en el modulo de Young. Como resultado del análisis del diseño experimental, se obtuvo un diagrama de Pareto (figura 18) el cual muestra que el modulo de Young se encuentra fuertemente influenciado por la velocidad de rotación (asociado con esfuerzos cortantes) así como por el tiempo de mezclado como factores principales, siendo de menor importancia la temperatura de operación así como los factores combinados tiempo – temperatura – velocidad.



Figura 17. Diagrama de cubos para modulo de Young (unidades en MPa).



Figura 18. Diagrama de pareto (alpha = 0.05), las abreviaturas AB, AC, BC, ABC representan los efectos combinados de los factores.



Figura 19. Modulo de Young, variabilidad de los resultados obtenidos.

En la tabla 7 se presentan los resultados de pruebas mecánicas correspondientes al experimento 1 y en la figura 20 se observa la influencia de las condiciones de operación sobre el esfuerzo y la deformación a la ruptura así como sus respectivas variabilidades.

Experimento	Esfuerzo @	) Ruptura	Deformación (	a Ruptura	Modulo de Young					
	[MI	°a]	[%]	[%]		[MPa]				
	Media	Desv.	Media	Desv.	Media	Desv.				
		Estandar		Estandar		Estandar				
01 – A	35795	5823	7.70	1.520	5976	237				
01 – B	36627	3389	7.40	0.771	6353	100				
01 – C	34964	3138	7.13	0.790	6330	122				
01 – D	34022	3949	7.62	0.794	6343	67				
01 – E	37397	3940	7.23	0.983	6413	91				
01 – F	37133	5957	6.96	1.556	6688	86				
01 – G	40635	1926	7.91	0.507	6462	98				
01 – H	38484	1621	6.84	0.548	6821	62				
01 – PC	41284	1228	7.75	0.318	6689	65				

Tabla 7. Propiedades mecánicas, Exp-01



Figura 20. Esfuerzo y deformación a la ruptura y sus respectivas variabilidades para el experimento 01

En las figuras 19 y 20 se observa la variabilidad presente en las pruebas mecánicas, como un indicio de la eficiencia en la dispersión de las CNF en el poliestireno por lo que es claro observar que en las pruebas 01-A y 01-B la variabilidad de los resultados es significativamente mayor si se compara con la variabilidad correspondiente a las pruebas 01-H y 01-PC, que a su vez se encuentran en el limite superior de los valores de modulo obtenidos en este experimento, comportamiento similar es observado en lo que respecta al esfuerzo a la ruptura, lo cual implica que existe una relación directa entre la calidad en la dispersión y el incremento en propiedades del nanocompuesto.

A partir de las figuras 19 y 20 es posible inferir que las condiciones de procesamiento son factores principales que influyen en las propiedades de modulo y esfuerzo a la ruptura, sin embargo la deformación a la ruptura parece no estar afectada por las condiciones de operación en el rango estudiado, este comportamiento puede atribuirse a que al modificarse la dispersión de las nanofibras mediante cambios en las condiciones de operación se incrementa el área interfacial conduciendo a mejoras en modulo y en esfuerzo a la ruptura, sin embargo la deformación es una función de la concentración de nanofibra en el nanocompuesto y no se encuentra influenciada por la calidad en la dispersión.

En el análisis mecánico – dinámico se observa un comportamiento similar al del modulo de Young, de inicio; en la figura 21a se presenta el diagrama de cubo que reúne los resultados en modulo de almacenamiento para el experimento Exp - 01, observándose que las condiciones de mayor velocidad, temperatura y tiempo presentan el mejor comportamiento en modulo de almacenamiento (a 30°C), seguido en magnitud por el punto central.



Figura 21. Resultados de modulo de almacenamiento (E') a 30° C, a) Diagrama de cubos para modulo de almacenamiento (unidades en MPa), b) Diagrama de pareto (alpha = 0.05), las abreviaturas AB, AC, BC, ABC representan los efectos combinados de los factores.

Como resultado del análisis del experimento Exp - 01, se muestra en la figura 21b el diagrama de pareto (calculado con un índice alpha de 0.05), donde los factores principales son velocidad y tiempo de mezclado así como el efecto combinado tiempo – temperatura – velocidad, si comparamos este resultado con los obtenidos en modulo de Young, se obtiene como resultado que en ambos casos los factores principales que gobiernan el proceso de dispersión de la nanofibra en la matriz polimérica son la velocidad y el tiempo, siendo de menor importancia la temperatura y los efectos combinados de los tres factores estudiados.

En la tabla 8 se presentan los valores de transición vítrea determinados a partir del análisis mecánico – dinámico, de lo cual se puede observar que no existe cambio significativo en Tg como resultado de los cambios en las condiciones de operación de la cámara de mezclado; este comportamiento se puede atribuir a que la transición vítrea cambia como una función del contenido de CNF así como de la interacción interfacial existente entre la matriz polimérica y el material de refuerzo, por lo cual, no es de esperar que existan cambios significativos en Tg como resultado de cambios en las condiciones de operación.



Figura 22. Análisis Mecánico – Dinámico, pruebas 01 – A (10 min, 180° C, 70 RPM) y 01 – PC (15 min, 190°C, 85 RPM)

En la figura 22 se observa el comportamiento mecánico – dinámico del poliestireno comparado con el de dos de los nanocompuestos estudiados, donde es posible notar el marcado incremento en modulo de almacenamiento obtenido como resultado de la incorporación de la nanofibra.

Tuota of Acountation at a para el experimento of.										
Propiedad	01-A	01-B	01-C	01-D	01-E	01-F	01-G	01-H	01-PC	
$Tg^{1}(E")$	100.22	101.13	100.74	99.77	100.8	101.32	100.04	99.89	100.01	
$Tg^{2}(E')$	100.56	100.79	100.48	100.77	100.73	100.66	99.79	100.32	100.51	
E" en Tg 0.8087 0.8446 0.844 0.7896 0.9182 0.8097 0.8274 0.8538 0.84								0.8483		
Tomado a partir de datos de modulo de perdida (E") en °C.										
<sup>2.</sup> Tomado a partir de datos de modulo de almacenamiento (E') en °C.										

Tabla of Resultatos de 12 para el experimento or.	Tabla 8.	Resultados	de	Tg	para el	experimento 01.
---	----------	------------	----	----	---------	-----------------

# 3.2.2. Efecto del contenido de CNF

En la figura 23 y 24 se muestra el efecto de diferentes concentraciones de CNF sobre el modulo de Young y sobre las propiedades mecánicas (elongación y esfuerzo a la ruptura).



Figura 23. Modulo de Young para diferentes concentraciones de CNF en poliestireno.

Puede decirse que el nanocompuesto manifiesta un incremento significativo en el modulo elástico en forma directamente proporcional a la concentración de CNF (figura 23), sin embargo no se obtienen mejoras en el esfuerzo a la ruptura (figura 24). A bajas concentraciones la pérdida en esfuerzo a la ruptura es mínima, sin embargo, al incrementarse el contenido de CNF la tendencia descendente se incrementa. Mas aun, si la adhesión interfacial es pobre, el resultado será una falla prematura en el nanocompuesto ocasionada por desprendimiento (pull out) de las nanofibras de la matriz sin contribuir en forma alguna a incrementar el esfuerzo a la ruptura. Este comportamiento también ha sido observado en otros nanocompuestos a base de MWNT como los reportados por Andrews<sup>[57]</sup> y colaboradores en poliestireno y polipropileno.



Figura 24. Esfuerzo y Elongación a la ruptura como función de la concentración de CNF

El modulo de almacenamiento (E') presenta un comportamiento similar al del modulo de Young como se muestra en la figura 25, presentando una relación directamente proporcional entre el contenido de CNF y el modulo de almacenamiento. Así mismo, en la tabla 9 se encuentra un resumen con los valores de Tg determinados a partir del análisis mecánico – dinámico, estos resultados muestran una relación directamente proporcional entre el contenido de CNF y la Tg, también es notorio observar el incremento en el modulo de perdida en el valor máximo de la

transición y representa un indicio del incremento en rigidez de los compuestos siendo directamente proporcional al contenido de nanofibra.



Figura 25. Modulo de almacenamiento (E') tomado a 30°C a diferentes concentraciones de CNF en poliestireno.

 ansición vitica na	mocompuestos i e	= CIT a uncreas	its concentrationes
Muestra	Tg (E')	Tg (E")	E" en Tg
0 % CNF	100.00	99.80	0.7678
0.5% CNF	100.28	99.96	0.8163
2.0 % CNF	100.51	100.26	0.8550
4.0% CNF	101.13	100.71	0.8910
6.0% CNF	101.42	101.17	0.9513

Tabla 9 Transición vítrea nanocompuestos PS – CNF a diferentes concentraciones de CNF

En la figura 26 se muestra el comportamiento reológico de los nanocompuestos para cuatro diferentes concentraciones, donde se observa un incremento significativo en viscosidad a bajos esfuerzos de corte como resultado de la perdida de movilidad molecular de las cadenas poliméricas ocasionada por la presencia de la CNF, sin embargo a elevados esfuerzos de corte se reduce la diferencia en viscosidades, lo cual puede atribuirse al efecto de orientación inducido por el esfuerzo de corte, debido a que al ser anisotrópicas, tenderán a orientarse en la dirección de flujo presentando una menor resistencia al flujo, es decir, presentaran una menor viscosidad, este mismo efecto de orientación se puede observar en la figura 27 donde se muestra la variación del coeficiente de la ley de la potencia como una función del contenido de CNF en el

compuesto, teniendo un efecto adelgazante ("Shear Thinning"), esto es, el índice de la ley de la potencia varia en forma inversamente proporcional al contenido de CNF presente en el compuesto, este comportamiento es típico en polímeros reforzados con cargas.<sup>[58]</sup>



Figura 26. Comportamiento reológico a diferentes concentraciones de CNF en poliestireno.



Figura 27. Variación del índice de la ley de la potencia como función del contenido de CNF en el Compuesto.

# Capitulo 4

# 4. FUNCIONALIZACION MEDIENTE EL USO DE PEROXIDOS

El propósito del presente capitulo es el de analizar el efecto del tratamiento de las nanofibras mediante el uso de peróxidos en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos modificados como medio para promover el injerto de cadenas poliméricas alterando superficialmente a las nanofibras.

## 4.1. Parte experimental

#### 4.1.1. Materiales y equipos

El poliestireno y la nanofibra utilizadas en este capitulo fueron los mismos que se encuentran descritos en el capitulo 3. Para la elaboración de esta parte experimental se utilizaron los peróxidos enlistados en la tabla 7.

Peroxido	Concentración	Temperatur a* 1 HR t <sub>1/2</sub>	Tiempo de vida media a 190°C	Estructura química	Oxigeno activo
1,1 – Di(tert – butilperoxi) ciclohexano (TX – 22)	50% en aceite mineral	113° C	1.6 min		9.02 %
Peroxido de di – tertbutilo. (TX – B)	50% en aceite mineral	141° C	5 min		5.94 %
Peroxido de di – cumilo. (PX – B)	50% en aceite mineral	132° C	2 min		5.92 %
* Temperatura de vie	da media a 1 hora o	de exposición a l	a temperatura	a señalada.	

Tabla 10. Propiedades importantes de los peróxidos empleados.

Al igual que en el capitulo anterior se utilizo un mezclador Brabender® con rotores tipo Cam; así mismo se utilizo el mismo procedimiento de preparación de muestras y especimenes que se describe en el capitulo 3.

# 4.1.2. Metodología

Para evaluar el efecto de los diferentes peróxidos sobre los compuestos se procedió de acuerdo con una serie de experimentos en dos etapas. En la primera etapa se evaluaron 3 diferentes peróxidos mediante un análisis de medias para la serie de experimentos enlistados en la tabla 11.

Tubla TT. Discho de analisis de varianza, Exp. 62.									
Variable de entrada	Niveles Bloques		Variable de salida						
Tipo de tratamiento con peróxidos	0, A, B, C.	PS	Modulo de Young, Modulo de almacenamiento, Reometría capilar.						
Concentración de peróxidos: 0.15% (en peso); Concentración de nanofibra: 0.5% (en peso)									
Condiciones de operación: Temperatura: 190° C, Tiempo: 15 minutos, Velocidad: 85 RPM									
Se elaboraron dos replicas para cada	experimento.								
0: Control									
A: 1,1 – Di(tert – butilperoxi) ciclohexano									
B: Peroxido de di – tertbutilo									
C: Peroxido de di – cumilo									

Tabla 11. Diseño de análisis de varianza, Exp – 02

En la segunda etapa se escogió uno de los tres peróxidos evaluados en la etapa anterior para indagar acerca del efecto de diferentes niveles de tratamiento con peróxido sobre las propiedades mecánicas. Se incluyo un diseño experimental  $4^2$ , es decir, dos factores con cuatro niveles como se muestra en la tabla 12.

Tabla 12. Diseño experimental, Exp – 03.

Variables de entrada	Niveles				Variable de salida			
Contenido de nanofibras (CNF, % en peso)	0.5,	2.0,	4.0,	6.0	Modulo de Young, Modulo de almacenamiento (DMA), viscosidad.			
Nivel de tratamiento con peroxido (% en peso)	0.0,	0.075,	0.150,	0.300				
Peroxido seleccionado: 1,1 – Di (tert – butilperoxi) ciclohexano (Trigonox 22C50®).								

Numero de corridas: 16, Dos replicas en la preparación de muestras.

# 4.1.3. Preparación de muestras.

Al igual que en el capitulo 3, se empleo una cámara de mezclado con rotores tipo Cam y se implemento un protocolo de mezclado como se describe a continuación; cabe mencionar que este protocolo de mezclado fue el mismo en las dos etapas del experimento.

• Se peso en cada vial la nanofibra y el peroxido en conjunto para cada muestra según se describe en la tabla 11 y 12.

- Una vez pesado estos materiales se introdujeron los viales en una estufa de vació por espacio de 10 minutos a 60° C.
- Transcurrido el tiempo de pre-calentamiento se retiraron los viales de la estufa y se procedió a introducir la nanofibra en la cámara de mezclado, estando ya fundido el polímero
- El polímero fue introducido en la cámara de mezclado previamente calentada manteniendo un flujo constante de N<sub>2</sub>.

Al igual que en el capitulo 3, se prepararon placas de  $150 \times 150 \times 1 \text{ mm}$  y se maquinaron probetas para pruebas mecánicas en tensión y DMA, así mismo se determino mediciones reométricas en régimen capilar.

# 4.1.4. Caracterización.

#### Peso molecular

El peso molecular de las muestras fue determinado mediante cromatografía de permeacion en gel (GPC), utilizando Tetrahidrofurano como solvente en un flujo de 1 ml/min a una temperatura de 40° C con un detector de índice de refracción y utilizando estándares de poliestireno como valores de referencia.

# Reometría

Las mediciones de reometría fueron realizadas en un reómetro capilar marca Instron modelo 4472 utilizando un dado capilar con una relación L/R de 40 siendo el diámetro interior del capilar de 1.00 mm.

### Microscopia

En lo referente a la microscopia óptica, se obtuvieron micrografías con una magnificación de 1000X utilizando un microscopio óptico marca Olympus, mientras que para obtener las imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en ingles) se utilizo un microscopio marca JEOL con un potencial de aceleración electrónica de 15 kV. Las superficies observadas fueron fracturadas con nitrógeno líquido.

49

#### Contenido de insolubles (Gel)

El contenido de gel, entendido como fracción de insolubles producido en polímeros de etileno o de estireno por entrecruzamiento, es comúnmente determinado por extracción con solventes como el xileno. El método utilizado es una modificación a la norma ASTM D- 2765. <sup>[59]</sup>

El procedimiento seguido<sup>[60]</sup> para esta determinación consistió en preparar dedales de celulosa secadas en estufa de vacío a 80° C por 6 horas y pesadas a temperatura ambiente extrapolando su peso a tiempo cero (peso constante). Posteriormente se pesan aproximadamente 0.8 gramos de cada nanocompuesto preparado, colocándose en el dedal previamente pesado para luego instalarlo de acuerdo con el diagrama que se presenta en la figura 21. Se añaden 100 ml de Tetrahidrofurano en el matraz y se calienta hasta obtener una ebullición moderada (cerca de los 70° C) y un reflujo constante en el sistema de extracción Soxhlet (ver figura 28). Después de 3 horas se deja enfriar el solvente y se precipita el polímero disuelto en Tetrahidrofurano utilizando metanol en una razón volumétrica 1:10. Por otra parte, el dedal se seca en estufa de vacío a 80°C por 24 horas y posteriormente se pesa para así calcular el contenido de insolubles de acuerdo a la siguiente expresión:

$$Gel(\%) = 100 \left( \frac{W_{dp} - W_d}{W_m - W_{cnf}} \right)$$

Donde:  $W_d$  = Peso del dedal (g)

 $W_m$  = Peso de la muestra de nanocompuesto en el dedal (g)

 $W_{dp}$  = Peso del dedal contenido en el polímero insoluble (g)

 $W_{cnf}$  = peso de CNF contenida en la muestra (g)



Figura 28. Sistema de extracción soxhlet, para separar fracciones solubles de polímero de fracciones no solubles.

# Análisis Termo - Gravimétrico

El contenido de CNF en cada muestra fue verificado mediante análisis en TGA, utilizando un equipo de análisis termo gravimétrico marca "TA Instruments" modelo 2920 con una velocidad de calentamiento de 10° C/min y con un flujo de N<sub>2</sub> desde temperatura ambiente hasta 600° C y posteriormente con O<sub>2</sub> hasta alcanzar 800° C. Por otro lado, el polímero soluble en xileno y precipitado con metanol se filtra, se lava con metanol adicional y se seca en estufa de vacío por 24 hrs. Este polímero se guarda para las posteriores determinaciones de peso molecular.

### 4.2. Resultados y discusión.

#### 4.2.1. Experimento 02

Iniciaremos analizando los resultados obtenidos en el experimento Exp - 02, el cual consistió en evaluar la influencia de tres diferentes peróxidos obteniéndose los resultados que se muestran en la figura 29.



Figura 29. Resultados de modulo de Young (23° C) y modulo de almacenamiento (30° C), Exp-02.

Realizando un análisis de medias se observa que los experimentos A y B presentan un comportamiento favorable comparados con el experimento C que muestra un decremento en modulo de Young con relación a la muestra de referencia O (ver figura 29), pero solo en el caso A se rebasa los limites del intervalo de confianza al 99.5% de confiabilidad, por lo cual se puede concluir que la incorporación de Trigonox 22 - E - 50 (TX-22) contribuye significativamente en el incremento de modulo de Young, por encima de la variabilidad propia del experimento, por lo cual se selecciono el peroxido TX - 22 para evaluar su efectividad con diferentes niveles de tratamiento, el peroxido de di - cumilo y el peroxido de ditert - butilo muestran un menor contenido de oxigeno activo y un mayor tiempo de vida media a 190° C comparado con el TX – 22 y presumiblemente por estas razones presenten una menor efectividad; en el caso particular del peroxido de de di - cumilo, por su estructura voluminosa puede inferirse que la perdida en propiedades mecánicas del nanocompuesto se ve influenciada por impedimento estérico, haciendo que este peroxido tienda a formar radicales en el polímero de forma preferencial y no en la superficie de la nanofibra, esto haría que el nanocompuesto presente una marcada perdida en peso molecular, tal y como se confirma en la tabla 13, donde se observa que el experimento Exp - 2 - C muestra la mayor perdida en peso molecular.



Figura 30. Análisis de medias correspondiente al experimento Exp-02.

En la figura 31 los resultados obtenidos mediante análisis mecánico - dinámico en el cual se observa un comportamiento similar al del modulo de Young y en la tabla 13 se presenta un resumen con los resultados obtenidos en peso molecular, y contenido de insolubles, donde se puede observar que el peroxido de di - cumilo (PX - BC) produjo la mayor perdida en peso molecular del poliestireno, lo cual sugiere que este peroxido ya sea que presenta mayor afinidad con el poliestireno o bien que debido al impedimento estérico de los enormes radicales di cumilo limita significativamente la apertura de enlaces  $\pi$  en la superficie de la CNF, tendiendo a generar radicales libres de forma preferencial en el polímero y no en la superficie de la nanofibra, en el caso de los peróxidos TX - 22 y TX - B la perdida en peso molecular es menos significativa, así mismo el contenido de insolubles es mayor, lo cual sugiere que parte de estos peróxidos fueron consumidos en la generación de radicales libres en la superficie de las CNF, como lo han sugerido ya otros autores, como por ejemplo K. W. Putz y colaboradores <sup>[47]</sup> que observaron un efecto no usual durante la reacción de polimerización en presencia de nanotubos de carbono, esto es, a mayor concentración de nanotubos mayor cantidad de peroxido era necesario para conducir la polimerización, así como también observaron mayores periodos de tiempo para que se observaran cambios en viscosidad, lo cual sugiere que el peroxido utilizado por estos autores era consumido en la apertura de enlaces  $\pi$  en la superficie de los nanotubos

haciendo posible que las cadenas de poli (metacrilato de metilo) se injertaran en la superficie de los nanotubos.

Muestra	Peso molecular (Mw)	Poli – dispersidad	Contenido de insolubles	Modulo de Young [MPa]	Modulo de Almacenamiento (30° C)
Exp - 2 - 00	233885	2.86	No observados	6358.9	3486
Exp - 2 - A	221999	2.58	0.37	6570.4	3670
Exp - 2 - B	224788	2.66	0.43	6410.5	3615
Exp - 2 - C	216400	2.306	0.21	6275.2	3429
Poliestireno	244121	1.91	No observados	5987.3	3287

Tabla 13. Resultados del experimento Exp – 2



Figura 31. Resultados de DMA para el experimento Exp-02 (1 Hz, 5°C/min)

# 4.2.2. Experimento 02 – B

De inicio, se discutirán los resultados obtenidos del análisis termo – gravimétrico, como se puede observar en la figura 32, la presencia de CNF conduce a un incremento en la estabilidad térmica del nanocompuesto (ver figura 33 también) mediante la absorción de energía al interior de la CNF, y que puede ser atribuido a la capacidad que las nanofibras poseen para absorber

energía cinética gracias a sus excelentes propiedades térmicas y que por tanto conducen a incrementar la temperatura a la cual se inicia la descomposición del nanocompuesto. Comportamientos similares han sido ya observados por otros investigadores tales como C. Velasco – Santos y colaboradores <sup>[45]</sup> así como K. Lozano y colaboradores. <sup>[61]</sup> Sin embargo no se observaron cambios significativos en estabilidad térmica para las muestras tratadas con peroxido, debido a que la estabilidad incrementada de estos nanocompuestos es proporcionada por la nanofibra sin que exista posibilidad de que las cadenas poliméricas injertadas en la superficie de la nanofibra contribuya de forma significativa en la estabilidad térmica.



Figura 32. Análisis termo – gravimétrico, nanocompuestos de PS – CNF (10°C/min en N2 – O2)

Partiendo de la determinación de concentraciones exactas (obtenidas por TGA) se determino el porcentaje de insolubles cuyos resultados arrojaron una presencia de fracciones insolubles menores al 0.5% para los nanocompuestos tratados con peroxido sin observarse tendencia alguna como resultado de los diferentes niveles de tratamiento con peroxido, sin embargo testigos preparados mezclando poliestireno con peróxidos mostraron un contenido de insolubles (geles) cercanos a 1%.



Figura 33. Temperatura de inicio de la descomposición térmica, Exp - 03.

Con el polímero separado de la CNF se determino el peso molecular de todos los experimentos, obteniéndose los resultados que se muestran en la figura 34, así mismo, también se determino el peso molecular de una serie de muestras de referencia de poliestireno sometidas a tratamiento con los mismos niveles de contenido de peroxido utilizados en el experimento; se observa como influye el contenido de peroxido en la disminución de peso molecular de los compuestos estudiados, esta perdida en peso molecular se debe a mecanismos de degradación oxidativa (como se describe en la sección 2.1.2.) ya que el peroxido adicionado durante el proceso de mezclado producirá radicales libres tanto en la superficie de la nanofibra como en el polímero produciendo escisiones tipo  $\beta$  causantes de la degradación del poliestireno.



Figura 34. Cambios en peso molecular para PS como resultado del tratamiento a diferentes niveles de tratamiento con peróxidos.

#### Propiedades mecánicas en tensión.

En la figura 35 y 36 se presentan graficas de interacción % Peroxido vs % CNF y su influencia en el modulo de Young; a partir de estos resultados podemos observar un marcado incremento en el modulo de Young influenciado por el tratamiento con peróxidos, sin embargo, para las muestras tratadas con 0.15 y 0.30% de peroxido el incremento no es significativamente notorio, resultado que puede ser atribuido a la perdida de peso molecular que el poliestireno sufrió como resultado del tratamiento con peróxidos, es importante observar que para el caso del poliestireno, cuando este es procesado en fundido en presencia del peroxido, se produce como resultado una marcada perdida en modulo de Young, debido a que el modulo de Young varia en forma directamente con el peso molecular, es decir, a menor peso molecular menor modulo de Young, esta perdida en peso molecular es la principal causante de que no se observen incrementos en modulo de Young significativamente mayores.



Figura 35. Diagrama de interacción



Figura 36. Grafica de superficie de Modulo de Young [MPa] vs %CNF, % Peroxido



Figura 37. Propiedades mecánicas a la ruptura (exp – 03), a) Elongación a la ruptura y b) Esfuerzo a la ruptura.
En la figura 37 se observan los resultados obtenidos en propiedades mecánicas (esfuerzo y elongación a la ruptura); en la figura 37a se observa el efecto del tratamiento químico sobre la elongación a la ruptura, en el caso del poliestireno se observa un incremento en el % de elongación como resultado del proceso de degradación oxidativa, en el caso de los nanocompuestos estos presentan un comportamiento que puede ser analizado en dos formas, en el caso de los nanocompuestos sin tratamiento en rigidez de los nanocompuestos; por el contrario, en los nanocompuestos tratados químicamente se observa un descenso inicial y posteriormente un incremento, esto puede atribuirse primeramente a que al incrementarse la adhesión interfacial la rigidez del nanocompuesto se vera incrementada (como se observa en los módulos de Young y de almacenamiento) reduciéndose en consecuencia la flexibilidad del nanocompuesto, sin embargo a medida que se incrementa el contenido de peroxido, la perdida en peso molecular conduce a un incremento en el % de elongación contrarrestando el efecto de rigidez producido por la adhesión interfacial.

En lo que respecta al esfuerzo a la ruptura mostrado en la figura 37b, por principio de cuenta se observa que para los compuestos sin tratamiento químico existe una perdida en esfuerzo a la ruptura el cual se vuelve mas pronunciado conforme se incrementa el contenido de nanofibra presumiblemente ocasionado por la pobre adhesión interfacial existente entre las nanofibras y el poliestireno, posiblemente se presenten efectos de cavitación de las nanofibras al interior de la matriz polimérica como resultado de una pobre adhesión interfacial (ver figura 4 del capitulo 2), además, conforme se incremente el contenido de nanofibra en el nanocompuesto se incrementara la posibilidad de encontrar grumos de no dispersados, sin embargo, los nanocompuestos tratados químicamente presentan incrementos en el esfuerzo a la ruptura comparados con sus valores de referencia sin tratamiento químico, lo cual podría indicar una disminución en la presencia de fenómenos de cavitación como resultado la mejora en adhesión interfacial promovida por el tratamiento químico.

60

#### Análisis Mecánico – Dinámico.

El método más directo para evaluar cambios en el comportamiento viscoelástico es la medición de temperatura de transición vítrea de una muestra utilizando un método de recorrido de temperatura a frecuencia constante. Utilizando este procedimiento, se obtuvieron los módulos de almacenamiento y perdida como una función de la temperatura, el resultado de tales pruebas en poliestireno así como en los nanocompuestos se muestra en las figuras 38 – 40. En la figura 38 y 39 se muestra el comportamiento mecánico – dinámico como una función del contenido de nanofibras donde puede observarse un incremento monótono en las magnitudes de los módulos de almacenamiento (E') y de perdida (E''), y en lo que respecta a la transición vítrea se existe un ligero corrimiento a mayores temperaturas, iniciando la transición cerca de los 90°C y concluyendo en 120°C.



Figura 38. Modulo de almacenamiento como una función de la temperatura para nanocompuestos PS – CNF.



Figura 39. Modulo de perdida como función de la temperatura para nanocompuestos PS – CNF.

El Tan  $\delta$  es una expresión racional que se puede expresar como una relación (E"/E'), por tal motivo es adimensional y proporciona un medio conveniente para comparar polímeros en donde los módulos de almacenamiento y perdida cambian como resultado de alteraciones en composición, geometría o condiciones de procesamiento, por tal motivo puede pensarse en el Tan  $\delta$  como un índice de visco – elasticidad.

Un polímero en estado sólido presenta por debajo de la transición vítrea valores de Tan  $\delta$  entre 0.1 y 0.03. Sin embargo, durante la transición tanto E" como Tan  $\delta$  alcanzan rápidamente un máximo mientras declina E', el rápido ascenso del modulo de perdida indica un incremento en la movilidad estructural del polímero, esto es, un proceso de relajación que permite el movimiento de largas secciones de cadenas poliméricas individuales. Finalmente, para un polímero amorfo, el cual pierde cerca del 99% de su modulo de almacenamiento después de alcanzar la transición vítrea, el modulo de perdida desciende haciéndose menor que el modulo de almacenamiento, sin

embargo el Tan  $\delta$  continuara ascendiendo como un indicativo de la perdida de rigidez y del dominio de la parte viscosa en el comportamiento viscoelástico como se muestra en la figura 10 para el poliestireno.



Figura 40. Tangente de perdida como función de la temperatura para nanocompuestos PS – CNF.

Sin embargo cuando se trabaja con polímeros reforzados, estos tenderán a comportarse como sistemas mas elásticas, por tanto, en la figura 40 se muestra una serie de curvas del Tan  $\delta$  donde se observa un marcado descenso en la magnitud del Tan  $\delta$ , lo cual refleja un incremento en el comportamiento elástico como una función del contenido de nanofibra.

La figura 41 muestra el efecto combinado del contenido de nanofibra, de peroxido y el modulo de almacenamiento, en este diagrama es posible observar el incremento en modulo de almacenamiento como una doble función del contenido de nanofibra y del tratamiento químico,

y en la figura 42 se observa el mismo comportamiento para modulo de almacenamiento y el contraste entre el incremento en E' para los nanocompuestos tratados químicamente y el poliestireno sometido a degradación con peróxidos, donde el poliestireno muestra un descenso en modulo de almacenamiento inversamente proporcional al contenido de peroxido.



Figura 41. Grafica de superficie de modulo de almacenamiento [MPa] vs % CNF, % Peroxido.

En la figura 43 se puede observar de forma comparativa el comportamiento mecánico –dinámico de una serie seleccionada de nanocompuestos, donde es claro observar como el nanocompuesto con 0.5% de nanofibra y 0.3% de peroxido presenta un modulo de almacenamiento por encima del modulo de almacenamiento del compuesto con 2.0% de nanofibra o dicho de otra forma, se obtienen mejores resultados con un nanocompuesto con 0.5% de nanofibra y 0.3% de peroxido que con un nanocompuesto con 0.5% de nanofibra y 0.3% de peroxido que con un nanocompuesto con 0.5% de nanofibra y 0.3% de peroxido que con un nanocompuesto con 0.5% de nanofibra y 0.3% de peroxido que con un nanocompuesto que contenga 2.0% de nanofibras en peso, lo cual muestra de una manera contundente el efecto que tiene el tratamiento químico sobre el nanocompuesto.



Figura 42. Modulo de almacenamiento (a 30°C) como función del tratamiento con peroxido para nanocompuestos PS – CNF.



Figura 43. Módulos de Almacenamiento y Pérdida como función de la temperatura para nanocompuestos PS – CNF incluyendo nanocompuestos tratados con peroxido.



Figura 44. a) Módulos de pérdida (en Tg) y b) Tg como función del tratamiento con peroxido para nanocompuestos PS – CNF.

En la figura 44 no se observan cambios significativos en transición vítrea como resultado del tratamiento con peroxido, sin embargo si se observa un incremento en la intensidad así como un ensanchamiento en el modulo de perdida, el cual es una señal indicativa de una mejora en la adhesión interfacial entre el PS y la CNF, comportamiento que también ha sido expuesto en la literatura. <sup>[8], [13]</sup> sin embargo, el hecho de que no se presenten cambios significativos en Tg puede ser atribuido a la perdida de peso molecular ocasionada por la degradación del PS como resultado del tratamiento con peróxidos, debido a que la transición vítrea es una función del peso molecular como lo describe la ecuación de Fox – Flory, <sup>[62]</sup> que sugiere una relación empírica entre la Tg y el peso molecular en numero (Mn), para polímeros lineales o con ramificaciones con valores de Mn > 3000.

$$T_g = T_g^{\infty} - \frac{B}{M_n}$$

Donde  $Tg^{\infty}$  es la temperatura de transición vítrea para el polímero de peso molecular infinito y B es un parámetro empírico especifico de cada polímero.

### Reometría capilar

En el capitulo 3 se presentaron los resultados obtenidos mediante reometría capilar a diferentes concentraciones de CNF de los cuales se observo un incremento en el comportamiento no newtoniano así como un corrimiento a velocidades de corte mayor como resultado del incremento en viscosidad producto de la adición de las nanofibras, así como un descenso pronunciado en el índice de la ley de la potencia.

En la figura 45 se muestra el comportamiento viscoso de los nanocompuestos sin tratamiento químico en función del esfuerzo de corte observándose como se incrementa la viscosidad en forma directamente proporcional al contenido de nanofibra en el nanocompuesto y también se observa un incremento en el comportamiento no newtoniano de los nanocompuestos.

Teóricamente debería hallarse un comportamiento similar para las muestras tratadas con peroxido, tal y como se muestra en las figuras 46 y 47, en estas figuras se observa un incremento en viscosidad a bajos esfuerzos de corte mientras que a altos esfuerzos de corte se presenta un descenso en viscosidad, al mismo tiempo se observa un incremento en el comportamiento no newtoniano del nanocompuesto (el índice de la ley de la potencia desciende), lo cual se puede atribuir a la mayor adhesión interfacial resultado del tratamiento químico, sin embargo, la perdida en peso molecular producida por el peroxido provoca un ligero incremento en el índice de la ley de la potencia conforme se incrementa el contenido de peroxido en el nanocompuesto.



Figura 45. Curvas reométricas Viscosidad vs Esfuerzo de corte para diferentes concentraciones de CNF. (Resultados a partir de reometría capilar)



Figura 46. Curvas reométricas Viscosidad vs Esfuerzo de corte para una concentración de 0.5% de CNF y a diferentes niveles de tratamiento con Peroxido. (Resultados a partir de reometría capilar).



Figura 47 Curvas reométricas Viscosidad vs Esfuerzo de corte para una concentración de 2.0% de CNF y a diferentes niveles de tratamiento con Peroxido. (Resultados a partir de reometría capilar).

### Morfología.

Debido al tamaño y a la enorme tendencia de las nanofibras para aglomerarse, es necesario realizar un estudio morfológico que permita verificar en primera instancia la reducción de tamaño o bien la desaparición de los aglomerados que forman las nanofibras como las que se observan en la figura 7 (capitulo 2). En una dispersión ideal, las fibras deberán hallarse separadas a su mínima escala de segregación posible (esto es a escala nanométrica) y por tal motivo serian difícil de observar a través de un microscopio óptico (por ejemplo a 1000 aumentos), sin embargo como se muestra en la figura 48, estos aglomerados no necesariamente desaparecen como resultado de la exposición de estos ante las fuerzas hidrodinámicas a las que son sometidas como parte del proceso de mezclado en fundido; por lo cual apoyados con un software de análisis de imágenes es posible identificar de forma cuantitativa el nivel de dispersión, donde una dispersión optima conduciría a la formación de una curva con distribución normal y estrecha como la que se muestra en la figura 49, por el contrario una pobre distribución de las nanofibras contribuiría a la formación de enormes regiones de contraste con una distribución con sesgo y con una marcada amplitud. <sup>[63], [64]</sup>





Figura 48. Histograma de dispersión de micrografía tomadas a 1000 aumentos para un nanocompuesto con una concentración de 2.0% de nanofibra sin tratamiento químico

En la figura 48 y 49 se observan una serie de micrografías tomadas con un microscopio óptico utilizando un iluminante de luz polarizada, en estas imágenes se observa la presencia de diferentes grados de dispersión como resultado del tratamiento químico al que fueron sometidos los nanocompuestos estudiados y utilizando un software de análisis de imágenes llamado Array – Pro Analyzer® se obtuvieron las escalas de tonalidades de claro – oscuro que están relacionadas con la presencia o ausencia de aglomerados.



71



Figura 49. Histograma de dispersión de micrografía tomada a 1000 aumentos de un nanocompuesto con una concentración de 4.0% de nanofibra con tratamiento químico

En la figura 50 se muestran imágenes de microscopia electrónica de barrido en las que es posible observar nanofibras descubiertas en las superficies que fueron fracturadas con nitrógeno liquido, correspondiente a un nanocompuesto con tratamiento químico, en estas imágenes es posible observar a las nanofibras en forma individual, así mismo se observa que no existe ningún tipo de orientación preferencial en las nanofibras, en cuanto al tamaño de las nanofibras solo es posible observar su diámetro, el cual efectivamente se encuentra entre 100 y 150 nanómetros, sin embargo es necesario recurrir a dispositivos de mayor resolución, por ejemplo, microscopia electrónica por transmisión de alta resolución para poder observar con mayor claridad el tamaño y la estructura de las nanofibras.



Figura 50. Micrografías de SEM a dos diferentes magnificaciones que muestran una buena dispersión (concentración de 2.0% de CNF y con tratamiento químico).

# Capitulo 5

# 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Con base en los resultados analizados en el presente trabajo de tesis se pueden emitir las siguientes conclusiones y recomendaciones.

- Se observo que las propiedades de modulo de Young (G) y modulo de almacenamiento (E') se encuentran influenciadas por las condiciones de mezclado a las que se somete el nanocompuesto durante el proceso de mezclado, encontrándose que la velocidad angular así como el tiempo de mezclado son parámetros de importancia critica en la obtención de un nanocompuesto con un nivel adecuado de dispersión y que permitan maximizar el aprovechamiento de las propiedades mecánicas que poseen las nanofibras.
- La incorporación de nanofibras de carbono en una matriz de poliestireno conduce a un incremento en las propiedades mecánicas en tensión así como un incremento en los módulos de almacenamiento y perdida (E' y E"), este incremento es directamente proporcional al contenido de nanofibra.
- En lo referente a estabilidad térmica, los nanocompuestos estudiados presentan una mayor estabilidad ante la degradación tal y como ha sido ya reportado en la literatura.

También se ha observado incrementos notables en viscosidad como resultado de la incorporación de las nanofibras en el compuesto, dicho incremento en viscosidad resulta ser directamente proporcional al contenido de nanofibra en el nanocompuesto.

Si bien, en la literatura se encuentra reportada una serie de pruebas que demuestran la viabilidad de injertar cadenas poliméricas en la superficie de las nanofibras durante el proceso de polimerización mediante radicales libres, no se había conducido ningún experimento que

involucrara de manera directa el uso de una serie de peróxidos orgánicos como directos promotores de la introducción de cadenas poliméricas en la superficie de las nanofibras, encontrándose como resultado de este trabajo que:

 La incorporación de peróxidos durante el procedimiento de mezclado conduce a un incremento significativo en módulos de Young así como en propiedades mecánico – dinámicas (caracterizadas como módulos de almacenamiento y perdida).

Aun cuando no ha sido posible obtener evidencia directa que confirme la presencia de cadenas poliméricas injertadas en la superficie de las nanofibras, los resultados obtenidos sugiere la existencia de "Funcionalización" superficial en las nanofibras de carbono como resultado del tratamiento químico impartido durante el proceso de mezclado.

#### Trabajos a futuro:

Con base en el análisis de los resultados obtenidos se plantea como recomendaciones para futuros trabajos de investigación los siguientes aspectos.

Debido a que durante el proceso de mezclado en presencia de peróxidos es inevitable la pérdida de peso molecular, lo cual constituye una contramedida en lo que respecta a propiedades mecánicas, es deseable minimizar dicha perdída en peso molecular, razón por la cual se recomienda conducir una serie de experimentos utilizando polimerización *in situ* o bien mediante la preparación de un concentrado que posteriormente sea re – disperzado, así mismo se recomienda evaluar el impacto de utilizar extrusión reactiva.

En lo referente a la caracterización de los nanocompuestos se recomienda evaluar propiedades eléctricas así como un estudio detallado en microscopia de fuerzas atómicas (AFM), debido a que en la literatura existe suficiente evidencia de la posibilidad de evaluar interacciones moleculares. Finalmente se recomienda evaluar el efecto de la orientación de las nanofibras en las propiedades mecánicas y eléctricas de nanocompuestos.

# 6. BIBLIOGRAFÍA

- Sandler, J., Shaffer, M. S. P., Prasse, T., Bauhofer, W., Schulte, K., Windle, A. H., "Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties," *Polymer*, 1999, 40, 5967 – 5971
- 2 P. J. F. Harris, International Materials Reviews 2004, 49, 31
- 3 J. Bai, Carbon 2003, 41, 1309
- L. R. Xu, V. Bhamidipati, W-H Zhong, J. Li; C. M. Lukehart, E. Lara-Curzio, K. C Liu,
  M. J. Lance J. of Comp. Mat. 2004, 38, 1563
- 5 Hartmut Fischer, "Polymer nanocoposites: from fundamental research to specific application", *Mat. Sc. Eng. C*, 2003, 23, 763 772.
- 6 C. A. Cooper, R. J. Young, M. Halsall Composites: Part A 2001, 32, 401
- 7 D. Quian, C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell, Appl. Phys. Lett. 2000, 76, 2868
- 8 Frank Thomas Fisher, "Nanomechanics and the viscoelastic behavior of carbon nanotube reinforced polymers", *PH. D. Thesis, Northwestern University*, 2002
- 9 By Yves Brechet, Jean Yves Y. Cavaille, Emmanuelle Chabet, Laurent Chazeau, Remy Dendievel, Linel Flandin, Catherine Gauthier, "Polymer Based Nanocomposites: Effect of Filler – Filler and Filler – Matrix Interactions", *Ad. Eng. Mat.*, 2001, 3 (8), 571 – 577.
- 10 A. Correia, A. Gil, N. Garcia, A. Madronero, "Atomic Force Microscopy Study of Vapor-Grown Carbon Fibers: Evidence of Nanofiber Structure", *J. Thermoplastic Composite Materials*, 1999, 12, 373 387
- 11 Deepak Srivastav, Cheyu Wei, Kyeongjae Cho, "Nanomechanics of Carbon Nanotubes and Composites", *Appl. Mech. Rev.*, 200, 56(2), 215 230
- 12 R. Haggenmueller, H. H. Gommans, A. G. Rinzler, J. E. Fischer, K. I. Winey, "Aligned single-wall carbon nanotubos in composites by melt processing methods", *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 330, 219
- 13 Sri Laxmi Pammi, "Carbon Nanocomposite Materials" M..S. Tesis, Universidad de Cincinnati, 2003
- 14 Erik T. Thostenson and Tsu Wei Chou, "Aligned multi walled carbon nanotubo reinforced composites: processing and mechanical characterization", J. Phys. D: Appl. Phys, 2002, 35, 77 80.
- 15 Sánchez López, "Aditivos para materiales plásticos, Antioxidantes y estabilizadores UV", Ed. Limusa Noriega, 1992.
- 16 Marino Xanthos, "Reactive Extrusion: Principles and Practice", Carl Hanser Verlag Ed., Munich, 1992, ISBN 0 19 520951 6
- 17 B. N. Jang, C. A. Wilkie, *Polymer*, 46, 2005, 2933 2942

- 18 T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, R. Harris, W. Awad, J. Douglas, *Macromol. Rapid Commun*, 23, 2002, 23, 761 – 765
- 19 Philippe Mauron, "Growth Mechanism and Structure of Carbon Nanotubes", Ph. D. Thesis, Hausdruckerei Universitat Freiburg, 2003
- 20 W. Z. Zhu, D. E. Miser, W. G. Chan, M. R. Hajaligol, "Characterization of Multiwalled Carbon Nanotubes Prepared by Carbon Arc Cathode Deposit", Materials Chemistry and Physics, 2003, 82, 638 – 647.
- 21 P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, "Nanometer size tubes of Carbon", *Rep. Prog. Phys.*, 1997, 60, 1025 - 1062
- 22 William S. M. McBride, "Synthesis of Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition", M. S. Thesis, Williamsburg, Virginia, April 2001.
- 23 Che, G., B. B. Lakshmi, C. R. Martin, E. R. Fisher, "Chemical Vapor Deposition based on Synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method", *Chemistry of Materials*, 1998, 10, 260 267.
- 24 Cassell, A. M., J. A. Raymakers, J. Kong, H. Dai, "Large Scale CDV Synthesis of Single – Walled Carbon Nanotubes", *Journal of physical chemistry B*, 1999, 103, 6484 – 6492.
- 25 Gao, G., T. Cagin, W. A. Goddard III, "Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single walled carbon nanotbes" *Nanotechnology*, 1998, 9, 184 191.
- 26 Sanchez Portal, S., E. Artacho, J. M. Soler, A. Rubio, P. Ordejon, "Ab initio structural, elastic and vibrational properties of carbon nanotubes" *Physical Review B*, 1999, 59(19), 12678 12688.
- 27 Dong Qian, Gregory J. Wagner, Wing Kam Liu, Min Feng Yu, Rodney S. Ruoff, "Mechanics of Carbon Nanotubes", *Appl. Mech. Rev.* 2002, 55(6), 495 – 533.
- 28 Mark Andrew Poggi, "Interfacial and Mechanical Properties of Carbon Nanotubes: A Force Spectroscopy Study", Ph.D. Thesis, Georgia Institute of Technology, 2004
- 29 Krishnan, A., E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, M. M. J. Treacy, "Young's modulus of single walled nanotubos" *Physical Review B*, 1998, 58(20), 14103 14019.
- 30 Yu, M. F., B. S. Files, S. Arepalli, R. S. Ruoff, "Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties", *Physical Review Letters*, 2000, 84(24), 5552 5555.
- 31 Salvetat, J. P., G. Briggs, J. M., Bonard, R. Basca, A. Kulik, T. Stockli, N. Burnham, L. Forro, "Elastic and Shear Modulli of single walled carbon nanotubo ropes", *Physical Review Letters*, 1999, 82(5), 944 – 947.
- 32 Poncharal, P., Z. L. Wang, D. Ugarte, W. A. de Heer, "Electrostatic deflections and electromechanical resonance of carbon nanotubos", 1999, *Science*, 283, 1513 – 1516.

- 33 Yu, M. F., O. Lourie, M. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, R.S. Ruoff, "Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load", *Science*, 287, 637 640.
- 34 Salvetat, J. P., J. Kulik, J. M. Bonard, G. D. A. Briggs, T. Stockli, N. Burnham, I. Forro, "Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes", *Advanced Materials*, 11(2), 161 165.
- 35 Pan Z. W., S. S. Xie, L. Lu, B. H. Chang, L. F. Sun, W. Y. Zhou, G. Wang, D. L. Zhang, "Tensil Tests of ropes of very long aligned multiwalled carbon nanotubes and nanofibers", *Applied Physics Letters*, 1999, 74(21), 3152 3154.
- 36 P. K. Mallick, S. Newman, "Composite Materials Technology, Process and Properties", Ed. Hanser Publisher, 1990.
- 37 Louis A. Pilato, Michael J. Michno, "Advanced Composites Materials", Ed. Spring – Verlag, 1994
- 38 S. K. De, J. R. White, "Short Fiber polymer Composites", Ed. Woodhead Publishing Limited, 1996
- 39 R. S. Ruoff, D. C. Lorents, B. Chan, R. Malhotra, S. Subramoney, "Single crystal metals encapsulated in carbon nanoparticles", *Science*, 1993, 259 (5093), 346 – 348.
- 40 H. Hiura, T. W. Ebbesen, K. Tanikagi, "Opening and purification of carbon nanotubes in high yields", Adv. Mater., 1995, 7 (3), 275 276.
- 41 D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell, "Load Transfer and Deformation Mechanisms in Carbon Nanotube Polystyrene Composites", *Appl. Phys. Lett.*, 76, 20, 2868 2870.
- 42 C. A. Cooper, R. J. Young, M. Halsall, "Investigation into the deformation of carbon nanotubos and their composites through the use of Raman Spectroscopy", Composites, Part A, 2001, 32, 401 411.
- 43 L. Roy Xu, Vikram Bhamidipati, Wei Hong Zhong, Jiang Li, Charles M. Lukehart, E. Lara – Curzio, K. C. Liu, M. J. Lance, "Mechanical Property characterization of a polymeric nanocomposite reinforced by graphitic nanofibers with reactive linkers", J. of Composite Materials, 2004, 38 (18), 1563 -1582.
- 44 X. Gong, J. Liu, S. Baskaran, R. D. Voise, J. S. Young, "Surfactant assisted Processing of carbon nanotube/polymer composites", *Chem. Mater.*, 2000, 12, 1049-1052.
- 45 C. Velasco-Santos; A. L. Martinez-Hernandez; F. T. Fischer, R. Rufo, V. M. Castaño, Chem. Mater. 2003, 15, 4470
- 46 Z. Jia; Z. Wang; C. Xu; J. Liang; B. Wei; D. Wu; S. Zhu Mater. Sci. Eng. 1999, A271, 395
- 47 K. W. Putz; C. A. Mitchell; R. Krishnamoorti, P. F. Green J. Poly. Sci. Part B. Poly. Physc. 2004, 42, 2286
- 48 Chris Rauwndaal, "Polymer Mixing, A Self Study Guide", Hanser Publisher, Munich, 1998.

- 49 Yue Ying Fan, Feng Li, Hui Ming Cheng, Ge Su, Ying Da Yu, Zu Hong Shen, "Preparation, Morphology, and microstructure of diameter controllable vapor grown carbon nanofibers", *J. Mater. Res.*, 1998, 13, 8, 2342 2346.
- 50 L. Jin, C. Bower, O. Zhou, "Alignement of carbon nanotubos in a polymer matrix by mechanical stretching", *App. Phys. Lett.*, 1998, 73, 9, 1197 1199.
- 51 Gao Yong, "Surface Modification of Nanoparticles and carbon Nanotubes by Plasma Polymerization and Properties Characterization" *M.S. Thesis, South China University of Technology,* China, 1998
- 52 Zhao Jian, "Dispersion and Morphology of Carbon Nanotubes", M.S. Thesis, University of Cincinnati, 2003
- 53 E. B. Bagley, J. Applied Phys., 1957, 28, 624.
- 54 E. B. Bagley, A. M. Birks, Journal of Applie Physics, 1960, 31, 556
- 55 B Rabinowitsch, Z. Physik. Chem. 1929, 145, 1
- 56 L. F. Ramos de Valle, "Extrusion de Plásticos, Principios básicos", *Limusa, Noriega Editores*, México, 2000.
- 57 R. Andrews, D. Jacques, M. Minot, T. Rantell, "Fabrication of Carbon Multiwall Nanotube/Polymer composites by Shear Mixing", *Macromol. Mater. Eng.*, 2002, 287 (6), 395 - 403
- 58 H. A. Barnes, "A review of the rheology of filled viscoelastic systems", *Rheol. Acta*, 2001, 40, 1 36.
- 59 Norma ASTM D -2765 03 volumen 08 03.
- 60 S. Sanchez Valdez, M.S. "Estudio de la adhesión interfacial entre capas de películas a base de polímeros de Nylon o EVOH y mezclas de polietilenos modificados con anhídrido maleico, *M. S. Thesis, Universidad Autónoma de Nuevo Leon*, 1997.
- K. Lozano, E. V. Barrera, "Nanofiber Reinforced Thermoplastic Composites. I. Thermoanalytical and Mechanical Analysis", J. of Appl. Pol. Sci., 2001, 79, 125 – 133.
- 62 T. G. Fox, P. J. Flory, J. Appl. Phys., 1950, 21, 569.
- 63 K. Lozano, J. Bonilla Rios, E. V. Barrera, "A study on Nanofiber Reinforced Thermoplastic Composites (II): Investigation of the Mixing Rheology and Conduction Properties", J. Appl. Poly. Sci., 2001, 81, 1162 1172.
- 64 C. Velasco Sanos, A. L. Martinez Hernandez, F. Fisher, R. Ruoff, V. M. Castano, "Dynamical Mechanical and termal análisis of carbon nanotube methyl ethyl methacrylate nanocomposites", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003, 36, 1423 1428.

. 9 • , **•** . .