



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

Propiedades mecánicas y eléctricas de materiales compuestos de polietilentereftalato con nanotubos de carbono procesados por extrusión

Tesis que presenta

Omar Eduardo Rodríguez Uicab

En opción al título de

**MAESTRO EN CIENCIAS EN
MATERIALES POLIMERICOS**

Mérida, Yucatán, México
Enero de 2012



**CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA DE YUCATAN A.C.
POSGRADO EN CIENCIAS EN MATERIALES POLIMÉRICOS**



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis titulado

Propiedades mecánicas y eléctricas de materiales compuestos de polietilentereftalato con nanotubos de carbono procesados por extrusión

perteneciente al Programa de Maestría en Ciencias (Materiales Poliméricos) del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Materiales bajo la dirección del Dr. Francis Avilés Cetina.

Atentamente,

Dr. Oscar A. Moreno Valenzuela

Director Académico

Centro de Investigación Científica de Yucatán, AC.

Mérida, Yucatán, México; a 22 de febrero de 2012

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



Omar Eduardo Rodríguez Uicab

CONTENIDO

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD	i
LISTA DE TABLAS	iv
LISTA DE FIGURAS	v
AGRADECIMIENTOS	vii
RESUMEN	2
ABSTRACT	4
INTRODUCCIÓN	6
OBJETIVOS	8
Capítulo 1. ANTECEDENTES	
1.1. Estructura y propiedades de nanotubos de carbono	10
1.2. Síntesis de nanotubos de carbono	12
1.3. PET y sus aplicaciones	14
1.4. Materiales compuestos de nanotubos de carbono-PET	
1.4.1. Métodos de incorporación de los nanotubos	17
1.4.2. Propiedades mecánicas	17
1.4.3. Propiedades eléctricas	20
Capítulo 2. MATERIALES Y MÉTODOS	
2.1. Materiales	22
2.2. Tipos de procesamiento	22
2.2.1. Extrusión directa	23
2.2.2. Cámara de mezclado-extrusión	23
2.2.3. Sonicación en solución seguida por extrusión	24
2.3. Caracterización de compuestos	
2.3.1. Tensión de cordones	27
2.3.2. Conductividad eléctrica	28
2.3.3. Espectroscopía Raman	29

2.3.4.	Difracción de rayos X	30
2.3.5.	Calorimetría diferencial de barrido	30
2.3.6.	Microscopía electrónica de barrido	30
Capítulo 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		
3.1.	Pruebas mecánicas	,
3.1.1.	Extrusión directa	32
3.1.2.	Dispersión en cámara de mezclado seguida de extrusión	33
3.1.3.	Sonicación en solución seguida por extrusión	34
3.2.	Propiedades eléctricas	35
3.3.	Espectroscopía Raman	36
3.4.	Difracción de rayos X	39
3.5.	Calorimetría diferencial de barrido	40
3.6.	Microscopía electrónica de barrido	44
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		48
BIBLIOGRAFÍA		50
ANEXOS		
Tabla A.1	Conductividad eléctrica de materiales compuestos NTC/PET obtenidos por ED, CME y SSE.	54

LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla 2.1.	Matriz de caracterizaciones realizadas a los compuestos NTC/PET.	27
Tabla 3.1.	Propiedades mecánicas de materiales compuestos obtenidos por ED, CME y SSE.	33
Tabla 3.2.	Resultados del análisis por DSC de materiales compuestos de NTC/PET obtenidos por CME, ED y SSE.	43
Tabla A.1.	Conductividad eléctrica de materiales compuestos NTC/PET obtenidos por ED, CME y SSE.	54

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1.1	Representación idealizada de NTC	10
Figura 1.2	Estructura atómica de NTC	11
Figura 1.3	Esquema del método de síntesis de descarga por arco.	12
Figura 1.4	Esquema del método de síntesis por ablación láser.	13
Figura 1.5	Esquema del método de descomposición química de vapor.	14
Figura 1.6	Proceso de indentación y cortado de fibras de PET.	15
Figura 1.7	Configuración de la prueba a flexión por cuatro puntos de concreto reforzado con fibras de PET y PP.	15
Figura 1.8	Arreglo tipo sándwich de una celda solar orgánica.	16
Figura 2.1	Método de incorporación de NTCs por ED.	23
Figura 2.2	Método de incorporación de NTC por CME.	24
Figura 2.3	Método de incorporación de NTC por SSE.	26
Figura 2.4	Esquema representativo de una probeta a tensión.	28
Figura 2.5	Esquema representativo de las probetas utilizadas para la medición de conductividad eléctrica.	29
Figura 3.1	Curvas esfuerzo-deformación representativas de los materiales NTC/PET obtenidos por ED.	32
Figura 3.2	Curvas esfuerzo-deformación representativas de los materiales NTC/PET obtenidos por CME.	34
Figura 3.3	Curvas esfuerzo-deformación de materiales compuestos NTC/PET con 0.1% p/p de NTCs.	35
Figura 3.4	Conductividad eléctrica de materiales compuestos NTC/PET obtenidos por ED y CME.	36
Figura 3.5	Espectroscopía Raman de materiales compuestos NTC/PET obtenidos por ED (a) y CME (b).	37
Figura 3.6	Esquema de análisis de materiales compuestos mediante espectroscopia Raman a) NTC uniformemente distribuidos (CME y SSE), b) NTC aglomerados (ED).	38

Figura 3.7	Espectroscopía Raman de materiales compuestos de NTC/PET con 0.1% p/p de NTC y distintos procesamientos.	39
Figura 3.8	Difracción de rayos X de NTC (a) PET y materiales compuestos NTC/PET obtenidos por CME y ED (b).	40
Figura 3.9	Termogramas de materiales compuestos NTC/PET. a) Distintos porcentajes de NTC en compuestos por CME, b) Mismo porcentaje de NTC y distintos procesamientos.	42
Figura 3.10	Micrografías SEM correspondiente a probetas de tensión (0.1% p/p). a) ED, b) CME, c) SSE.	45
Figura 3.11	Micrografías SEM de la superficie de fractura de una probeta a tensión. a) PET sin NTC, b) ED, c) CME y d) SSE. La barra de escala es de 1 μm.	46
Figura 3.12	Micrografía SEM de materiales compuestos NTC/PET al 1% p/p obtenidos por ED.	47

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al CONACYT por haberme otorgado la beca para realizar estudios de posgrado. Este trabajo formó parte del proyecto CONACYT CIAM No. 105567 con la Universidad de Chile. Los materiales e insumos requeridos para este trabajo fueron adquiridos a través del proyecto CONACYT Ciencia Básica 79609 del Dr. Avilés.

Al CICY y en especial a su Unidad de Materiales, por permitirme utilizar sus instalaciones para el desarrollo del trabajo de tesis.

A Joaquín y Keila por ser parte de mi vida.

A Alejandro May Pat por su colaboración en el desarrollo experimental.

A Ronny Schönfelder por su apoyo en la caracterización de espectroscopía Raman.

Al M.C. Daniel Aguilar Treviño y a la Dra. Patricia Quintana Owen del CINVESTAV-Mérida por la caracterización por difracción de Rayos X.

Con infinito aprecio al Dr. Francis Avilés Cetina por su apoyo, paciencia y comprensión en el desarrollo de este trabajo.

Resumen

En este trabajo se estudian las propiedades mecánicas y eléctricas de nanocompuestos elaborados con polietilentereftalato (PET) y nanotubos de carbono (NTC) de pared múltiple obtenidos por extrusión. Los materiales compuestos fueron preparados utilizando tres métodos de incorporación de los NTC al PET: extrusión directa (ED), fundido a través de una cámara de mezclado seguido por extrusión (CME), y agitación ultrasónica (“sonicación”) en solución seguido por extrusión (SSE). Todos los métodos presentan como paso final común la extrusión de los compuestos en un extrusor doble husillo. Los materiales compuestos en forma de cordones (producto directo de la extrusión) fueron caracterizados mecánica y eléctricamente. El resultado de esta caracterización reveló un incremento en la resistencia mecánica del material (σ_{\max}) y la deformación correspondiente a esta resistencia ($\epsilon_{\sigma_{\max}}$) para el porcentaje de carga de NTC de 0.1% en peso (p/p) procesado por CME, así como una disminución general y una disminución en la tenacidad conforme se incrementó el contenido de NTC. La conductividad eléctrica volumétrica de los materiales compuestos incrementó conforme se aumentó el contenido de NTCs, presentando un umbral de percolación entre 1 y 3% p/p. El procesamiento por CME presentó valores más altos de conductividad eléctrica en comparación con ED, aunque el límite percolativo fue similar. La conductividad eléctrica máxima alcanzada para este trabajo fue de ~ 1.54 S/m al 9% p/p para los materiales obtenidos mediante CME. Los análisis por difracción de rayos X, espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido revelaron consistentemente una mejor dispersión de los nanotubos de carbono en los nanocompuestos que emplearon el procesamiento CME, lo cual sugiere que la dispersión de los NTC en la cámara de mezclado previo a la extrusión es la causante de las mejores propiedades mecánicas y eléctricas. Aunque el procesamiento SSE puede producir también una buena dispersión de los NTC, este es muy laborioso y el solvente utilizado puede causar cierta plastificación de la matriz.

ABSTRACT

This work investigates the mechanical and electrical properties of nanocomposites made of polyethylene terephthalate (PET) and multi-walled carbon nanotubes (CNT) processed by extrusion. The nanocomposites were prepared using three methods for incorporating the CNTs into the PET matrix: direct extrusion (ED), melt mixing in a batch mixer compounder followed by extrusion (CME) and sonication in solution followed by extrusion (SSE). All these methods have a common final step which is extrusion of the composites through a twin-screw extruder. Composite materials in the form of extruded cords were mechanically and electrically characterized. The result of this characterization revealed an increase in the mechanical strength of the composite (σ_{max}) and its corresponding strain only for composites with 0.1% by weight (w/w) of CNTs processed by CME, and a decrease in the material toughness as the CNT content increases. The electrical conductivity of the composites increased with increased CNT content, evidencing a percolative behavior with a percolation threshold between 1 and 3 % w/w. Processing by CME yielded larger volumetric electrical conductivity to the composite with respect to ED, but the percolation threshold was similar. The maximum electrical conductivity achieved was ~ 1.54 S/m which occurred for the 9% w/w composites processed by CME. X-ray diffraction, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy consistently revealed a better dispersion of the CNTs within the materials processed by CME, which suggests that compounding by melt mixing prior to extrusion causes better CNTs dispersion and hence better mechanical and electrical properties of the composites. In spite that the SSE processing method can also yield good CNT dispersion, it is rather cumbersome and the solvent used can yield matrix plasticity.

INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos combinan las propiedades de dos o más materiales, para obtener propiedades que no poseen alguno de los materiales individuales. Hoy en día estos materiales pueden presentar propiedades multifuncionales. Dentro de la clasificación de los materiales compuestos existe una denominada nanocompuestos, en la cual por lo menos uno de sus componentes tiene dimensiones del orden de los nanómetros [1]. Existen numerosos trabajos en la literatura donde son empleadas estructuras nanométricas con el fin de incrementar las propiedades de la matriz, ya sea propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas o todas a la vez [2-7]. Una de las estructuras nanométricas con mayor potencial para el refuerzo de materiales poliméricos con propiedades multifuncionales son los nanotubos de carbono (NTC), cuyo descubrimiento fue reportado por Iijima en 1991 [8]. Entre las excelentes propiedades de los NTC se encuentran un elevado módulo elástico (típicamente del orden de ~ 1 TPa [9]), alta conductividad eléctrica ($\sim 10^6$ S/m) [9, 10] tanto para nanotubos de pared sencilla como para pared múltiple así como su baja densidad y alta relación de aspecto [11]. Debido a estas propiedades, se han realizado numerosos estudios para mejorar una o varias propiedades a la vez de matrices poliméricas, mediante la incorporación de NTC [12-15]. La incorporación de NTC en pequeñas cantidades ha permitido mejorar diversas propiedades en polímeros, tales como resistencia mecánica, resistencia a la degradación térmica, y conductividad eléctrica [4,12,13,16]. Sin embargo, hasta hoy las mejoras en las propiedades mecánicas han sido muy limitadas respecto al potencial que se espera para estos materiales compuestos. Lograr que las propiedades anteriormente señaladas se vean incrementadas de manera considerable en un compuesto polimérico requiere al menos de dos factores claves: la dispersión y distribución homogénea de los NTC en la matriz y la adherencia de los NTC con la matriz [4,16]. El objetivo del presente trabajo es la fabricación de un material compuesto por medio de extrusión utilizando nanotubos de carbono de pared múltiple y una matriz polimérica de polietilentereftalato (PET), investigando sus propiedades mecánicas y eléctricas en función del porcentaje de carga y el método de incorporación de los NTC a la matriz. Para la incorporación de los NTC a la matriz se utilizaron tres métodos: la extrusión directa del PET y los NTCs con un equipo de doble husillo, denominado extrusión directa, un método donde los NTCs primeramente se mezclan en una cámara de mezclado seguido por extrusión, y el último en donde los NTC se dispersan en un solvente previo a la extrusión.

OBJETIVOS

Objetivo General

Investigar las propiedades mecánicas y eléctricas de un material compuesto de PET y NTC procesado por extrusión en función de la concentración de NTC y tres diferentes procesos de incorporación de los NTC a la matriz polimérica.

Objetivos Específicos

- Fabricar compuestos por extrusión mediante la dispersión de NTC en una matriz de PET.
- Investigar la influencia del método de incorporación de los NTC al PET en las propiedades mecánicas y eléctricas del compuesto extruido.
- Evaluar la dispersión y posible orientación de los NTC en el compuesto en función de la concentración de NTC y el método de incorporación.
- Fabricar compuestos de NTC/PET con conductividad eléctrica en el orden de los materiales semiconductores comunes.

Capítulo 1. ANTECEDENTES

1.1 Estructura y propiedades de los nanotubos de carbono

Los NTC tienen forma cilíndrica con radios de pocos nanómetros y largos típicos de unas cuantas micras. La morfología de los NTC se puede visualizar como una hoja de grafeno enrollada en forma de un tubo, ver Fig. 1.1, y en consecuencia las paredes cilíndricas tienen un arreglo hexagonal debido a la configuración de los átomos de carbono [4]. Por lo general los NTC pueden estar compuestos por un arreglo de un solo cilindro, conocidos como nanotubos de pared simple (NTCPS), Fig. 1.1a, o bien por varios cilindros coaxiales conocidos como nanotubos de pared múltiple (NTCPM), Fig. 1.1b.

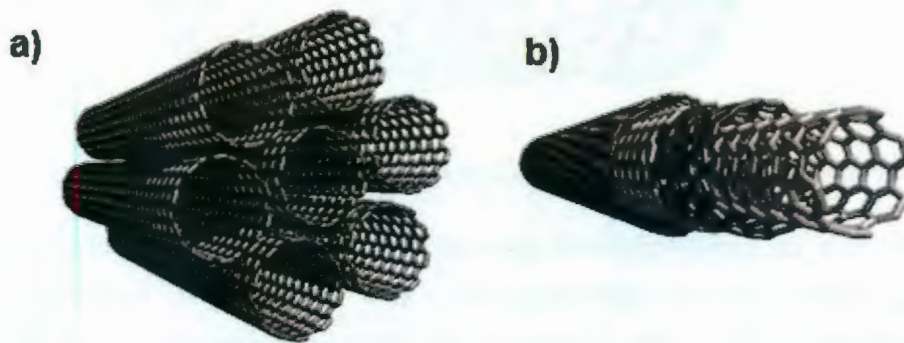


Fig. 1.1 Representación idealizada de NTC. a)NTCPS, b)NTCPM agrupados [17].

Un caso especial de NTC son los de pared doble, los cuales están compuestos por solo dos cilindros. Los NTCPS presentan la geometría más sencilla, y se han observado con un rango de diámetros de 0.4 a 3 nm [18], mientras que los NTCPM pueden alcanzar un diámetro ligeramente por arriba de los 100 nm [19]. Para los NTCPM la separación entre cada cilindro es alrededor 0.34 nm [20]. Algunos NTCs son abiertos en los extremos y otros presentan en los extremos un arreglo de átomos a manera de tapa, la cual la mayoría de las veces es asimétrica [21]. Referente a la morfología de sus paredes, los NTC en general están regidos por el vector "chiral", el cual determina la orientación de los átomos en la pared de los NTC. Debido a esto los NTC se clasifican en "zig-zag", Fig. 1.2a, o "armchair", Fig. 1.2b [21]. Cuando los átomos se arreglan en forma helicoidal a lo largo del eje del NTC, se denominan "chiral", Fig. 1.2c.

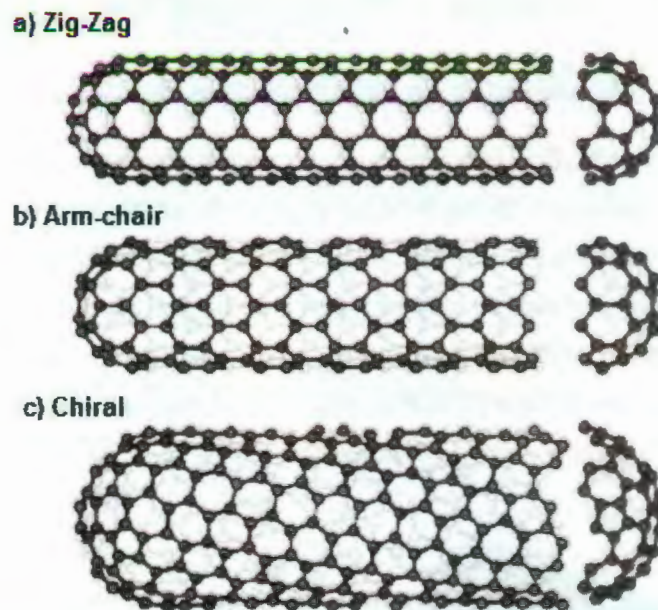


Fig. 1.2 Estructura atómica de NTC. (a) Zig-zag, (b) Armchair y c) Chiral [21].

De acuerdo con su comportamiento eléctrico, en una muestra de NTCPs, una parte presenta un comportamiento semiconductor y otra conductor sin tomar en cuenta el método de síntesis [18,19]. Este comportamiento conductor o semiconductor depende del vector "chiral", el cual describe la relación entre el eje del tubo y el arreglo hexagonal de los átomos de las paredes. Cuando una muestra no presenta una chiralidad específica, los cálculos teóricos predicen que dos terceras partes del contenido de una muestra de NTCPs presenta un comportamiento semiconductor y la parte restante presenta un comportamiento metálico [18,19]. Desafortunadamente, aún no es posible controlar el totalmente el vector "chiral" durante la síntesis o separar eficientemente la parte semiconductor de la conductora en las muestras de NTCPs, aunque se han hecho algunos esfuerzos al respecto [18]. Por el contrario, los NTCPM tienen en esencia un comportamiento metálico debido a los diámetros más grandes y la interacción entre sus múltiples capas [19,20]. Referente a las propiedades mecánicas, trabajos previos determinaron el módulo elástico de los NTCs, dependiendo del largo y su chiralidad, resultando valores de ~ 1 TPa para NTCPs y $\sim 0.3-1$ TPa para NTCPM [9,22,23]. Con relación al aspecto económico, los NTCPM son mucho más económicos que los NTCPs [14]. Aunque los precios en el mercado son muy variables, los NTCPM son al menos

quince veces más económicos que los NTCPs [24], debido principalmente al método de síntesis más sencillo y económico empleado para la producción de los NTCPM.

1.2 Síntesis de nanotubos de carbono

Los NTCPM fueron producidos antes que los NTCPs y estos fueron encontrados por Iijima en 1991 en los electrodos utilizados en el método de descarga de arco [8]. Después de dos años, Iijima e Ichihashi [25], y Bethune et al. [26] sinterizaron NTCPs utilizando catalizadores metálicos con el método de descarga de arco. En lo que corresponde a los métodos de síntesis de NTCs, existen tres métodos básicos establecidos: descarga de arco, ablación láser y descomposición química de vapor. En el método de descarga de arco, los NTCs crecen en tamaño en la terminal negativa (cátodo) del electrodo de grafito contenido en una cámara presurizada (plasma) con argón, Fig. 1.3. Un arco eléctrico es generado debido a la circulación de corriente directa (CD) entre los electrodos. Con este método es posible sintetizar tanto NTCPM como NTCPs, variando las condiciones de operación, como lo reporta por ejemplo Ebbesen y Ajayan [27]. Iijima y Ichihashi [25] y Bethune et al. [26], casi simultáneamente reportaron la síntesis de NTCPs utilizando una mezcla de metano y argón presurizado a 10 Torr y 40 Torr respectivamente, utilizando dos electrodos de grafito en posición vertical. La descarga por arco fue generada por la circulación de 200 A a 20 V; el cátodo presentó un recubrimiento de acero, ya que la utilización de estos tres elementos (acero, argón y metano) es crucial para la síntesis de NTCPs [12].

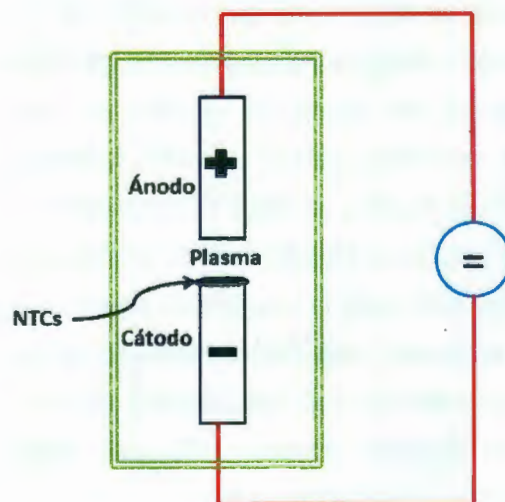


Fig. 1.3 Esquema del método de síntesis de descarga por arco [12].

Otro método establecido para la síntesis de NTC se le conoce como ablación láser, el cual consiste en vaporizar con un rayo láser una muestra de grafito mezclado con catalizadores metálicos (cobalto y níquel) en un tubo horizontal con un gas inerte a presión controlada en un horno a $\sim 1200^{\circ}\text{C}$. Los NTC sintetizados se depositan en un colector enfriado por agua en el exterior del horno, Fig. 1.4. Con este método, en 1996 Smalley et al. [28] obtuvieron grandes rendimientos en la síntesis de NTCPS ($>70\%$) con la ablación láser de muestras de grafito con pequeñas cantidades de níquel y cobalto a 1200°C [28].

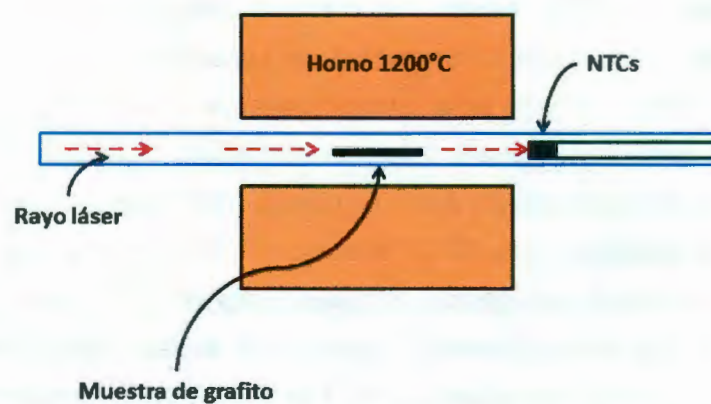


Fig. 1.4 Esquema del método de síntesis por ablación láser [12].

El tercer método comúnmente empleado para la síntesis de NTC, es conocido como descomposición química de vapor, el cual utiliza hidrocarburos (usualmente etileno y acetileno) como fuente de carbono en presencia de catalizadores en un reactor tubular entre $550\text{-}750^{\circ}\text{C}$, generando un crecimiento de los NTC, Fig. 1.5. En este método se han obtenido mejores resultados utilizando nanopartículas de hierro, níquel y cobalto como catalizadores [12]. En todos los casos de síntesis el producto obtenido son NTC aglomerados, los cuales contienen carbón amorfo, fullerenos y partículas metálicas catalíticas, estas partículas se pueden remover por oxidación térmica en aire seguida por un tratamiento de oxidación en ácido [18]. El método de descomposición química de vapor representa una buena alternativa para la producción de NTC a gran escala [29] debido a que los NTC producidos presentan una menor dificultad de purificación manteniendo la calidad de los NTC en comparación con los métodos de descarga por arco y ablación láser. Sin embargo, este método produce NTC con mayor cantidad de defectos estructurales que los dos anteriormente discutidos.

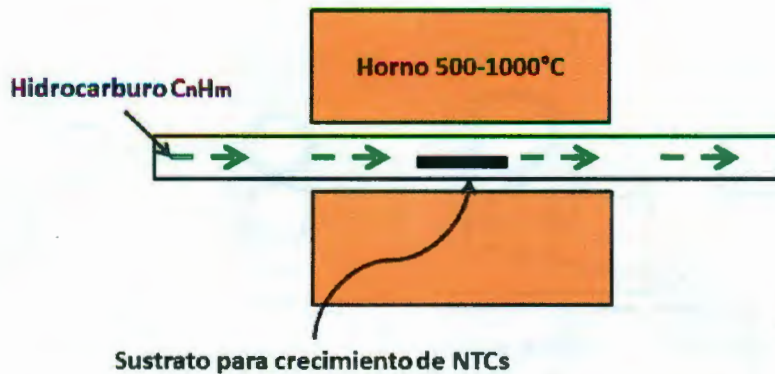


Fig. 1.5 Esquema del método de descomposición química de vapor [12].

1.3 PET y sus aplicaciones

En general podemos encontrar aplicaciones de PET en artículos de uso cotidiano como pueden ser: aparatos eléctricos y electrónicos, partes de automóviles, artículos deportivos, herramientas y botellas para bebidas [30]. Una aplicación donde es utilizado el PET a gran escala es en la elaboración de botellas de agua y otras bebidas [31]. La razón del crecimiento de esta aplicación es la mejora en las propiedades de este material, especialmente las mecánicas así como el bajo peso de sus botellas en comparación con las botellas de vidrio de la misma capacidad. En comparación con otros polímeros, el PET presenta alta claridad, y una buena barrera contra gases, humedad y oxígeno [31]. En consecuencia el PET ha sustituido gradualmente al vidrio y aluminio como material para envases, embalajes y botellas. Existen otras aplicaciones más avanzadas del PET como la utilización de fibras de este material en el reforzamiento de concreto. Por ejemplo, Okubo et al. [32] utilizaron fibras de PET de sección circular de 0.7 mm de diámetro de 30-40 mm de largo como refuerzo mecánico en una matriz de concreto. A estas fibras se les realizaron indentaciones mediante rodillos ranurados, Fig.1.6, con el objetivo de promover la adherencia interfacial de la fibra con la matriz y en consecuencia mejorar la resistencia y ductilidad del compuesto.

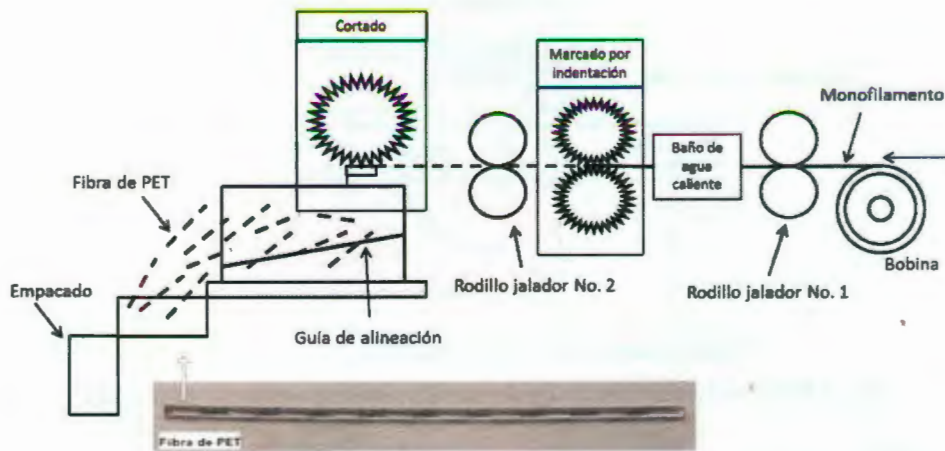


Fig. 1.6 Proceso de indentación y corte de fibras de PET [32].

Un trabajo similar lo realizó Fraternali et al. [33], en el cual elaboró un compuesto reforzado con fibras extruidas de PET reciclado y fibras de polipropileno virgen (PP), ambas entre 40 y 50 mm, en una matriz de concreto. Las muestras se caracterizaron térmicamente, y mecánicamente por la técnica de flexión a cuatro puntos, Fig. 1.7, disminuyendo la conductividad térmica y mejorando la ductilidad del material compuesto.

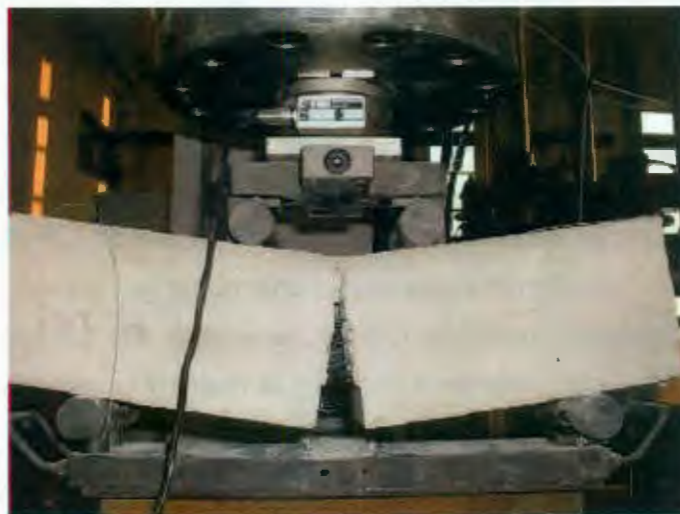


Fig. 1.7 Configuración de la prueba a flexión por cuatro puntos de concreto reforzado con fibras de PET y PP [33].

En este tipo de aplicaciones, la modificación del PET con NTCs para fabricar un compuesto eléctricamente conductor puede ser utilizado para monitorear esfuerzos y deformaciones in situ en el material compuesto aprovechando las propiedades piezoresistivas de este tipo de compuestos [34-36]. Existen también estudios que señalan

la aplicación de compuestos NTC/PET como posibles materiales constituyentes de celdas solares [37]. El diseño general de la aplicación de una celda solar orgánica es un material en forma de sándwich, consistente de un electrodo conductor transparente generalmente de óxido de Indio-estaño (ITO) u óxido de fluoruro-estaño (FTO), depositadas sobre un sustrato de PET o vidrio, una capa de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) y poli(estirensulfona) (PSS), una capa de material compuesto (NTC/PET) y en la parte de arriba del sándwich un electrodo, generalmente de aluminio Fig. 1.8. La alta relación de aspecto de los NTC promueve una red percolativa en el compuesto polimérico lo que podría incrementar la conductividad eléctrica y mejorar el funcionamiento del dispositivo [38].



Fig. 1.8 Arreglo tipo sándwich de una celda solar orgánica [37].

Otro trabajo orientado a este tipo de aplicaciones analiza la conductividad eléctrica y la transparencia óptica en el intervalo de luz visible de materiales compuestos a base de NTC/PEDOT poli(3,4-etilenodioxitiofeno) para aplicaciones futuras en celdas solares. En este trabajo se utilizó PET en sustitución del óxido de Indio-estaño (ITO) como sustrato debido a la flexibilidad del PET. Los NTC utilizados se incorporaron al PEDOT mediante disolución y posteriormente se depositaron en un sustrato de PET mediante el método de recubrimiento por inmersión. Los materiales analizados fueron películas de NTC/PEDOT, películas delgadas de NTC/PEDOT y películas de NTC. Los resultados de transmitancia revelaron un mejor comportamiento en las películas delgadas de NTC/PEDOT (~ 90%), presentando valores de resistencia eléctrica superficial de ~ 94 Ω /sq Este comportamiento se le puede atribuir a una buena distribución y el establecimiento de una buena conexión eléctrica de los NTC en el PEDOT.

1.4 Materiales compuestos de nanotubos de carbono-PET

1.4.1 Métodos de incorporación de los nanotubos

En la actualidad existen cuatro métodos comúnmente utilizados para la incorporación de NTC en las matrices poliméricas [39]: mezclado directo, polimerización in situ, disolución y procesamiento por fusión. El mezclado directo generalmente es utilizado en polímeros termofijos, los otros tres métodos pueden ser utilizados en polímeros termoplásticos. En el método de mezclado directo, los NTC generalmente son dispersados por agitación mecánica o por sonicación, para posteriormente ser incorporados en la matriz termofija, como por ejemplo una resina epóxica [40]. Después de ello la resina termofija entrecruza debido a una reacción de polimerización exotérmica no reversible, resultando en un compuesto NTC/polímero. Para el método de polimerización in situ [41,42], los NTC son adicionados en una solución sin polimerizar, la cual contiene el monómero de la matriz polimérica, el cual polimerizará una vez adicionado los NTC. Otro método utilizado para la incorporación de los NTC en matrices poliméricas termoplásticas es por disolución, en el cual un solvente disuelve la matriz polimérica y los NTC son adicionados al polímero disuelto. El solvente es evaporado, la matriz polimérica es solidificada, y se obtiene un compuesto NTC/polímero [43,44]. La evaporación de grandes cantidades de solvente limita este método de incorporación para la producción a nivel industrial. En el método de procesamiento por fusión los NTC son mecánicamente dispersos en la matriz polimérica fundida, utilizando un extrusor o un mezclador [45,46]. La idea principal es utilizar los esfuerzos cortantes generados en el extrusor o mezclador para separar las aglomeraciones de NTC. A diferencia de los otros métodos anteriores este se puede escalar para producción a nivel industrial. En general para todos los métodos el punto importante es la dispersión uniforme de los NTC en la matriz polimérica. Aunque existen trabajos previos en donde se utilizan los métodos anteriormente descritos para la elaboración de materiales compuestos de NTC/PET por polimerización in situ [47], extrusión [48] y disolución [49], reportes sobre estudios comparativos sistemáticos de estos métodos son escasos.

1.4.2 Propiedades mecánicas

Existen en la literatura trabajos previos sobre compuestos de NTC/PET cuyo objetivo es el mejoramiento de sus propiedades mecánicas. Por ejemplo, Anoop et al. [49], disolvieron una matriz de PET con 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (HFIP) y cloroformo de acuerdo

a una proporción de 1:5, adicionando los NTC dispersos previamente en el solvente mencionado mediante una punta sónica. Posteriormente se evaporó el solvente obteniendo películas delgadas para su caracterización. Para efectuar la caracterización mecánica se prepararon probetas rectangulares de 30 x 5 x 0.2 mm, las cuales se probaron a tensión. Los resultados de la caracterización revelaron un incremento en las propiedades mecánicas en porcentajes por arriba de 1% p/p de NTC en la matriz, registrando un incremento en la resistencia del material compuesto en un 27% en comparación con el PET solo, y un incremento en el módulo elástico del material en ~ 60%. Este incremento en las propiedades mecánicas en el material compuesto en comparación con el PET solo se le puede atribuir a la dispersión homogénea de los NTC en la matriz [49]. Otro trabajo relacionado lo realizó Gómez del Rio et al.[50], en el cual incorporó los NTC en la matriz de PET mediante la técnica de polimerización in situ. Los resultados experimentales revelaron un incremento en la resistencia máxima del material (σ_{max}) y una pequeña disminución en la deformación máxima (ϵ_{max}) a porcentajes bajos de contenido de NTC. Otro fenómeno observado es el incremento en el módulo elástico del material (E) y la disminución de la ϵ_{max} conforme se incrementó el contenido de NTC en el material compuesto. En el trabajo de Kim et al. [51] los NTC se incorporaron a la matriz de PET mediante un extrusor doble husillo y el análisis de las propiedades mecánicas de los compuestos NTC/PET reveló un incremento en σ_{max} y un aumento en E a porcentajes bajos de contenido de NTCs en la matriz, lo cual se le atribuyó a la alta relación de aspecto de los NTC y a su adecuada dispersión en la matriz. Respecto a polimerización in situ, Chang et al. [52], incorporaron los NTC a la matriz de PET mediante esta técnica. Los resultados de las pruebas mecánicas a tensión revelaron incrementos en σ_{max} a porcentajes bajos (0.5% p/p) de NTCs y un aumento del módulo elástico (E) para porcentajes altos (1.5% p/p). Este aumento en E y la reducción en σ_{max} a porcentajes altos se le puede atribuir a la aglomeración de los NTC en la matriz y su interacción entre las cadenas poliméricas del PET generando una limitación en el movimiento de las mismas debido a la incorporación por la técnica de polimerización in situ. Los análisis de micrografías SEM revelaron mejores estados de dispersión de los NTC para porcentajes bajos en comparación con porcentajes altos. Así es claro que las propiedades mecánicas del PET pueden ser mejoradas con la adición de NTC, pero este mejoramiento está fuertemente relacionado con la concentración de NTC y el método utilizado para dispersar los NTC en la matriz.

1.4.3 Propiedades eléctricas

La conductividad eléctrica en un compuesto polimérico de matriz aislante (conductividad eléctrica menor a 10^{-12} S/cm [13]) modificada con NTC se logra cuando se forma una red conectiva (percolación) entre estos, lo cual generalmente se logra con una buena dispersión del contenido de NTC [5,53-56]. Un aspecto importante a considerar es el tipo de matriz a utilizar, en donde se han reportado umbrales de percolación más bajos en matrices de resina termofijas que en termoplásticas [56], debido a la facilidad de dispersión de los NTC ocasionado por la baja viscosidad de una resina termofija (en comparación con un termoplástico). A diferencia, la alta viscosidad de una matriz termoplástica, dificulta la interconexión y dispersión de los NTC, además de tender a formar una capa de polímero que recubre el NTC. Otro aspecto a considerar es el tipo de NTC utilizado (NTCPS o NTCPM), así como el tratamiento químico empleado en ellos (purificación, oxidación), y el método utilizado para la incorporación de los NTC a la matriz [56]. Existen en la literatura trabajos donde los NTC son alineados [22], por ejemplo por medios magnéticos, dentro del polímero en solución, han logrado un aumento de la conductividad eléctrica a corriente directa (CD), de 7 órdenes de magnitud con la adición de 1% p/p de NTC con respecto al polímero solo, mientras para un porcentaje de 3% p/p de NTC orientados con campo magnético se registró un incremento entre 8 y 9 órdenes de magnitud [55]. En este trabajo se concluyó que para pequeños porcentajes de NTC y grandes campos magnéticos se producen muestras con mejores alineamientos de los NTC, por lo que la dispersión y la concentración de NTC en el material compuesto influyen grandemente en los valores de conductividad eléctrica. Otro trabajo relacionado con las propiedades eléctricas lo reportan Logakis et al.[57], quienes compararon las propiedades eléctricas de compuestos de NTC/PET obtenidos por tres métodos: polimerización in situ del PET en presencia de NTC, mezclado en fusión y masterbatch obtenido de la disolución del compuesto polimerizado. De acuerdo con las mediciones de la conductividad eléctrica se realizaron extrapolaciones en la fórmula de conductividad volumétrica (ver [57]), con el objetivo de calcular el porcentaje mínimo de NTC para establecer el límite de percolación. Estos porcentajes mínimos se obtuvieron entre valores de 0.1 y 0.2% p/p para las muestras por mezclado por fusión, a diferencia para muestras de polimerización in situ y masterbatch donde se obtuvieron valores de 0.06% p/p. El reducido valor de percolación en este último caso se puede atribuir a la baja viscosidad del monómero al inicio de la polimerización, lo que facilita la impregnación de los NTC entre las cadenas poliméricas de la matriz [57]. Otro trabajo relacionado con las

propiedades eléctricas lo realizó Ávila-Orta et al. [5], quienes elaboraron compuestos de NTC/PET mediante extrusión utilizando un extrusor de laboratorio. En este trabajo se utilizaron NTCPM con tratamiento superficial mediante plasma y sin tratamiento. Los resultados de la caracterización eléctrica revelaron incrementos en la conductividad eléctrica a partir del 2% p/p de contenido para NTC con y sin tratamiento. En general este trabajo concluye que el comportamiento eléctrico del material compuesto se puede atribuir en primera instancia a una buena dispersión de los NTC en la matriz polimérica y seguidamente al porcentaje incorporado de NTC. Otro trabajo similar lo realizó Luo et al. [54], quienes incorporaron los NTCPM a la matriz de PET mediante un extrusor doble husillo y posteriormente realizaron un masterbatch alcanzando percolación eléctrica al 4% p/p de NTC. En algunos casos, sin embargo, la aglomeración de los NTC podría originar aumentos en la conductividad eléctrica, toda vez que la red percolativa eléctrica se ha formado [58]. Como puede apreciarse de esta revisión bibliográfica la conductividad eléctrica de compuestos NTC/PET es muy sensible al grado de dispersión de los NTC en la matriz, y por ende, al método de procesamiento.

Capítulo 2. Materiales y métodos

2.1. Materiales

Para la elaboración de los materiales compuestos se utilizó polietilentereftalato (PET) de la marca "M&G Group", utilizado comúnmente en la elaboración de envases para bebidas carbonatadas. Este es un polímero de alto peso molecular y 0.8 dl/g de viscosidad intrínseca, que posee claridad, brillo, alta resistencia al esfuerzo de tensión, dureza, y buenas propiedades de barrera contra los gases [59]. De acuerdo al proveedor, el polímero es sintetizado con una catálisis especial y un sistema estabilizador para retener las propiedades ofrecidas durante el procesamiento [59]. Los NTC utilizados son de la marca "Bayer" tipo "C150P" de pared múltiple. El largo promedio de los NTC es ligeramente mayor a 1 μm , el diámetro medio interno de ~ 4 nm y el externo de ~ 13 nm [60]. Estos NTC son producidos mediante el método de depósito de vapor químico, cuentan con una pureza superior al 95 % en peso y una densidad de aglomerado entre 130-150 kg/m^3 . Para la disolución del PET se utilizó una mezcla de 1,1,2,2-Tetracloroetano y Fenol de acuerdo a la norma ASTM D 4603-96 [61], la cual establece utilizar una mezcla 60/40 % en peso (p/p) de Fenol y Tetracloroetano, respectivamente.

2.2. Métodos de incorporación de nanotubos

Para la incorporación de los NTC a la matriz polimérica se utilizaron tres métodos: i) extrusión directa (ED), ii) dispersión en cámara de mezclado seguida por extrusión (CME), y iii) disolución del PET y sonicación de los NTC en solución, seguida por extrusión (SSE). Para todos estos métodos el PET utilizado en la elaboración de los compuestos fue secado previamente a 100°C durante 24 horas en una estufa de convección vertical marca Fisher Scientific y pulverizado en un molino marca Brabender utilizando una malla de cribado de 0.78 mm. Para el método ED y CME se procesaron 300 g por cada porcentaje (incluyendo el PET de referencia). Para el procesamiento por SSE se procesaron 150 g de material compuesto debido a la complejidad del método. Cabe mencionar que solo para el procesamiento ED se procesó dos veces por el extrusor el material compuesto. Cada porcentaje de NTC fue incluido al polímero de manera independiente, es decir, no se utilizó un "masterbatch". A continuación se describen con mayor detalle los métodos utilizados para la incorporación de los NTC al PET.

2.2.1. Extrusión directa

Para la obtención de los materiales compuestos por el método ED se realizaron mezclas de PET molido con NTC en forma manual y posteriormente se extruyó la mezcla en un equipo plasticorder marca Brabender acoplado a un extrusor cónico doble-husillo con tres zonas de calentamiento y un dado capilar de 5 mm de diámetro interno. De este modo se obtuvieron materiales compuestos en forma de cordón, los cuales fueron enfriados en un baño de agua a temperatura ambiente colocado inmediatamente a la salida del extrusor, ver Fig. 2.1. Inicialmente se fabricaron cordones de PET a una temperatura de procesamiento de 250°C (temperatura de fusión, obtenida de un análisis de DSC) y una velocidad de 10 rpm. Posteriormente se elaboraron compuestos NTC/PET con los porcentajes requeridos de NTC. Todos los compuestos se fabricaron a temperatura de 240°C con una velocidad de 30 rpm. Esta diferencia en las condiciones de procesamiento respecto al PET sin NTC fue necesaria debido a que se observó una reología diferente (menor viscosidad) cuando los compuestos eran procesados a 250°C, lo cual se puede atribuir a la interacción entre los NTC y el PET fundido. Una vez obtenidos los cordones, estos fueron triturados en un molino marca Brabender con una malla de cribado de 0.78 mm, para posteriormente repetir el proceso de extrusión una segunda vez. Así, todos los materiales obtenidos por ED (incluyendo el PET de referencia) fueron procesados dos veces en el extrusor, únicamente para este procesamiento.

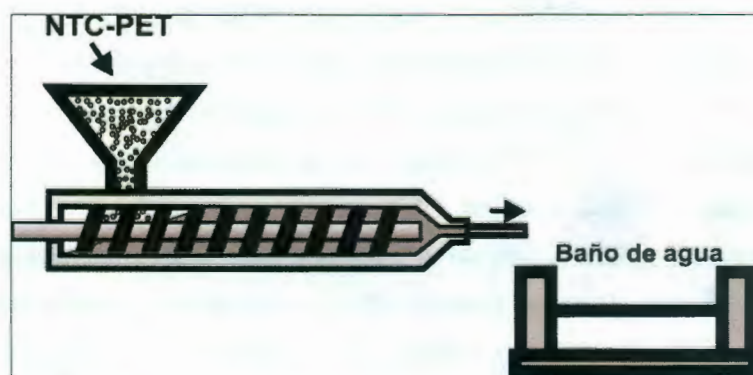


Fig. 2.1 Método de incorporación de NTCs por ED.

2.2.2. Cámara de mezclado-extrusión

Para la elaboración de los materiales compuestos por el método CME, primeramente se pulverizó y secó el PET como se describió en el apartado 2.2, seguido de una mezcla en forma manual de los NTC con el PET en polvo. Posteriormente, se realizó la mezcla de ambos materiales en una cámara de mezclado marca Brabender con tres zonas

calentamiento, todas a 250°C. La secuencia de mezclado inició con 5 minutos a 10 rpm, seguida de 5 minutos a 20 rpm y finalmente 5 minutos a 60 rpm, Fig. 2.2a. Estos tiempos y velocidades se asignaron con base en experiencias previas y observaciones experimentales. Una vez obtenido el material compuesto de la cámara de mezclado, Fig. 2.2b, se procedió a pulverizar y secar el material obtenido como se mencionó en el apartado 2.2, Fig. 2.2c, para posteriormente extruir el polvo del material compuesto bajo las condiciones mencionadas en el apartado anterior, Fig. 2.2d. En este caso (CME) la extrusión se realizó una sola vez. En este método se procesó también PET sin NTC con las mismas condiciones que los compuestos (pasándolo inicialmente por la cámara de mezclado), a manera de referencia.

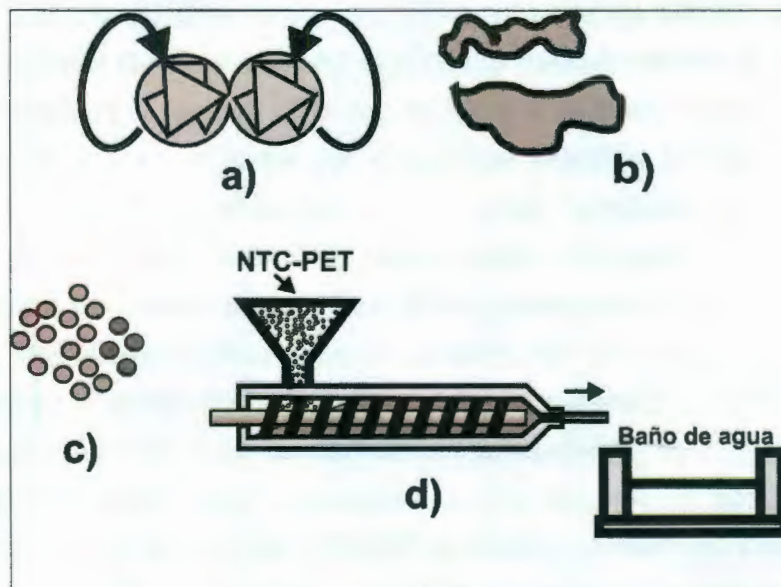


Fig. 2.2 Método de incorporación de NTC por CME.

2.2.3. Sonicación en solución seguida por extrusión

El método denominado como sonicación en solución (fenol y tetracloroetano al 60/40 p/p respectivamente) seguida por extrusión (SSE) consistió en disolver el PET para incorporarle los NTC previamente dispersos por energía sónica en el mismo solvente que disuelve el PET, y finalmente mediante precipitación y temperatura deshacerse de dicho solvente para obtener el material compuesto sólido. Esto se realizó con la finalidad de dispersar los NTC previamente a su inclusión en el extrusor. Posteriormente se elaboró "polvo nanocompuesto" para procesar cordones por medio de extrusión, Fig. 2.3. Inicialmente se elaboró una solución con 120 g de fenol (Sigma-Aldrich, pureza 99%) y 80 g de 1,1,2,2,-Tetracloroetano (Sigma-Aldrich, pureza 99.5%); de esta solución se tomaron

20 ml, a los cuales se le agregó la cantidad necesaria de NTCs, para dispersarlos con una punta sónica (Sonics & Materials Inc., modelo VC 750), utilizando una potencia de 150 Watts (20% de la potencia total del equipo) durante un periodo de 15 minutos efectivos aplicados en ciclos de operación de 30 s para evitar sobrecalentamiento. Seguidamente, en una placa de agitación a una temperatura de 90°C (temperatura de la solución), se colocó el solvente restante (100 de 120 g) junto con los 20 ml utilizados para dispersar los NTC y se dejó estabilizar la solución por 15 min. A continuación se incorporó el PET molido a los 120 gr de solvente a razón de 10 g cada 10 min, hasta completar la cantidad requerida (por ejemplo 50 g para el 0.1% p/p), Fig. 2.3a. Una vez incorporados los 50 g de PET se continuó la agitación mecánica con temperatura hasta disolver el PET completamente (50 min aproximadamente) y evaporar parte de la solución, Fig. 2.3b. Posteriormente el polímero disuelto con NTC se precipitó mediante la inmersión en etanol por 24 h con el fin de solidificar el polímero con NTC e iniciar la precipitación del fenol. Finalmente se filtró el polímero solidificado del solvente. Los pasos anteriores se realizaron en tres ocasiones hasta obtener aproximadamente 150 g de material compuesto NTC/PET, Fig 2.3c. A continuación se cortó el material en forma manual en secciones de 15 x 15 mm aproximadamente, este material cortado se colocó con 700 ml de etanol por 24 h con el fin de precipitar el fenol residual que pudiera quedar en el polímero, repitiendo el proceso con agua destilada. Seguidamente, el material lavado se colocó en una estufa de convección a 100°C. Transcurridas 48 h de secado, el material compuesto obtenido se pulverizó y secó, obteniendo "polvo nanocompuesto" listo para extruir, Fig. 2.3d. Para finalizar, el polvo de NTC/PET obtenido se procesó en una ocasión por el método de extrusión, obteniendo materiales compuestos en forma de cordones, Fig. 2.3e. Para este procesamiento solamente se elaboraron materiales al 0.1% p/p debido a la complejidad del proceso.

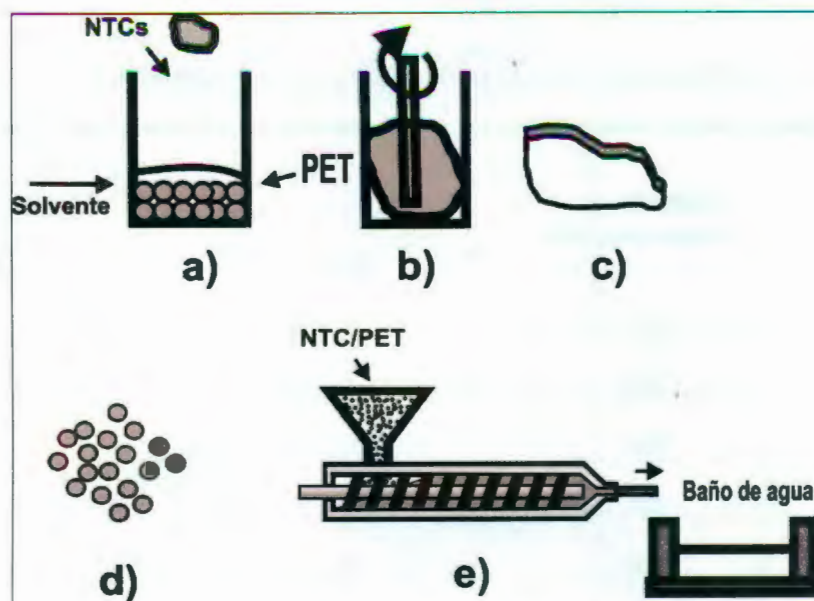


Fig. 2.3 Método de incorporación de NTC por SSE.

2.3. Caracterización de compuestos.

Los materiales compuestos NTC/PET fueron caracterizados mediante ensayos de tensión, medición de conductividad eléctrica volumétrica en corriente directa, difracción de rayos X, calorimetría diferencial de barrido, espectroscopia Raman y microscopía electrónica de barrido. La Tabla 2.1 enlista los porcentajes de carga de NTC utilizados en cada caracterización. Adicionalmente a los listados en la Tabla 2.1, se fabricaron compuestos por ED y CME al 4, 5, 7 y 9% p/p exclusivamente para la medición de su conductividad eléctrica, la cual es de primordial importancia en este trabajo. Cabe mencionar que para las mediciones eléctricas y pruebas a tensión se caracterizaron 10 muestras para cada porcentaje evaluado. Los principales detalles de las técnicas utilizadas se describen en las siguientes sub-secciones.

Tabla 2.1. Matriz de caracterizaciones realizadas a los compuestos NTC/PET.

Ensayo	Método de procesamiento	% p/p de NTC					
		0	0.1	0.5	1	2	3
Tensión	ED	X	X	X	X		
	CME	X	X	X	X		
	SSE		X				
Conductividad eléctrica	ED	X	X	X	X	X	X
	CME	X	X	X	X	X	X
	SSE		X				
Difracción de rayos X	ED	X	X		X		
	CME	X	X		X		
Calorimetría diferencial de barrido	ED		X				
	CME	X	X		X		X
	SSE		X				
Espectroscopía Raman	ED	X	X				X
	CME	X	X				X
	SSE		X				
Microscopía electrónica de barrido	ED		X		X		X
	CME		X	X	X		X
	SSE		X				

2.3.1. Tensión de cordones

El comportamiento a tensión del material compuesto se analizó utilizando probetas cilíndricas tipo cordón (fibra). Para ésta prueba se consideró como base la norma ASTM D4018 [62] aunque con algunas modificaciones. Las dimensiones de las probetas fueron aproximadamente de 260 mm de largo por 2 mm de diámetro, Fig. 2.4. Se colocaron en los extremos 50 mm de cinta "masking" a manera de terminales ("tabs") con el objeto de

reducir las concentraciones de esfuerzos debido a la presión de las mordazas. Para la aplicación de la carga se utilizó una máquina de pruebas universales marca Shimadzu modelo AG1-100, con una celda de carga de 500 N, ensayando a una velocidad de cabezal de 5 mm/min.

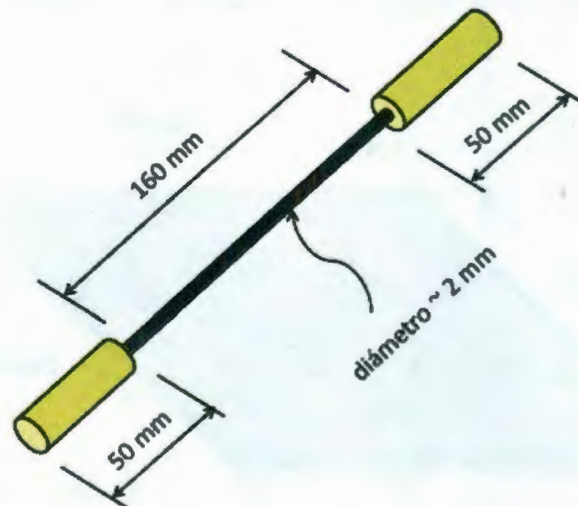


Fig. 2.4 Esquema representativo de una probeta a tensión.

2.3.2. Conductividad eléctrica

Para la caracterización eléctrica se elaboraron placas delgadas de 25 x 25 x 0.9 (mm) de los materiales obtenidos del extrusor. Para ello, los cordones obtenidos del extrusor fueron molidos en un molino marca Brabender utilizando una malla de cribado de 1 mm y conformados en forma de placa delgada utilizando una prensa automática marca Carver con una presión de trabajo de 5,100 lb/pulg² y una temperatura de platos de 270 °C (Fig. 2.5a). Las mediciones de resistencia eléctrica fueron realizadas con un electrómetro de alta impedancia marca Keithley modelo 6517B, utilizando una caja metálica estándar (marca Keithley modelo 8009) como jaula de Faraday y guarda eléctrica, previamente secando las probetas en una estufa por 24 horas a 100°C. Para los materiales compuestos más conductivos (>5% p/p) se utilizó un multímetro de alta resolución (Fluke 289) ya que la conductividad de estos materiales excedió la del equipo Keithley de alta impedancia. Las muestras correspondientes a estos materiales compuestos fueron obtenidas de las placas delgadas anteriores pintando 5 mm de los extremos con pintura de plata comercial (Fig. 2.5b) La conductividad volumétrica (σ_v) de estos compuestos NTC/PET fue calculada de acuerdo a,

$$\sigma_e = \frac{L_e}{AR} \quad (2.1)$$

donde L_e es el largo efectivo de la probeta del material compuesto (distancia entre electrodos), A es el área de la sección transversal de la muestra y R es la resistencia eléctrica medida.

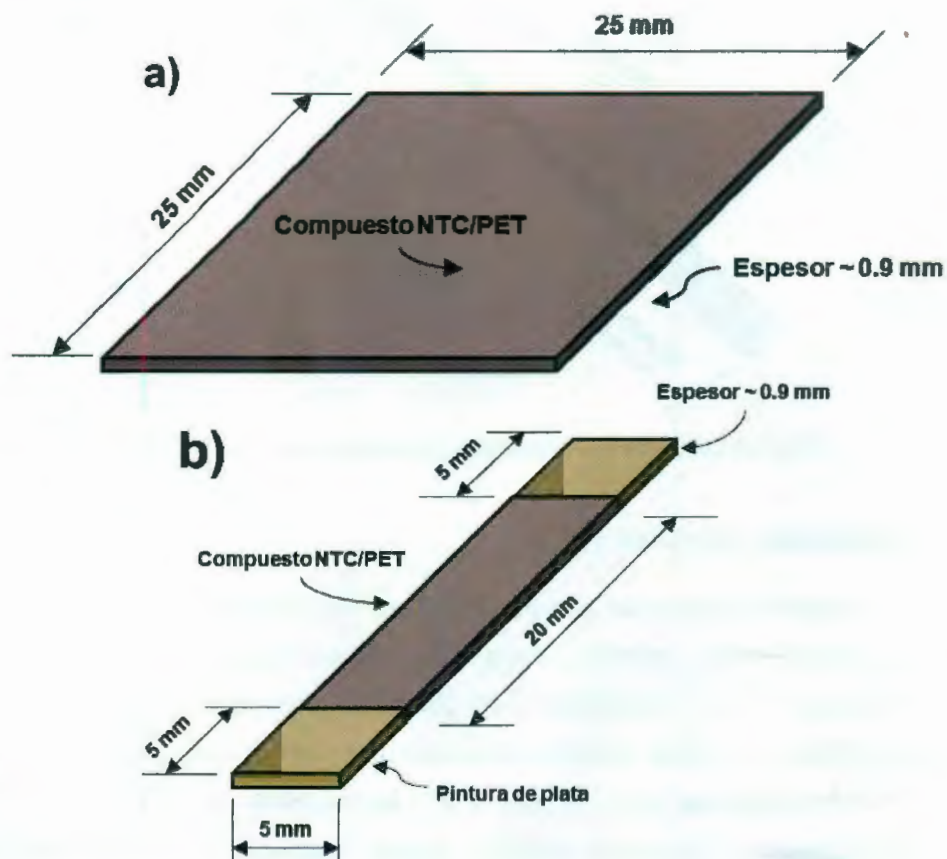


Fig. 2.5 Esquema representativo de las probetas utilizadas para la medición de conductividad eléctrica. a) Concentraciones de NTCs $\leq 5\%$ p/p, b) concentraciones de NTCs $> 5\%$ p/p.

2.3.3. Espectroscopía Raman

Se utilizó espectroscopía Raman con el objetivo de analizar la interacción entre el NTC y la matriz, así como la dispersión de los NTC en la misma. Para ello se utilizó el material compuesto NTC/PET en forma de polvo en un molino Brabender con malla de cribado de 0.78 mm. El equipo utilizado fue un espectrómetro micro-Raman, con una cámara DV401 CCD (50x) que cuenta con un láser de 35 mW y 632.8 nm (1.96 eV). El espectro Raman fue analizado en el intervalo de 200-2000 cm^{-1} .

2.3.4. Difracción de rayos X

El análisis por difracción de rayos X (DRX) se realizó con un equipo Siemens modelo D5000 con radiación de CuK_α ($\lambda=1.5416 \text{ \AA}$) por el método de polvos, con un tiempo de paso de 6 s y un tamaño de paso de 0.04° , operando a 34 kV y 25 mA. Para la preparación de las muestras los cordones del material compuesto se pulverizaron en un molino como se describió en el apartado 2.2.

2.3.5. Calorimetría diferencial de barrido

El análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizó con un equipo Perkin-Elmer modelo Diamond, utilizando charolas estándar de aluminio para muestras sólidas, con las cuales inicialmente se estableció la línea base (charolas vacías) y posteriormente se analizaron muestras de 5-6 mg. En el análisis se realizaron dos corridas (se reporta la segunda) con el fin de eliminar el historial térmico del polímero. Este análisis se realizó en una atmósfera de nitrógeno y con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, en el intervalo de $50\text{-}300^\circ\text{C}$. El porcentaje de cristalinidad (X_c) se calculó mediante la fórmula.

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{(1 - M_{NTCS})\Delta H_c^0} \quad (2.2)$$

donde M_{NTCS} es la fracción de NTC en el compuesto, ΔH_c corresponde a la entalpía de fusión medida (la cual se obtiene del área bajo la curva del pico de fusión del termograma del compuesto), ΔH_c^0 representa la entalpía de fusión del 100% de los cristales del polímero, la cual de acuerdo a la literatura se asume como 140 J/g [54,64].

2.3.6. Microscopía electrónica de barrido

Para los análisis morfológicos del material compuesto se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) con el objetivo de analizar la dispersión y posible orientación de los NTC en la matriz, dependiendo del método de incorporación. Para esto se analizó la sección transversal de las probetas de tensión de materiales compuestos con un equipo JEOL, modelo JSM-6360-LV utilizando un intervalo de operación de 20-25 kV.

Capítulo 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Pruebas mecánicas

3.1.1. Extrusión directa

En la Fig. 3.1 y Tabla 3.1, se observan las curvas representativas y un resumen de las propiedades mecánicas de materiales compuestos obtenidos por ED al 0.1, 0.5 y 1% en peso (p/p) de NTC. En la Tabla 3.1 $\epsilon_{\sigma_{max}}$ representa la deformación existente al valor del esfuerzo máximo (σ_{max}) mientras que ϵ_{max} corresponde al valor de la deformación a la ruptura. Comparando el PET solo con los materiales compuestos, se observa un aumento en el módulo elástico con el incremento de contenido de NTC en el material, lo cual se ve reflejado en un aumento en la fragilidad del mismo. Este aumento en la fragilidad con el aumento de contenido de NTC se hace evidente por la disminución en la tenacidad (u, área bajo la curva σ - ϵ) y la deformación máxima (ϵ_{max}). Esta transición de un comportamiento dúctil (polímero solo) a un comportamiento frágil (1% p/p) sugiere que los NTC actúan en el compuesto como sitios de nucleación en el polímero, confiriéndole rigidez y un comportamiento frágil. Para todos los porcentajes obtenidos por ED la resistencia mecánica (σ_{max}) no es mejorada de manera significativa, sino que se mantiene cercana al valor del PET solo.

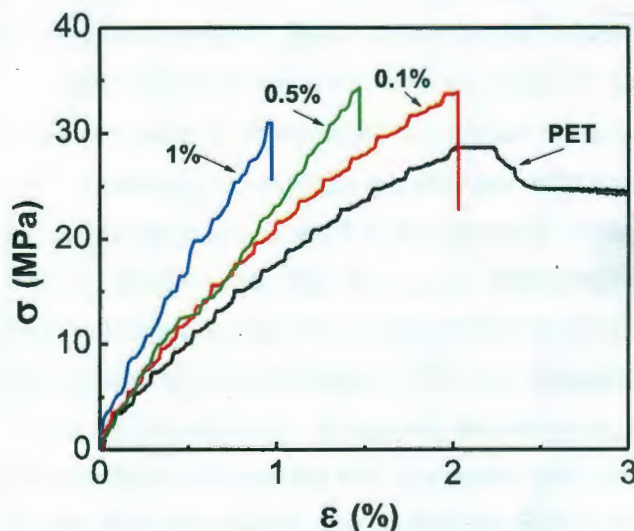


Fig. 3.1 Curvas esfuerzo-deformación representativas de los materiales NTC/PET obtenidos por ED.

Tabla 3.1. Propiedades mecánicas de materiales compuestos obtenidos por ED, CME y SSE.

Procesamiento	NTC (% p/p)	σ_{max} (MPa)	$\epsilon_{\sigma max}$ (%)	ϵ_{max} (%)	E (GPa)	u (MJ/m ³)
ED	0	29.3±3.26	2.55±0.7	>40	1.54±0.13	>13
	0.1	29.7±4.11	2.41±0.3	2.41±0.3	1.50±0.24	0.47±0.04
	0.5	31.3±3.28	1.28±0.21	1.28±0.21	2.44±0.12	0.22±0.05
	1	30.8±3.89	1.19±0.35	1.19±0.35	2.42±0.33	0.18±0.06
CME	0	30.5±1.77	2.47±0.30	25.0±6.29	1.33±0.07	5.98±1.27
	0.1	36.0±2.35	3.28±0.27	3.28±0.23	1.22±0.13	0.63±0.19
	0.5	27.5±1.94	2.82±0.31	2.92±0.64	1.03±0.02	0.49±0.11
	1	27.7±3.55	2.95±0.61	2.95±0.61	1.07±0.05	0.17±0.06
SSE	0.1	29.6±1.27	4.73±0.15	4.93±0.24	0.73±0.02	0.93±0.12

3.1.2. Dispersión en cámara de mezclado seguida por extrusión

En la Fig. 3.2 y Tabla 3.1 (segundo grupo horizontal) se resumen las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos por CME. Para el porcentaje más bajo de adición de NTC (0.1% p/p), se observa un incremento en la resistencia mecánica del material (σ_{max}), así como en la deformación correspondiente a esta resistencia ($\epsilon_{\sigma max}$), pero una disminución en la deformación máxima del material (ϵ_{max}) y tenacidad (u) respecto al PET solo. Conforme aumenta el contenido de NTC en el material, la resistencia del material y su correspondiente deformación ($\epsilon_{\sigma max}$) se ven disminuídas, y por consecuencia sus valores de tenacidad (u). Esta disminución en las propiedades nos sugiere que existe una mayor dificultad de dispersar los NTC conforme su fracción en peso en el polímero aumenta, así como la presencia de efectos de cristalización en el polímero debido a los NTC (como se discutirá más adelante). En general las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos por CME presentan una mejor ductilidad en comparación con los materiales obtenidos por ED, lo que nos sugiere que el procesamiento CME mejora la dispersión de los NTC en matriz polimérica. Esto se puede atribuir a los esfuerzos cortantes generados entre las aspas y las paredes de la cámara de mezclado, los cuales separan las aglomeraciones de los NTC, mejorando la dispersión de los mismos en el

polímero antes de su procesamiento por extrusión. Debido a que el aumento en la concentración de NTC dificulta su dispersión, el compuesto que presentó las mejores propiedades mecánicas fue 0.1% CME.

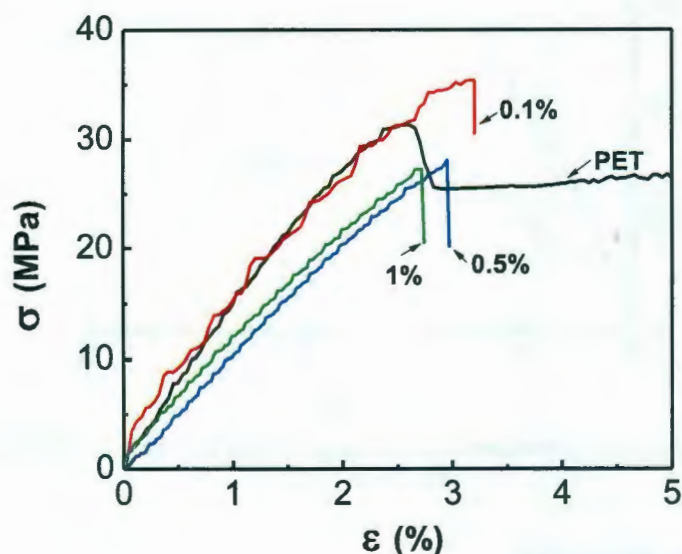


Fig. 3.2 Curvas esfuerzo-deformación representativas de los materiales NTC/PET obtenidos por CME.

3.1.3. Sonicación seguida por extrusión

En la Fig. 3.3 y la última fila de la Tabla 3.1, se presenta una curva representativa y propiedades mecánicas correspondientes a materiales compuestos obtenidos por SSE al 0.1% p/p. Por motivos de comparación la Fig. 3.3 muestra los compuestos obtenidos por CME y SSE al mismo porcentaje. En los materiales obtenidos por SSE se observa una disminución en el módulo elástico (E), pero un aumento en los valores de la deformación máxima (ϵ_{max}) y tenacidad (u) comparados con los materiales obtenidos por ED y CME al mismo porcentaje. Se observó un mecanismo de falla dúctil para los materiales obtenidos por SSE, en clara contraposición a los materiales obtenidos por ED, este efecto se le pudiera atribuir a la fracción residual de solvente utilizado para la disolución del polímero, el cual pudiera tener un efecto plastificante en el polímero. En la Fig. 3.3 se observa que los materiales obtenidos por CME presentan mejores propiedades mecánicas (σ_{max} y $\epsilon_{\sigma_{max}}$) en comparación con ED y SSE. Esta mejoría en las propiedades se le puede atribuir a la dispersión en la cámara de mezclado antes del procesamiento por extrusión.

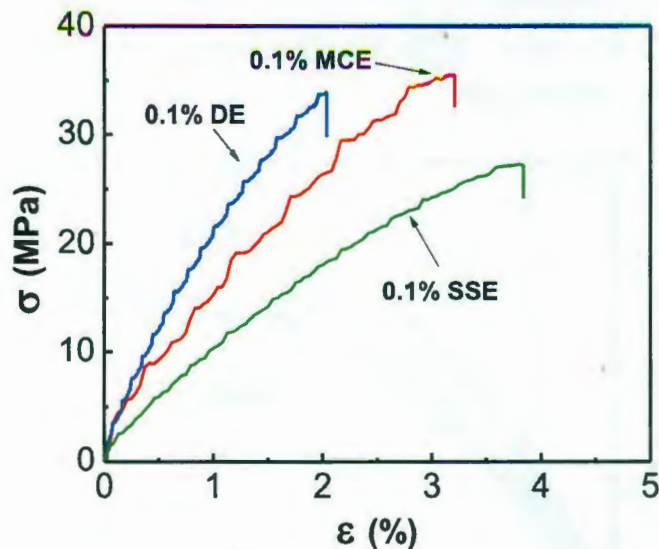


Fig. 3.3 Curvas esfuerzo-deformación de materiales compuestos NTC/PET con 0.1% p/p de NTCs.

3.2. Propiedades eléctricas

Con el fin de determinar las propiedades eléctricas de los materiales compuestos de NTC/PET en base a su procesamiento, se procedió a determinar la conductividad eléctrica volumétrica (σ_v) de los compuestos con base en la Ec. 2.1, la cual se resume en la Fig. 3.4 y cuyos valores numéricos detallados se encuentran en la Tabla A.1 de la sección de Anexos. Se puede observar un incremento de alrededor de 5 órdenes de magnitud en la conductividad eléctrica cuando el porcentaje en peso de NTCs es superior a 1% tanto para materiales obtenidos por CME como ED, lo cual sugiere la formación una red eléctrica percolativa [56,57]. Sin embargo los valores de conductividad obtenidos hasta el 3 % p/p son en general bajos, respecto a los valores típicos de Si y Ge (indicados como referencia en la Fig. 3.4). Conforme se incrementa el contenido de NTCs por encima del 3 % p/p se observa incrementos considerables en los valores de conductividad para los procesamientos de CME y ED, hasta saturar el valor de la conductividad cerca del 7 % p/p. Los valores de conductividad son mayores para el procesamiento CME en comparación con ED, posiblemente debido a una mejor dispersión en los materiales procesados por CME. Para el compuesto SSE al 0.1% p/p (punto no incluido en la gráfica) la conductividad eléctrica $\sim 4.36 \times 10^{-12}$ S/m fue muy baja y similar a los compuestos ED y CME al mismo porcentaje, debido probablemente a que el NTC fue recubierto por el polímero disuelto, como se discutirá en conexión con la micrografías SEM. Cabe señalar

que para el procesamiento SSE solo se fabricaron compuestos al 0.1% p/p debido a la complejidad del proceso y baja conductividad eléctrica obtenida.

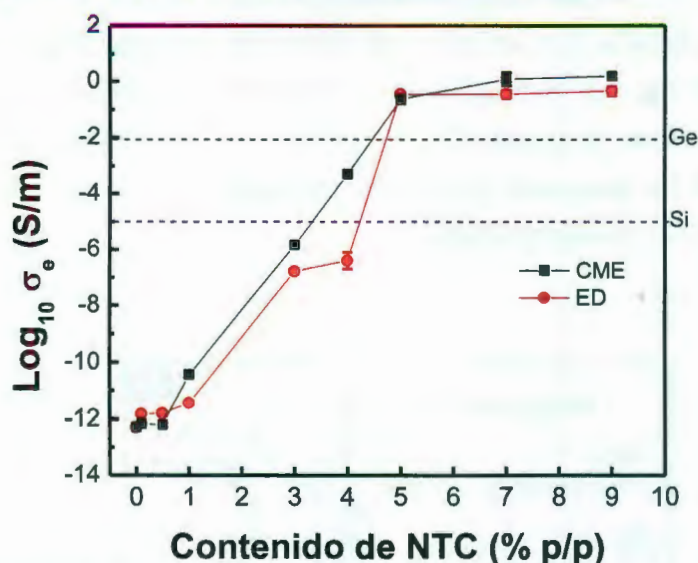


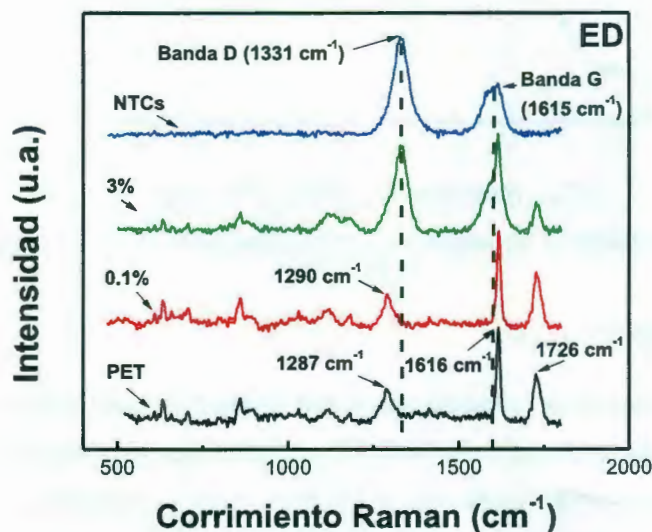
Fig. 3.4 Conductividad eléctrica de materiales compuestos NTC/PET obtenidos por ED y CME.

3.3. Espectroscopía Raman

Los materiales compuestos se caracterizaron por espectroscopía Raman con el objetivo de analizar el estado de dispersión de los NTCs en los procesamientos utilizados. La Fig. 3.5a muestra espectros correspondientes a los materiales compuestos obtenidos por ED (0.1 y 3% p/p), así como el espectro del PET solo y los NTC, a manera de referencia. En el espectro correspondiente a los NTC, se observan dos picos característicos, el primero a $\sim 1331 \text{ cm}^{-1}$, asignado a la banda D, el cual es atribuido a las estructuras desordenadas [65]; el segundo pico a $\sim 1615 \text{ cm}^{-1}$, asignado a la banda G, es originado por la vibración de los enlaces C-C en la estructura grafitica [47,65]. Referente al espectro de PET se observan tres picos característicos a $\sim 1287 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración de los enlaces C-O, a $\sim 1616 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración del anillo aromático en la cadena principal y $\sim 1726 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración de los enlaces C=O [66]. En dicha figura se observa un incremento en el ancho de los picos correspondientes al PET conforme se incrementa el contenido de NTC en la matriz, debido a la superposición de los picos de los NTC (1331 y 1615 cm^{-1}) sobre los del PET (1287 y 1616 cm^{-1}). En la Fig. 3.5b se presentan espectros correspondientes a los materiales compuestos obtenidos por CME con 0.1 y 3% p/p de NTC. En dicha figura, se observa en el espectro del material compuesto con 0.1% p/p un pequeño hombro cerca del pico de 1290 cm^{-1} (Banda D), el

cual no se presenta en el compuesto de ED. Este hombro se puede atribuir a una mejor dispersión de los NTC en la matriz polimérica a porcentajes bajos debido a que existe una mayor probabilidad de detección por parte del equipo de espectroscopía Raman por su mejor dispersión, ver Fig. 3.6. Esta apreciación no se observa en porcentajes altos (3% p/p) ya que los picos de la banda D y G de los NTC se superponen a los picos característicos del PET y gran parte de la señal detectada por el equipo es debida a una saturación de los NTC en la matriz en este caso.

a)



b)

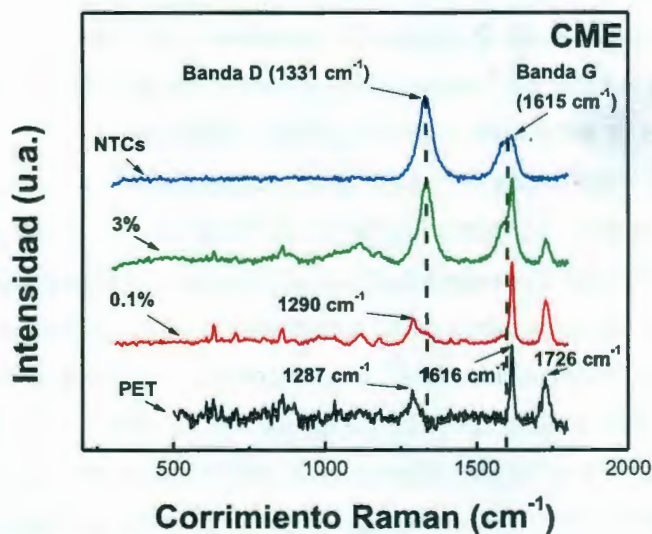


Fig. 3.5 Espectroscopía Raman de materiales compuestos NTC/PET obtenidos por ED (a) y CME (b).

La Fig. 3.6 representa esquemáticamente el estado de dispersión que se cree que ocurre de los NTC en la matriz y su relación con la señal Raman de la Fig. 3.5. Para los procesamientos por CME y SSE (a), se representa una mejor dispersión de los NTC debido a la dispersión previa o disolución del polímero, respectivamente. A diferencia el esquema de la Fig. 3.6b que representa el análisis de los materiales obtenidos por ED, en donde los NTC se encuentran más aglomerados y con una menor dispersión en comparación con los materiales obtenidos por CME y SSE. Esto se puede ver reflejado en una menor probabilidad de detectar los NTC por el equipo Raman y por consecuencia en el espectro de materiales obtenidos por ED no se presenta un pequeño hombro (1286 cm^{-1}), a diferencia de lo observado en los materiales obtenidos por CME y SSE, Fig. 3.7. Para porcentajes mayores de contenido de NTC (3% p/p), la probabilidad de detectar zonas ricas de NTCs aumenta debido a la saturación de matriz por los NTC, lo cual no refleja la eficiencia en la distribución y dispersión de los NTC en la matriz, a diferencia de porcentajes bajos donde se puede observar el efecto del procesamiento y dispersión.

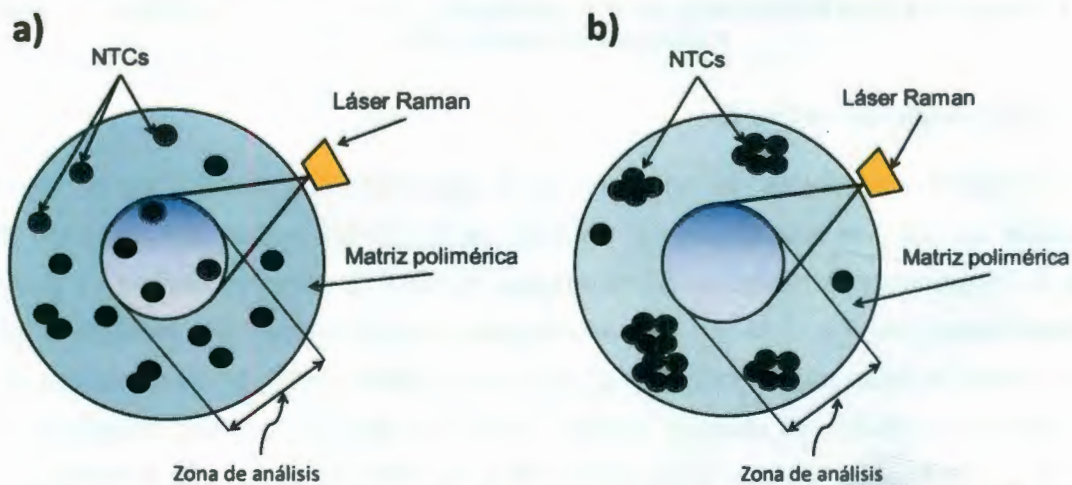


Fig. 3.6 Esquema de análisis de materiales compuestos mediante espectroscopia Raman
a) NTC uniformemente distribuidos (CME y SSE), b) NTC aglomerados (ED).

En la Fig. 3.7, se observan los espectros de CME, ED y SSE al 0.1% p/p. Para este último material se observa el pequeño hombro cerca del pico de 1290 cm^{-1} (imagen ampliada en la parte superior derecha) similar al de CME, lo cual puede indicar que el material procesado por SSE también proporciona una buena dispersión de los NTC en la matriz. Esto se puede atribuir al proceso de disolución del PET para la incorporación de los NTC.

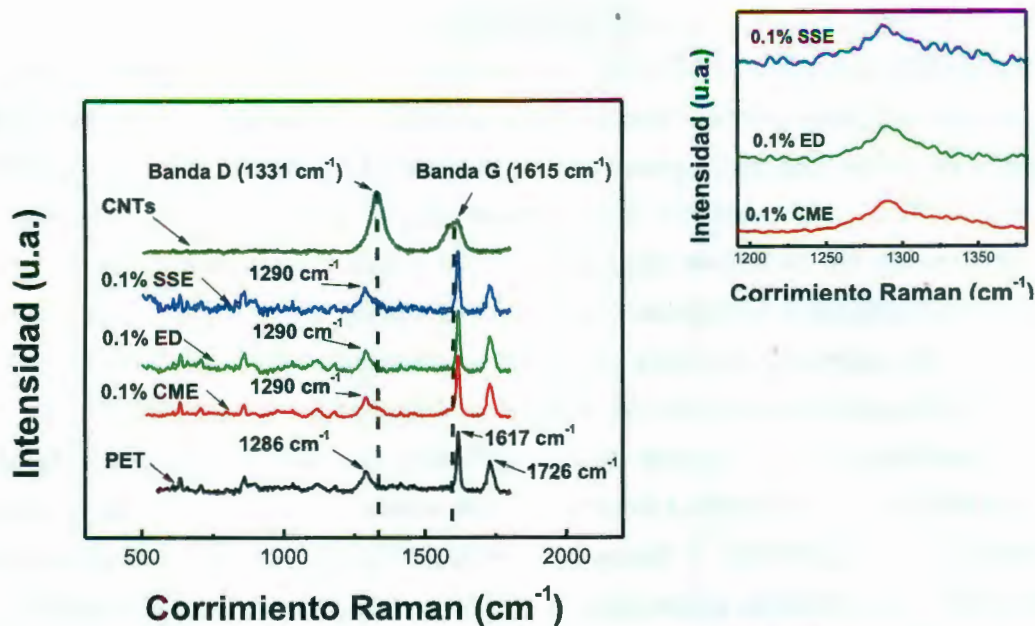
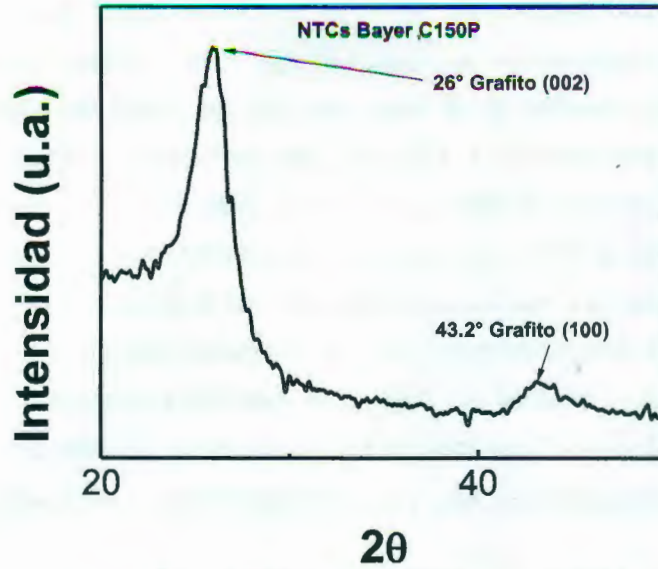


Fig. 3.7 Espectroscopía Raman de materiales compuestos de NTC/PET con 0.1% p/p de NTC y distintos procesamientos.

3.4. Difracción de rayos X

Con el objetivo de analizar la incorporación y dispersión de los NTC en la matriz polimérica así como la cristalinidad del material, se realizó un análisis por difracción de rayos X. Inicialmente se realizó un difractograma de los NTC como se reciben de Bayer MaterialsScience ver Fig. 3.8a. En este difractograma se observa un pico marcado a 26° el cual señala el plano cristalográfico (002) típico en el grafito y NTC de pared múltiple [1]. Otro pico más pequeño se observa a 43.2° , el cual se atribuye al plano cristalográfico (100) de una estructura gráfica enrollada [1]. En la Fig. 3.8 b se muestra el difractograma del PET solo, así como los de los materiales compuestos obtenidos por ED y CME, ambos al 1% p/p de contenido de NTC. Para el compuesto ED se puede observar un ligero hombro a la altura de 26° cuya posición coincide con el pico cristalográfico grafitico (002) de los NTC. La presencia de este pico se le puede atribuir a una pobre dispersión de los NTC en el polímero, ya que de haber buena dispersión la señal de difracción de los NTC debe desaparecer. Para los compuestos CME este hombro no aparece (o aparece de modo muy tenue) lo cual sugiere una mejor dispersión e integración de los NTC en la matriz.

a)



b)

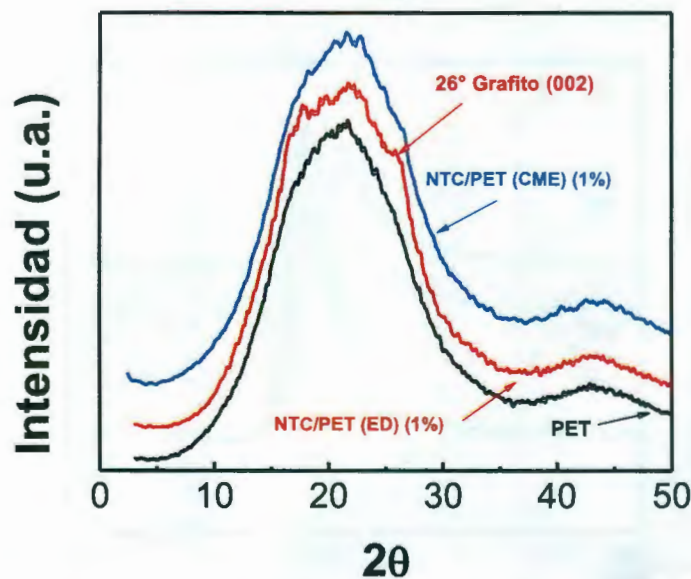


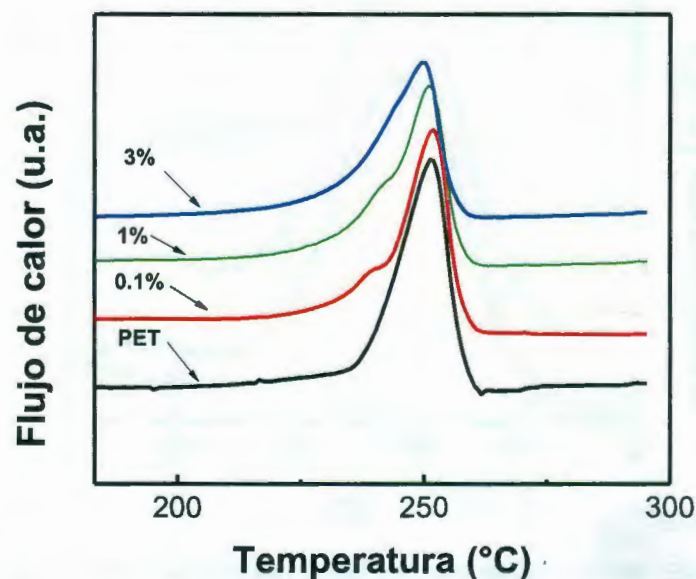
Fig. 3.8 Difracción de rayos X de NTC (a) PET y materiales compuestos NTC/PET obtenidos por CME y ED (b).

3.5. Calorimetría diferencial de barrido

En la Fig. 3.9 a se observa el análisis por DSC realizado a los materiales compuestos obtenidos por CME, así como el PET solo a manera de referencia. En este análisis se observa que el área bajo la curva de los picos de fusión correspondientes a la entalpía de fusión (ΔH_c) [54], ver Tabla 3.2, disminuye conforme aumenta el contenido de NTC. Como consecuencia de la disminución de ΔH_c también disminuye la cristalinidad (X_c) del compuesto, de acuerdo a la Ec. 2.2. Sin embargo la temperatura de fusión (T_f) no

presenta una variación significativa debido a que los cristales formados para cualquier porcentaje de NTC requieren de la misma energía para fundirse. En la misma figura se observa un pequeño hombro en la base del pico de fusión del lado izquierdo en los materiales compuestos de 0.1, 1 y 3% p/p de contenido de NTCs; dicho hombro no aparece en el termograma de PET, por lo tanto, este hombro se le puede atribuir a la adición de los NTCs al PET y su aparición posiblemente se deba a la formación de cristales que se funden a temperaturas más bajas por la presencia de NTCs [67, 68]; esto indica que los NTCs funcionan como sitio de nucleación de los cristales del PET. En la Fig. 3.9b se observa el análisis por DSC para materiales compuestos NTC/PET para el mismo porcentaje (0.1% p/p) con los tres procesamientos. En este caso la altura del pico de fusión y por consecuencia la ΔH_c y su correspondiente T_f son similares para los tres procesamientos.

a)



b)

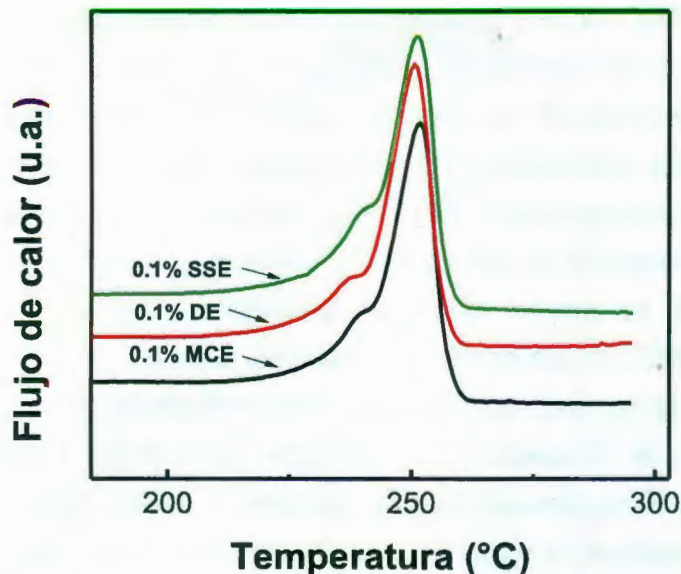


Fig. 3.9 Termogramas de materiales compuestos NTC/PET. a) Distintos porcentajes de NTC en compuestos por CME, b) Mismo porcentaje de NTC y distintos procesamientos.

En la Tabla 3.2 se muestran los resultados de los cálculos de cristalinidad (X_c) y el registro de la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_c) y temperatura de fusión (T_f) correspondiente a los materiales compuestos de NTC/PET estudiados. En dicha Tabla, se observa que la T_f es muy similar en todos los casos, lo cual se puede atribuir a que los cristales de los materiales compuestos funden a una temperatura similar, y el porcentaje en peso de los NTC no influye en la energía necesaria para fundir los cristales de los materiales compuestos. En la misma Tabla se observa para los materiales procesados por CME un incremento en la T_c comparado con el PET conforme se incrementa el contenido de NTCs. Este incremento se puede atribuir a la adición de los NTCs, los cuales incrementan la tasa de cristalización del PET debido a que promueven sitios de nucleación; así, los NTCs disminuyen la movilidad de las cadenas poliméricas de los materiales compuestos y por ende la ductilidad de estos se reduce [69]. Así mismo para los materiales compuestos obtenidos por CME, conforme se incrementa el contenido de NTC en el material compuesto la entalpía de fusión (ΔH_c) se ve disminuida, y por consecuencia también disminuye la fracción cristalina del material compuesto. Esto se puede atribuir a que los NTCs incrementan la proporción de fase amorfa rígida (FAR) y por lo tanto la fracción cristalina se ve disminuida conforme aumenta el contenido en peso de los NTCs en el material compuesto, como se discute en la literatura por Chen et al. [70]. Este fenómeno se puede relacionar con el comportamiento mecánico en general de los materiales compuestos (sección 3.1), donde se observa un aumento en la fragilidad

del material compuesto NTC/PET conforme aumenta el contenido de los NTC en el mismo. Este fenómeno de fragilidad se le puede atribuir a un incremento en la FAR, la cual no presenta movilidad de las cadenas poliméricas debido a que se encuentran “ancladas” por cadenas poliméricas enredadas (generadas posiblemente por los NTC), lo que ocasiona un comportamiento frágil del material debido a esta limitación de movimiento [70]. A diferencia de los materiales procesados por CME, en los materiales procesados por SSE se observa una ligera tendencia a disminuir el valor de T_g en comparación con el PET, lo que significa sus cadenas poliméricas inician su movilidad a menor temperatura comparado con los materiales procesados por CME y ED. Esta disminución en la T_g se le puede atribuir al acortamiento de las cadenas poliméricas debido al proceso de disolución-solidificación, así como al posible disolvente atrapado en las mismas, lo que ocasiona un aumento en el volumen libre del polímero. Esto indica que el solvente utilizado en la primera etapa de procesamiento del material actúa como plastificante del polímero, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en las pruebas mecánicas analizadas en la sección 3.1.3.

Tabla 3.2. Resultados del análisis por DSC de materiales compuestos de NTC/PET obtenidos por CME, ED y SSE.

Procesamiento	NTC (% p/p)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_f (°C)
CME	0	41.5	58.1	85.5	152.0	251.7
	0.1	39.5	55.3	84.6	152.3	252.5
	1	36.5	51.6	87.6	155.8	251.1
	3	33.3	48.0	86.0	157.1	250.4
ED	0.1	38.0	53.2	83.8	154.4	251.1
SSE	0.1	41.6	58.2	83.2	156.9	251.7

La tasa lenta de cristalización del PET limita sus aplicaciones de ingeniería donde se requiere una rápida cristalización [73]. Existen trabajos en la literatura relacionados con el

mejoramiento de la tasa de cristalización del PET, dicho mejoramiento se logra a través de la adición de minerales como el talco o sales ácidas orgánicas como el benzoato de sodio [73], para este mejoramiento, existen trabajos previos que explican el mecanismo de cristalización de un polímero semicristalino utilizando la descripción de solamente dos fases (fase amorfa y fase cristalina), pero se ha demostrado que este modelo no describe adecuadamente la estructura de muchos polímeros cristalinos, incluyendo el PET [48, 72, 73]. Estudios más precisos revelan un modelo con tres fases [48, 70], que comprende una fase cristalina (FC), una fracción amorfa móvil (FAM) y una fracción amorfa rígida (FAR). Esta FAR se considera una "fase intermedia" entre la fase amorfa y cristalina [48]. Dicha FAR no tiene contribución al calor de fusión de los cristales ni a la temperatura de transición vítrea (T_g) de la FAM, por lo que la FAR solo contribuye a las propiedades físicas del polímero [70]. El PET es un típico polímero semicristalino con una relativa alta cantidad de FAR. Existen trabajos previos donde la FAR presente en el PET se encuentra en un intervalo de 11 a 44% [72]. La presencia de NTC sugiere un cambio en la proporción de estas fases, debido a que los NTC actúan como agentes de nucleación debido a una alta relación de aspecto [13, 54].

3.6. Microscopía electrónica de barrido

La Fig. 3.10 muestra las superficies de fractura a tensión de los materiales compuestos NTC/PET estudiados (0.1% p/p). En la Fig. 3.10a se observa una muestra procesada por ED, donde se observa en general una superficie de fractura perpendicular a la dirección de la carga, característica de fractura frágil [74]. En la parte superior de esta imagen se aprecia una superficie un poco más rugosa en donde se inició la fractura, lo cual se le puede atribuir al desgarre de la matriz propiciada por pequeñas fracturas iniciales. En la parte inferior de esta misma imagen (Fig. 3.10a) se observa una zona con una menor rugosidad posiblemente debido al desprendimiento súbito de esa sección; esta diferencia de zonas en la superficie de fractura se le puede atribuir a zonas con más presencia de NTC que otras lo que origina una cristalización poco uniforme debido a la pobre dispersión de los NTC en la matriz originando un comportamiento frágil. La Fig 3.10b corresponde a una muestra obtenida por CME. En dicha figura se observa una superficie con mayor rugosidad, siendo esta rugosidad más homogénea en toda la sección transversal en comparación con el material ED. Se observa una serie de marcas en forma radiales y concéntricas, las cuales se generan desde el punto donde inicia la fractura. Estas líneas se le conoce como marcas "Chevron", y se utilizan particularmente para evaluar la

dirección de la propagación de la fractura y por consecuencia la localización del origen de la fractura [74-76]. La mayor uniformidad en la rugosidad de la superficie se le puede atribuir a una mejor dispersión de los NTC en la matriz polimérica respecto a ED, lo que contribuye a una cristalización más uniforme del polímero y por consecuencia un material más homogéneo y con mejores propiedades mecánicas [77]. Finalmente se presenta la Fig. 3.10c correspondiente a una muestra SSE. En dicha figura se observa claramente una superficie muy rugosa y una reducción o encuellamiento en el diámetro de la probeta, indicativo de una fractura dúctil, la cual es muy probablemente originada por la presencia de solvente residual en este procesamiento. La superficie de fractura es rugosa en toda su superficie, lo cual indica una adecuada dispersión de los NTC en la matriz.

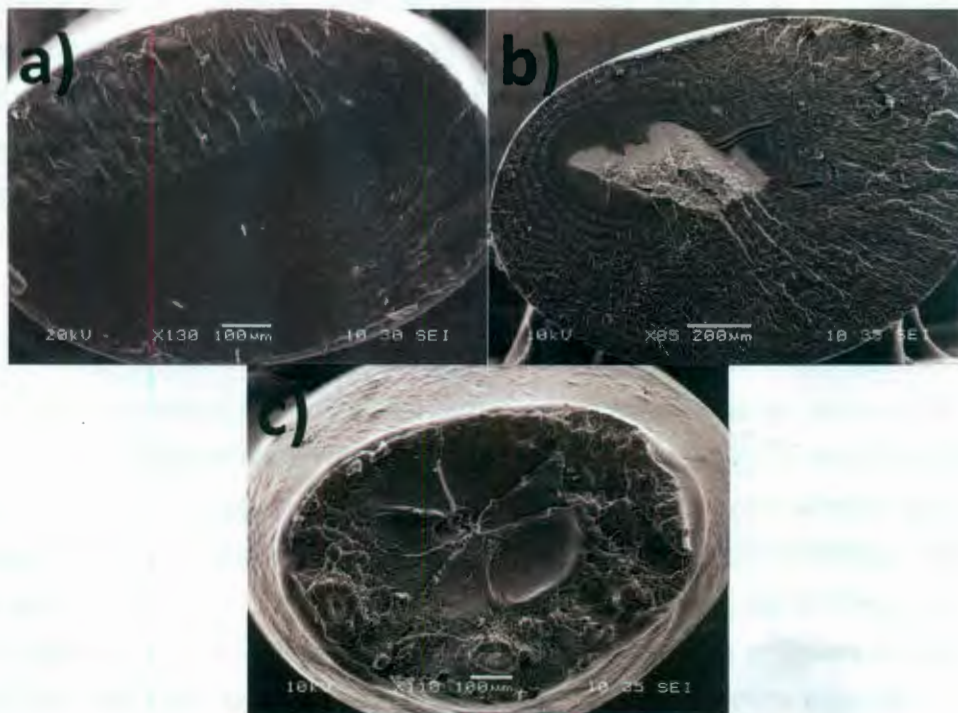


Fig. 3.10 Micrografías SEM correspondiente a probetas de tensión (0.1% p/p). a) ED, b) CME, c) SSE.

La Fig. 3.11 muestra superficies de fractura a tensión de materiales compuestos NTC/PET al 1% p/p similar a la Fig. 3.10 pero con una magnificación mucho mayor (barra de escala de 1 µm). La Fig. 3.11a, corresponde a una muestra de PET sin NTCs, La Fig. 3.11b, corresponde a una muestra ED en donde se observa una superficie lisa y una serie de puntos los cuales constituyen los NTC recubiertos por el PET. También se observa ciertas zonas con poca presencia de NTC (ausencia de puntos), lo cual sugiere una distribución no homogénea de los NTC en la matriz polimérica. La Fig. 3.11c corresponde a una

muestra CME, en donde se observa una mejor distribución de NTCs (puntos) en la matriz polimérica. Dicha distribución se ve reflejada en las propiedades mecánicas (σ_{max} , ϵ_{max} , E y u) y la conductividad eléctrica de materiales compuestos CME, como fue discutido anteriormente. Finalmente se presenta la Fig. 3.11d la cual corresponde a una muestra SSE. En dicha figura se observa una rugosidad mucho mayor en comparación con las dos muestras anteriores, atribuido a la presencia de solvente residual en el polímero. En este caso no se observan puntos correspondientes a la presencia de NTC, ya que estos son cubiertos por el polímero al solidificar posterior a su disolución en mayor medida en comparación con los otros procesamientos debido al cambio en la reología.

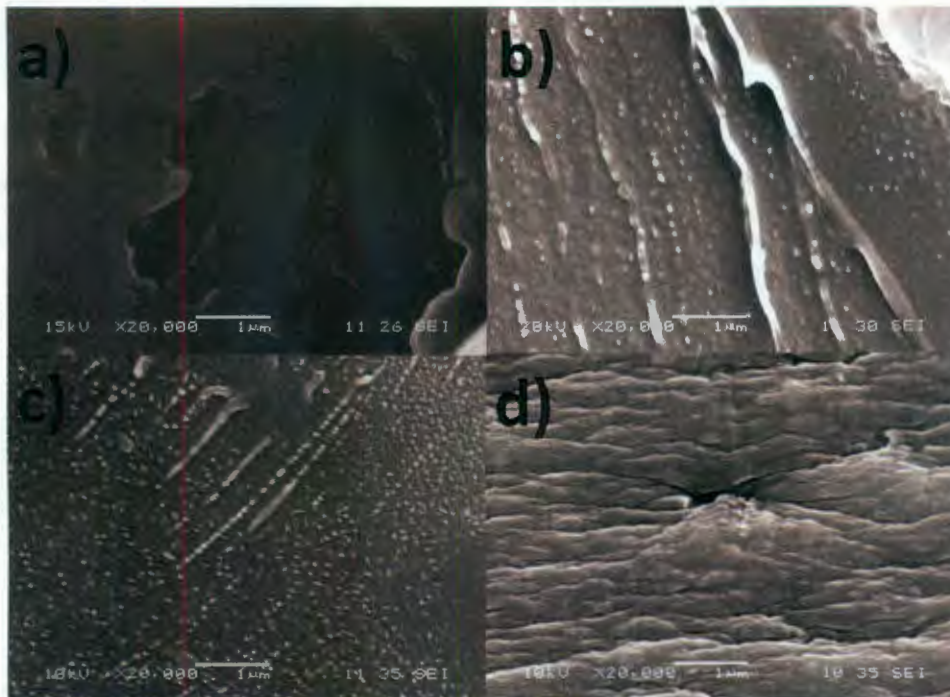


Fig. 3.11 Micrografías SEM de la superficie de fractura de una probeta a tensión. a) PET sin NTC, b) ED, c) CME y d) SSE. La barra de escala es de 1 µm.

En la Fig. 3.12, se observa la superficie de fractura a tensión de una probeta a tensión con 1% p/p de una muestra procesada por ED. La superficie de fractura presenta una alta concentración de NTC recubiertos por el polímero, debido a la naturaleza termoplástica y fundido del mismo durante el procesamiento. También se observan los extremos de los NTC sobresaliendo de la superficie de fractura, lo cual indica una tendencia a la alineación de los tubos en forma paralela a la dirección de flujo de la extrusión, posiblemente por la presión generada por la restricción en el capilar de extrusión [78, 79].

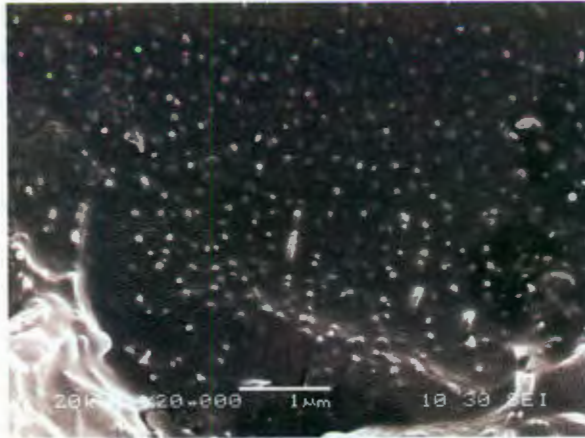


Fig. 3.12. Micrografía SEM de materiales compuestos NTC/PET al 1% p/p obtenidos por ED.

A pesar de la tendencia a la alineación, las propiedades mecánicas del material compuesto no mejoran en el orden que se esperaría para un compuesto alineado debido a que los NTC son muy probablemente acortados durante el procesamiento, como lo discuten algunos trabajos en la literatura [78,79].

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este trabajo se utilizaron tres métodos para la incorporación de NTC a una matriz de PET: extrusión directa (ED), cámara de mezclado seguida por extrusión (CME) y sonicación en solución seguida por extrusión (SSE), teniendo todos estos métodos la extrusión como paso final en común. La caracterización de los materiales compuestos revela comportamientos diferentes, de acuerdo al estado de dispersión y distribución de los NTCs generado por las diferentes metodologías previas a la extrusión. De acuerdo con el análisis de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, el procesamiento por CME presentó un incremento en las propiedades mecánicas, mejorando el esfuerzo máximo (σ_{max}) y la deformación correspondiente al esfuerzo máximo $\epsilon_{\sigma max}$ para el porcentaje más bajo de NTCs (0.1% p/p) en comparación con ED y SSE. Este mejoramiento en σ_{max} y $\epsilon_{\sigma max}$ se le puede atribuir a una mejor dispersión y distribución de los NTCs en la matriz, debido al mezclado previo al procesamiento por extrusión y a la baja cantidad de NTCs. El mejoramiento en las propiedades mecánicas no se observa a porcentajes más elevados (0.5 y 1% p/p) posiblemente debido a la dificultad de dispersar los NTCs en la matriz a esas concentraciones. A concentraciones elevadas de NTCs se observa en general una disminución de la deformación máxima ϵ_{max} y un aumento del módulo elástico induciendo un comportamiento frágil, en especial para los compuestos producidos por ED. En lo que respecta a las propiedades eléctricas de los compuestos, se presentan valores de conductividad del orden de 10^{-6} S/m a partir de 3% p/p para CME y del orden de 10^{-7} S/m para ED. Para dicho porcentaje, en la matriz se crea una red percolativa entre los NTCs. Se observó un aumento en la conductividad eléctrica volumétrica a partir de cantidades mayores al 1% p/p con el aumento del contenido de NTCs, el cual fue más pronunciado para CME que para ED, obteniendo una conductividad máxima de 1.54 S/m al 9% p/p para CME. Este mejoramiento en los valores de conductividad eléctrica para CME se le puede atribuir a una mejor dispersión de los NTC en la matriz termoplástica. De acuerdo con el análisis por DSC, la adición de los NTC promueve cambios en la fracción cristalina, fracción amorfa móvil y fracción amorfa rígida presentes en la matriz, debido a la acción como agentes de nucleación de los NTCs sobre la matriz, lo cual genera un comportamiento frágil conforme aumenta el contenido de NTC. Este cambio en las fases del polímero y comportamiento frágil, se refleja en la disminución de la fase cristalina de la matriz y un aumento en la fase amorfa rígida, dando como resultado una disminución en la ϵ_{max} y la tenacidad, así como un aumento en el

módulo elástico de los materiales compuestos conforme el contenido de NTC aumenta. A su vez, este comportamiento frágil se observa en la superficie de fractura, como lo revela las micrografías de SEM, en las cuales los materiales de ED presenta superficies de fractura mucho más lisas y planas que las de los materiales obtenidos por CME y SSE, estos últimos evidenciando fractura dúctil. El comportamiento dúctil de los materiales obtenidos por SSE se puede atribuir a la plastificación de la matriz durante el primer paso de procesamiento (disolución-solidificación) y posiblemente a una fracción de solvente residual atrapado en las cadenas poliméricas. Con respecto al estado de dispersión, tanto el análisis de espectroscopía Raman como DRX revelaron una mejor dispersión por el método de CME y SSE que por ED. Se concluye que el estado de dispersión y distribución de los NTC son aspectos importantes para el mejoramiento de las propiedades mecánicas y eléctricas de los materiales compuestos NTC/PET, y que estos son fuertemente influenciados por el procesamiento. En el caso del sistema material NTC/PET procesado por extrusión, esta dispersión es favorecida para porcentajes bajos de NTCs y utilizando un mezclado previo al proceso de extrusión.

Con respecto al procesamiento, se recomienda analizar otras alternativas de inclusión de los NTCs a la matriz libres del uso de solventes, como lo pueden ser la agitación ultrasónica y/o mecánica en la matriz fundida a la salida del extrusor.

Como perspectivas a futuro se pretende utilizar estos compuestos NTC/PET como materiales con capacidades piezorresistivas para el monitoreo de esfuerzo y deformación en materiales compuestos fibro-reforzados.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Tjong SC. *Carbon Nanotube Reinforced Composites*. 1st ed. Weinheim: Wiley-VCH 2009.
- [2] Li Z-M, Xu X-B, Lu A, Shen K-Z, Huang R, Yang M-B. Carbon black/poly(ethylene terephthalate)/polyethylene composite with electrically conductive in situ microfiber network. *Carbon*. 2003;42:423-60.
- [3] Tjong SC, Liang GD, Bao SP. Effects of Crystallization on Dispersion of Carbon Nanofibers and Electrical Properties of Polymer Nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*. 2008;1002:177-83.
- [4] Thostenson ET, Li C, Chou TW. Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*. 2005;65:491-516.
- [5] Avila-Orta CA, Esparza-Juarez ME, Cruz-Delgado VJ, Ramirez-Vargas E. Effect of Carboxylated Carbon Nanofibers (CNF) on the Morphology of Polyethylene Terephthalate (PET) Nanocomposites. *Polymeric Materials: Science & Engineering*. 2009;101:101,844.
- [6] Thomas KM, Mather PJ. Carbon black/high density polyethylene conducting composite materials. Part II the relationship between the positive temperature coefficient and the volume resistivity. *Journal of Materials Science*. 1997;32:1711-5.
- [7] Mahfuz H, Adnan A, Rangari VK, Jeelani S, Jang BZ. Carbon nanoparticles/whiskers reinforced composites and their tensile response. *Composites: Part A*. 2004;35:519-27.
- [8] Iijima S. Helical microtubes of graphitic carbon. *Letters to Nature*. 1991;354:56-8.
- [9] Ding W, Calabri L, Kohlhaas KM, Chen X, Dikin DA, Ruoff RS. Modulus, Fracture Strength, and Brittle vs. Plastic Response of the Outer Shell of Arc-grown Multi-walled Carbon Nanotubes. *Society for Experimental Mechanics*. 2006;47:25-36.
- [10] Lisunova MO, Lebovka NI, Melezhyk OV, Boiko YP. Stability of the aqueous suspensions of nanotubes in the presence of nonionic surfactant. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006;299:740-6.
- [11] Spitalsky Z, Tasis D, Papagelis K, Galiotis C. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*. 2010;35:357-401.
- [12] Popov VN. Carbon nanotubes: properties and applications. *Materials Science and Technology*. 2004;43:61-102.
- [13] Cruz-Delgado VJ, Esparza-Juarez ME, España-Sánchez BL, Rodríguez-Hernández MT. Nanocompuestos poliméricos semiconductores de PET/MWCNT: preparación y caracterización. *Superficies y vacío*. 2007;20:6-11.
- [14] Castro MRS, Schmidt HK. Preparation and characterization of low-and high adherent transparent multi-walled carbon nanotubes thin films. *Materials Chemistry and Physics*. 2008;111:317-21.
- [15] Li C, Thostenson ET, Chou TW. Sensor and actuators based on carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*. 2008;68:1277-49.
- [16] Thostenson ET, Ren Z, Chou TW. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*. 2004;61:1899-912.
- [17] Hirsch A, Vostrowsky O. Functionalization of carbon nanotubes. *Top Curr Chem*. 2005;245:193-237.
- [18] Hatton RA, Miller AJ, Silva SRP. Carbon nanotubes a multi-functional material for organic optoelectronics. *The Royal Society of Chemistry*. 2008;18:1183-92.
- [19] Balasubramanian K, Burghard M. Chemically functionalized carbon nanotubes. *Small*. 2005;1:180-92.

- [20] Costa PMFJ, Friedrichs S, Sloan J, Green MLH. Structural studies of purified double walled carbon nanotubes (DWNTs) using phase restored high-resolution imaging. *Carbon*. 2004;42(12-13):2527-33.
- [21] Harris PJF. Carbon nanotube composites. *International Materials Reviews*. 2004;49:31-43.
- [22] Xie X-L, Mai Y-W, Zhou X-P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2005;49(4):89-112.
- [23] Salvetat JP, Bonard JM, Thomson NH, Kulik AJ, Forró L, Benoit W, et al. Mechanical properties of carbon nanotubes. *Applied Physics A*. 1999;69:255-60.
- [24] Chengdu Organic Chemicals Co. LTD., Chinese Academy of Sciences www.timesnano.com 2011.
- [25] Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*. 1993;363:603.
- [26] Bethune DS, Klang CH, de Vries MS, Gorman G, Savoy R, Vazquez J, et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*. 1993;363:605-7.
- [27] Ebbesen TW, Ajayan PM. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*. 1992;358:220-2.
- [28] Thess A, Lee R, Nikolaev P, Dai H, Petit P, Robert J, et al. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science*. 1996 July 26, 1996;273:483-7.
- [29] Thostenson ET, Ren Z, Chou T-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*. 2001;61:1899-912.
- [30] Olabisi O. *Handbook of thermoplastics*. New York, USA: Marcel Dekker Inc 1997.
- [31] Welle F. Twenty years of PET bottle to bottle recycling--An overview. *Resources, Conservation and Recycling*. 2011;55:865-75.
- [32] Ochi T, Okubo S, Fukui K. Development of recycled PET fiber and its application as concrete-reinforcing fiber. *Cement and Concrete Composites*. 2007;29:448-55.
- [33] Fraternali F, Ciancia V, Chechile R, Rizzano G, Feo L, Incarnato L. Experimental study of the thermo-mechanical properties of recycled PET fiber-reinforced concrete. *Composite Structures*. 2011;93:2368-74.
- [34] Bautista-Quijano JR, Avilés F, Aguilar JO, Tapia A. Strain sensing capabilities of a piezoresistive MWCNT-polysulfone film. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2010;159:135-40.
- [35] Srivastava RK, Vemuru VSM, Zeng Y, Vajtai R, Nagarajaiah S, Ajayan PM, et al. The strain sensing and thermal-mechanical behavior of flexible multi-walled carbon nanotube/polystyrene composite films. *Carbon*. 2011;49:3928-36.
- [36] Oliva-Avilés AI, Avilés F, Sosa V. Electrical and piezoresistive properties of multi-walled carbon nanotube/polymer composite films aligned by an electric field. *Carbon*. 2011;49:2989-97.
- [37] Endo Morinobu MSS, Pulickel M. Ajayan. Potential Applications of Carbon Nanotubes. *Topics Appl Physics*. 2008;111:13-62.
- [38] Landi BJ, Castro SL, Ruf HJ, Evans CM, Bailey SG, Raffaele RP. CdSe quantum dot-single wall carbon nanotube complexes for polymeric solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2005;87:733-46.
- [39] Jin Z, Pramoda KP, Goh SH, Xu G. Poly(vinylidene fluoride)-assisted melt-blending of multi-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites. *Materials Research Bulletin*. 2002;37:271-8.
- [40] Gojny FH, Nastalczyk J, Roslaniec Z, Schulte K. Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy composites. *Chemistry and Physics*. 2003;370:820-4.

- [41] Park C, Ounaies Z, Watson KA, Crooks RE, Smith J, Lowther SE, et al. Dispersion of single wall carbon nanotubes by in situ polymerization under sonication. *Chemical Physics Letters*. 2002;364:303-8.
- [42] Jia Z, Wang Z, Xu C, Liang J, Wei B, Wu D, et al. Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites. *Materials Science and Engineering: A*. 1999;271:395-400.
- [43] Safadi B, Andrews R, Grulke EA. Multiwalled carbon nanotube polymer composites: Synthesis and characterization of thin films. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002;84:2660-9.
- [44] Qian D, Dickey EC, Andrews R, Rantell T. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites: *Appl Phys Lett*. 2000;76:2868-70.
- [45] Li Y, Shimizu H. High-shear processing induced homogenous dispersion of pristine multiwalled carbon nanotubes in a thermoplastic elastomer. *Polymer*. 2007;48:2203-7.
- [46] Isayev AI, Kumar R, Lewis TM. Ultrasound assisted twin screw extrusion of polymer-nanocomposites containing carbon nanotubes. *Polymer*. 2009;50:250-60.
- [47] Jin SH, Park Y-B, Yoon KH. Rheological and mechanical properties of surface modified multi-walled carbon nanotube-filled PET composite. *Composites Science and Technology*. 2007;67:3434-41.
- [48] Tzavalas S, Gregoriu VG. Uniaxially stretched PET/PET-MWNT nanocomposites: Effect of the MWNT on the chain conformations of PET. *Vibrational Spectroscopy*. 2008;46:135-40.
- [49] Anoop KA, Agarwal US, Nisal A, Joseph R. PET-SWCNT nanocomposites through ultrasound assisted dissolution-evaporation. *European Polymer Journal*. 2007;43:2279-85.
- [50] Gómez-del Río T, Poza P, Rodríguez J, García-Gutiérrez MC, Hernández JJ, Ezquerro TA. Influence of single-walled carbon nanotubes on the effective elastic constants of poly(ethylene terephthalate). *Composites Science and Technology*. 2010;70:284-90.
- [51] Kim JY, Park HS, Kim SH. Multiwall-Carbon-Nanotube-Reinforced Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposites by Melt Compounding. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007;103:1450-7.
- [52] Chang J-H, Mun SJ, Jung YM, Kim J-C. Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposite Fibers with Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes Via in-situ Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008;109:638-46.
- [53] Li L, Li CY, Ni C, Rong L, Hsiao B. Structure and crystallization behavior of Nylon 66/multi-walled carbon nanotube nanocomposites at low carbon nanotube contents. *Polymer*. 2007;48:3452-60.
- [54] Li Z, Luo G, Wei F, Huang Y. Microstructure of carbon nanotubes/PET conductive composites fibers and their properties. *Composites Science and Technology*. 2006;66:1022-9.
- [55] Steinert BW, Dean DR. Magnetic field alignment and electrical properties of solution cast PET-carbon nanotube composite films. *Polymer*. 2009;50:898-904.
- [56] Bauhofer W, Kovacs JZ. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology*. 2009;69:1486-98.
- [57] Logakis E, Pissis P, Pospiech D, Korwitz A, Krause B, Reuter U, et al. Low electrical percolation threshold in poly(ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites. *European Polymer Journal*. 2010;46:928-36.
- [58] Aguilar JO, Bautista-Quijano JR, Avilés F. Influence of carbon nanotube clustering on the electrical conductivity of polymer composite films. *Express Polymer Letters*. 2010;4:292-9.

- [59] Polyethylene Terephthalate (PET) Clearuf 8006, Technical Data Sheet 2003. M&G Polymers, 77067 Houston Texas USA, 2011.
- [60] Baytubes C 150 P, Technical Data Sheet 2009 Bayer Material Science AG, Leverkusen, Germany, 2011.
- [61] ASTM D 4603. Standard Test Method for Determining Inherent viscosity of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) by Glass Capillary Viscosimeter. West Conshohocken, PA, USA, ASTM International, 1996.
- [62] ASTM D 4018. Standard Test Methods for Properties of Continuous Filament Carbon and Graphite Fiber Tows. West Conshohocken, PA, USA, ASTM International 1999.
- [63] Askeland D, Phule P. The Science and Engineering of Materials. California, USA. International Thomson Editors 2003.
- [64] Marek P. ATHAS data bank, www.athas.prz.edu.pl. 2011.
- [65] McNally T, Pötschke P, Halley P, Murphy M, Martin D, Bell SEJ, et al. Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer*. 2005;46:8222-32.
- [66] Awasthi K, Kulshrestha V, Avasthi DK, Vijay YK. Optical, chemical and structural modification of oxygen irradiated PET. *Radiation Measurements*. 2010;45:850-5.
- [67] Kong Y, Hay JN. Multiple melting behaviour of poly(ethylene terephthalate). *Polymer*. 2003;44:623-33.
- [68] Okazaki I, Wunderlich B. Reversible Melting in Polymer Crystals Detected by Temperature-Modulated Differential Scanning Calorimetry. *Macromolecules*. 1997;30:1758-64.
- [69] Antoniadis G, Paraskevopoulos KM, Bikiaris D, Chrissafis K. Kinetics study of cold-crystallization of poly(ethylene terephthalate) nanocomposites with multi-walled carbon nanotubes. *Thermochimica Acta*. 2009;493:68-75.
- [70] Chen H, Liu Z, Cebe P. Chain confinement in electrospun nanofibers of PET with carbon nanotubes. *Polymer*. 2009;50:872-80.
- [71] Anoop KA, Agarwal US, Joseph R. Carbon nanotubes induced crystallization of poly(ethylene terephthalate). *Polymer*. 2006;47:3976-80.
- [72] Androsch R, Wunderlich B. The link between rigid amorphous fraction and crystal perfection in cold-crystallized poly(ethylene terephthalate). *Polymer*. 2005;46:12556-66.
- [73] Arnoult M, Dargent E, Mano JF. Mobile amorphous phase fragility in semi-crystalline polymers: Comparison of PET and PLLA. *Polymer*. 2007;48:1012-9.
- [74] Dasari A, Rohrmann J, Misra RDK. Surface microstructural modification and fracture behavior of tensile deformed polypropylene with different percentage crystallinity. *Materials Science and Engineering: A*. 2003;360:237-48.
- [75] Guerrero C, Reyes E, González V. Fracture surface of plastic materials: the roughness exponent. *Polymer*. 2002;43:6683-93.
- [76] Miguez Suarez JC, Coutinho FMB, Sydenstricker TH. SEM studies of tensile fracture surfaces of polypropylene—sawdust composites. *Polymer Testing*. 2003;22:819-24.
- [77] Coleman JN, Khan U, Blau WJ, Gun'ko YK. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube—polymer composites. *Carbon*. 2006;44:1624-52.
- [78] Sennett M, Welsh E, Wright JB, Li WZ, Wen JG, Ren ZF. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polycarbonate. *Materials Science and Processing*. 2003;76:111-3.
- [79] Thostenson ET, Chou T-W. Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites: processing and mechanical characterization. *Journal of Physics D Applied Physics*. 2002;35:77-80.

ANEXOS

Tabla A.1. Conductividad eléctrica de materiales compuestos NTC/PET obtenidos por ED, CME y SSE.

Procesamiento	NTCs (% p/p)	Conductividad (S/m)
ED	0	$5.26 \times 10^{-13} \pm 4.11 \times 10^{-14}$
	0.1	$1.49 \times 10^{-12} \pm 3.67 \times 10^{-13}$
	0.5	$1.61 \times 10^{-12} \pm 4.72 \times 10^{-13}$
	1	$3.68 \times 10^{-12} \pm 6.11 \times 10^{-13}$
	3	$1.62 \times 10^{-7} \pm 7.36 \times 10^{-8}$
	4	$4.02 \times 10^{-7} \pm 6.21 \times 10^{-5}$
	5	$0.34 \pm 8.35 \times 10^{-2}$
	7	$0.35 \pm 3.21 \times 10^{-2}$
	9	$0.46 \pm 5.24 \times 10^{-2}$
CME	0	$5.26 \times 10^{-13} \pm 4.74 \times 10^{-14}$
	0.1	$6.94 \times 10^{-13} \pm 4.35 \times 10^{-14}$
	0.5	$6.45 \times 10^{-13} \pm 2.78 \times 10^{-14}$
	1	$3.68 \times 10^{-11} \pm 4.32 \times 10^{-12}$
	3	$1.42 \times 10^{-6} \pm 7.23 \times 10^{-7}$
	4	$5.12 \times 10^{-4} \pm 2.13 \times 10^{-5}$
	5	$0.23 \pm 3.11 \times 10^{-2}$
	7	1.20 ± 0.31
	9	1.54 ± 0.41
SSE	0.1	$4.36 \times 10^{-12} \pm 1.37 \times 10^{-13}$