

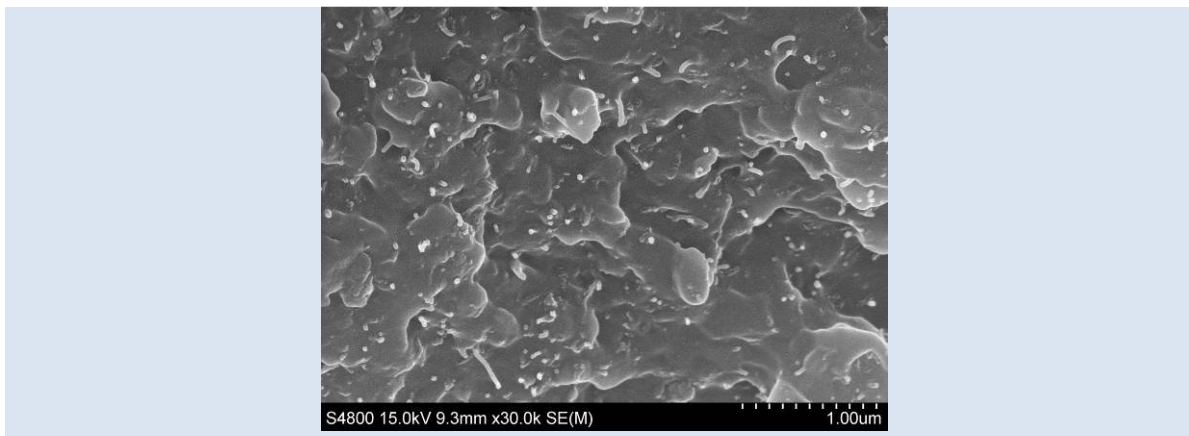
ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS DE COMPUESTOS CON NANOFIBRAS DE CARBONO (CNF) Y NANOTUBOS DE CARBONO DE MÚLTIPLE PARED (MWCNT) EN UNA MATRIZ TERMOPLÁSTICA DE POLIÉTER SULFONA (PES)

Bladimir Ramón^{*1}, Natalia Hernandez², José Ramón Sarasua^{*2}

1: Facultad de Ingenierías, Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Pamplona, Colombia

2: Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Bilbao, Departamento de Ingeniería Minera y Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, Universidad del País Vasco, España

* e-mail: hbladimir@unipamplona.edu.co, jr.sarasua@ehu.es



RESUMEN

En este trabajo de investigación, se desarrollaron nuevos materiales compuestos combinando nanotubos de carbono (MWCNT) y nanofibras de carbono (CNF) con poliéter sulfona (PES). Las mezclas se realizaron desde el fundido en una extrusora y posteriormente moldeados por inyección con cantidades de MWCNT (1, 3 y 5 % en peso) y de CNF (2.5, 5 y 10% en peso). La calorimetría diferencial de barrido (DSC) sirvió para el estudio de las transiciones térmicas de la matriz. Las propiedades visco-elásticas se midieron a través de un analizador dinámico-mecánico (DMA), con incremento del módulo elástico (G') con la adición de nanopartículas de carbono. La evaluación de las propiedades mecánicas entre el conjunto de compuestos analizados, demostraron mayor eficiencia en aquellos que contienen MWCNT. Haciendo uso de la mecánica de fractura elástico lineal (MFEL) se realizaron ensayos al impacto Charpy con el objeto de determinar el valor de G_c mediante el método de Plati y Williams. La dispersión de los MWCNT y las CNF fue analizada sobre la superficie de fractura obtenida de los ensayos de tracción por SEM. Aunque no se realizaron pre-tratamientos a las fibras, las micrografías revelaron una mejor distribución de los nanotubos de carbono en la matriz.

Palabras Claves: Materiales compuestos. Nanotubos de carbono. Nanofibras de carbono. Matriz termoplástica. Propiedades mecánicas y térmicas

COMPARATIVE STUDY OF THE PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITES WITH CARBON NANOFIBRES (CNF) AND MULTIWALL CARBON NANOTUBE (MWCNT) IN A POLYETHER SULFONE (PES) MATRIX.

ABSTRACT

In this research new composite materials have been developed by combining carbon nanotubes (MWCNT), carbon nanofibers (CNF) and polyether sulfone (PES). The mixtures were prepared by melting them together in an extruder and then the injection was molded with lots of MWCNT (1, 3 and 5% by weight) and CNF (2.5, 5 and 10% by weight). Differential scanning calorimetry (DSC) was used to study the thermal transitions of the matrix. The viscoelastic properties were measured through a dynamic-mechanical analyzer (DMA), with an increase of elastic modulus (G') and with the addition of carbon nanoparticles. The evaluation of mechanical properties among all the compounds tested showed greater efficiency in those containing MWCNT. Using the linear elastic fracture mechanics (LEFM), tests were conducted on the impact of Charpy in order to determine the value of G_c by Plati and Williams method. The dispersion of the MWCNT and CNF were analyzed on the fracture surface obtained from tensile tests by SEM. Although the fibers were not pre-treated the micrographs revealed a better distribution of carbon nanotubes in the matrix.

Keywords: Composite materials. Carbon nanotubes, Carbon nanofibers, Thermoplastic matrix, Mechanical and thermal properties.

1. INTRODUCCIÓN

Hasta el momento, las contribuciones a nivel investigativo durante la década de los 80 y 90 en relación al comportamiento de fibras de carbono convencionales en matrices termoplásticas han sido reportados en la literatura especializada como un material que contribuye a mejorar sustancialmente las propiedades mecánicas, térmicas, tribológicas del material base [1-3].

Ya entrando en los 90 y hasta el día de hoy, toda la comunidad científica ha puesto su atención en el desarrollo de materiales a escala nanométrica, revolucionando la ciencia de los materiales y proponiendo una nueva clase de compuestos denominados nanocompuestos. Dentro de esta gama de materiales de tamaño nanométrico se encuentran las nanofibras de carbono CNF y los nanotubos de carbono CNT.

La tendencia de las nanofibras de carbono, es considerarlas como unos materiales intermedios entre las fibras micrométricas de carbono y los nanotubos de carbono (ver Figura 1). Así mismo, la calidad de las nanofibras de carbono como refuerzo en materiales compuestos, y la capacidad de impartir propiedades mecánicas eléctricas y térmicas en materiales poliméricos es presumiblemente inferior a los nanotubos de carbono, sin embargo, la capacidad de producir nanofibras de carbono en mayor escala es del orden de varias magnitudes que la producción de nanotubos de carbono, por tanto, la fabricación de nanofibras de carbono en grandes cantidades es una propuesta atractiva a nivel industrial a la hora de fabricar materiales compuestos por la disponibilidad y el precio de las CNF comparado con los nanotubos de carbono [4,5].

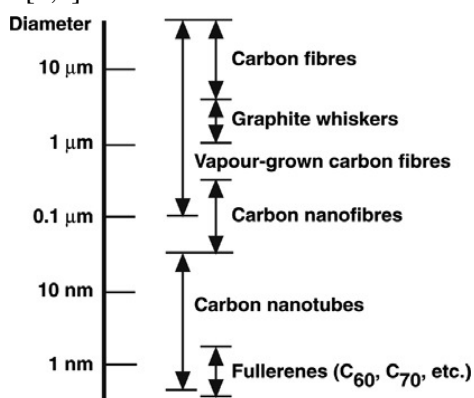


Figura 1. Clasificación según el tamaño de las fibras de carbono.

Se ha demostrado en varios trabajos relacionados con sistemas poliméricos, el potencial que representa esta nueva clase de refuerzos a escala nanométrica, principalmente en las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de resinas tanto termoplásticas como termoestables reforzadas con pequeñas cantidades que no sobrepasan el 10% en peso de nanofibras de carbono (CNF) ó nanotubos de carbono (CNT). Entre la resinas utilizadas para ser reforzadas con CNF ó CNT podemos mencionar el polipropileno, polietilentereftalato PET policarbonato, ABS, resinas epoxi y elastómeros como butadieno-estireno [6-12].

Varios autores han reportado sus resultados de sus investigaciones empleando CNF y CNT como refuerzo de matrices poliméricas. K. Lozano et al [13] estudió el comportamiento mecánico en tracción del polipropileno con varios contenidos de nanofibras de carbono. Los resultados de su investigación mostraron un incremento del 16% del valor de la resistencia a tracción para contenidos del 5% en peso de CNF, sin embargo, los resultados de las propiedades dinámico-mecánicas en relación al módulo de almacenamiento confirmaron un aumento del 350% para valores de nanofibras de carbono del 60%.

La poliéter sulfona ha demostrado ser un material por excelencia que sobresale dentro de los materiales poliméricos de alto rendimiento por su estabilidad a elevadas temperaturas, así mismo, sus excelentes propiedades mecánicas. Entre sus principales aplicaciones podemos destacar, su utilidad en componentes eléctricos, equipos médicos, adhesivos estructurales y como matrices para la fabricación de materiales compuestos [14].

El presente trabajo de investigación está orientado en la influencia del tamaño y la proporción de la carga en las propiedades mecánicas y térmicas de nanocompuestos de tipo carbonoso. Para tal fin, se ha elegido una serie de componentes que comprenden en primer lugar materiales de refuerzo como los nanotubos de carbono de múltiple pared (MWCNT) y las nanofibras de carbono (CNF) y en segundo lugar, se empleo como matriz, un polímero de altas prestaciones como la poliéter-sulfona (PES). La elección de mezclar diferentes proporciones de nanotubos y nanofibras de carbono en una matriz de poliéter sulfona, representa una propuesta novedosa en el campo de la ciencia y la tecnología debido al poco conocimiento que se tiene al respecto en el

comportamiento mecánico y análisis térmico de compuestos de PES/MWCNT y PES/CNF.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Las nanofibras de carbono (CNF) empleadas en el estudio fueron suministradas por el Grupo Español Antolín S.A. Están constituidas por redes hexagonales de átomos de carbono enrollados en espiral formando cilindros concéntricos. Su forma presenta la típica estructura conocida como de bambú [15], con diámetros de fibra que oscilan entre los 40-400 nm y longitudes que superan las 80 μ m. Poseen excelentes propiedades mecánicas con valores de Módulo de Young alrededor de los 200 GPa [16]. De otro lado, se han utilizado nanotubos de carbono de múltiple pared (MWCNT) suministrados por ARKEMA con referencia GRAPHISTRENGTH® C100. Principalmente los nanotubos de carbono (CNT) están constituidos por redes hexagonales de carbono curvadas y cerradas, formando tubos de carbono nanométricos que comprenden diámetros entre las paredes de 10 – 15 nm, con una serie de propiedades fascinantes que fundamentan el interés que han despertado en numerosas aplicaciones tecnológicas. Son sistemas ligeros, huecos y porosos que tienen alta resistencia mecánica, y por tanto, interesantes para el reforzamiento estructural de materiales y formación de compuestos de bajo peso, alta resistencia a la tracción y enorme elasticidad [17].

La matriz de poliéter sulfona (PES) con referencia Ultrason ® E 3010 natural fue suministrada por la compañía BASF plastics. Su estructura química consta de dos anillos bencénicos unidos por el grupo sulfona, con una temperatura de transición vítrea (T_g) de 223 °C y su estructura completamente amorfa.

2.2 Preparación y caracterización de compuestos

Las partículas de PES junto con las nanofibras/nanotubos de carbono se mezclaron en una extrusora Brabender Plasticorder PL 2000. Se elaboraron compuestos de PES con nanofibras de carbono en diferentes cantidades (2.5, 5 y 10% en peso), mientras que, para los compuestos con nanotubos de carbono las proporciones comprendían dosificaciones de (1-3-5% en peso). La preparación de las probetas se llevó a cabo en una inyectora de

plásticos Battenfeld modelo PL denominación 35/75 UNILOG B2 con un diámetro de husillo de 22 mm y una relación L/D de 16. Las condiciones para la obtención de las probetas se realizaron con temperaturas que oscilaban entre 385 y 375°C, a una presión de inyección de 150 bares y 250 r.p.m de frecuencia del husillo.

A través de la calorimetría diferencial de barrido, se analizó el comportamiento térmico de la poliéter sulfona (PES) y sus compuestos con CNF y MWCNT. El flujo de calor fue registrado por medio de un calorímetro (DSC 2920 TA Instruments). Se realizó un calentamiento entre 0 °C y 300 °C a una velocidad de 10°C/min, en capsulas de aluminio que contenían la muestra de aproximadamente entre 5 y 10 mg en peso. Las propiedades viscoelásticas de los compuestos fueron estudiadas por medio de un analizador Dinámico-Mecánico Mettler-Toledo DMA/SDTA861 a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min y una frecuencia de 1 Hz, empleando un sistema de mordazas en modo tracción.

Para el estudio de las propiedades mecánicas del PES y los compuestos de PES/CNT y PES/CNF, se utilizaron probetas obtenidas por inyección de acuerdo a la norma ASTM-D638-84 en una máquina para ensayos de tracción Instron 5565K1603. Se probaron cinco probetas para cada formulación a temperatura ambiente a una velocidad de deformación de 5mm/min. Se realizaron también ensayos de impacto Charpy en una máquina Resil Impactor con una mordaza 6545.937 modelo de energía 7,5 Julios y conforme a la norma ASTM D6110 – 08.

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

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Análisis térmico mediante DSC

A través de la calorimetría diferencial de barrido, se analizó el comportamiento de la temperatura de transición vítrea de la poliéter sulfona (PES) y sus compuestos con varios porcentajes de CNF y MWCNT. Las condiciones de los barridos se tomaron de acuerdo a las propiedades termodinámicas del polímero.

En la figura 2 se recogen los termogramas para el PES puro y los compuestos de PES/CNF. De acuerdo con los esquemas representados en la gráfica para el PES puro, se observa un comportamiento propio de un material 100% amorfo. Tan solo se observa un incremento en el flujo de calor entre un intervalo de temperatura 225°C y 230°C. Este aporte de calor adicional en este intervalo de temperatura significa un cambio en capacidad calorífica ΔCp , indicando la transición vítrea T_g de la poliéter sulfona. Los valores obtenidos para la medición de la temperatura de transición vítrea se consiguen a través del software de TA Instruments que viene diseñado para la medición de las transiciones térmicas para un determinado material. En este caso se tomaron dos temperaturas, una antes y otra después de la T_g y por medio del programa se obtiene la media entre los dos puntos, junto con el valor ΔCp para ese intervalo.

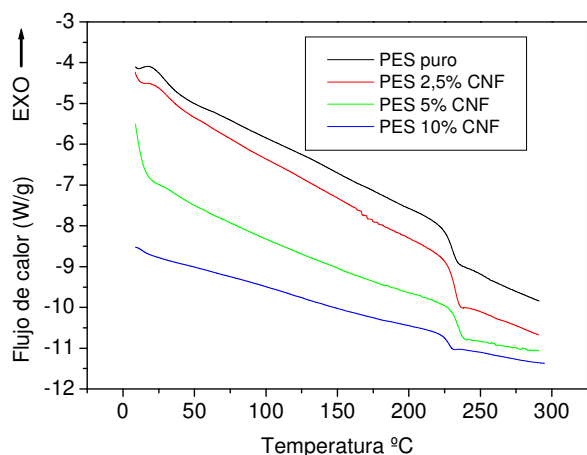


Figura 2. Barridos de temperaturas en el DSC a 10 °C/min para el PES puro y sus compuestos con CNF.

En primer lugar la temperatura de transición vítrea para el PES puro se observa aproximadamente alrededor de un valor de 228°C. En cuanto a los compuestos de PES/CNF se contempla una tendencia progresiva hacia un aumento de la T_g hasta valores de fibra de un 5%, con un $\Delta T = 6^\circ\text{C}$ con respecto al PES sin fibra. Mientras para los compuestos de PES/10%CNF el valor de la T_g desciende hasta un valor aproximado de la resina sin refuerzo, en donde no representa ninguna variación significativa de la T_g . Una primera valoración con respecto a estos resultados, apuntan al impedimento provocado por las nanofibras de carbono (CNF) a la

movilidad de los segmentos de cadena en la T_g de la poliéter sulfona. En cuanto al descenso de la T_g para contenidos de fibra del 10%, se puede relacionar con el grado de dispersión, al parecer el gran volumen que representa este porcentaje no permiten un nivel de dispersión óptimo y por tanto se presentan zonas de alta concentración de fibras y otras zonas de menor concentración dentro del material.

De la figura 3, se pueden extraer los valores correspondientes a la transición vítrea de los compuestos de PES/MWCNT, prácticamente los valores siguen la misma inclinación que los compuestos PES/CNF con respecto a la transición vítrea.

En este caso se observa un incremento del valor de la T_g en 6°C estabilizándose este valor en todas las proporciones con nanotubos de carbono. Para este sistema no se realizaron compuestos con cantidades superiores al 5%.

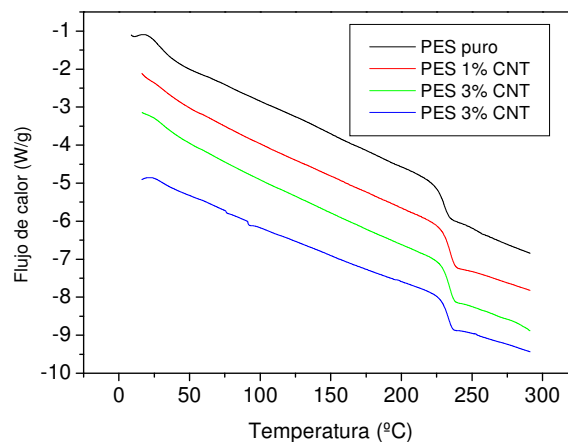


Figura 3. Barridos de temperaturas en el DSC a 10 °C/min para el PES puro y compuestos con MWCNT.

En la tabla 1. Se presentan los datos numéricos de la temperatura de transición vítrea para los dos sistemas. La evaluación de los resultados a primera vista, nos da perspectiva de la influencia que con lleva incorporar fibras de tamaño nanométrico dentro de una matriz totalmente amorfa. Por tanto para cada sistema por independiente, los valores reflejan una tendencia positiva del T_g en la medida que incrementamos la cantidad de fibra.

Si ahora, se comparan estos mismos resultados en función del tamaño del refuerzo, teniendo en cuenta que las nanofibras de carbono son de mayor diámetro que los nanotubos de carbono, no se observa ningún cambio significativo de la T_g , entre

un sistema y otro para contenidos de fibra hasta de un 5% (ver Figura 4).

Tabla 1. Valores de la Tg obtenidos de los barridos de temperatura de los DSC para los compuestos de PES/CNF, PES/MWCNT.

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

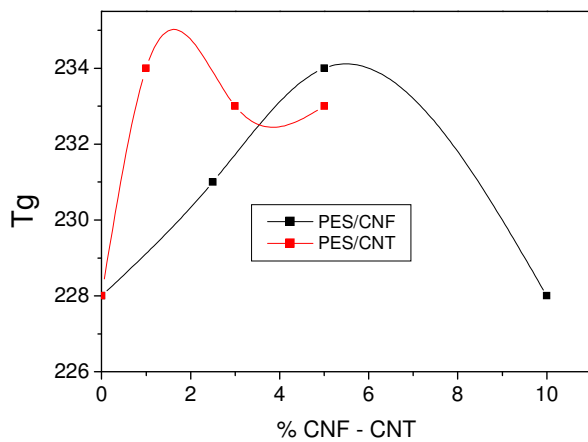
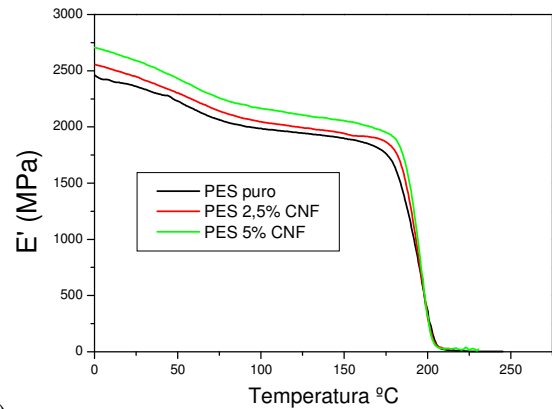


Figura 4. Variación de la Tg con relación al contenido de fibra para los sistemas PES/MWCNT y PES/CNF.

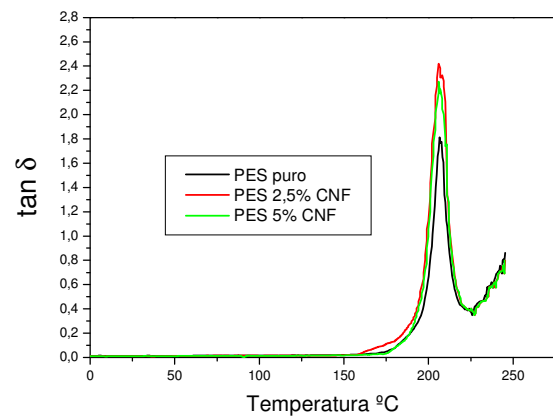
3.2 Análisis dinámico-mecánico (DMA)

En la figura 5. Se representan los barridos de temperatura para los compuestos de PES/CNF. En ellos inicialmente se pueden observar, el comportamiento del módulo de elasticidad E' en función de la temperatura, indicando un incremento de la rigidez por debajo de la temperatura de transición vítrea. Este aumento de la rigidez se ve reflejado en la medida que se adicionan nanofibras de carbono, estimado en un valor porcentual del 10%, obtenido entre el compuestos con mayor modulo E' (PES/5%CNF) y la matriz sin refuerzo. El modulo E', cae drásticamente entre 180 °C y 225°C para la PES pura incluyendo los sistemas con fibra, debido a los movimientos de las cadenas amorfas en la temperatura de transición vítrea de la poliéter sulfona y como consecuencia la pérdida de las propiedades mecánicas que se hace patente tanto para la PES pura como para sus compuestos

PES/CNF. En el caso de la tan δ no se observan cambios significativos entre los sistemas de PES con nanofibras de carbono y la PES pura.



a)



b)

Figura 5. Representación gráfica de las propiedades visco-elásticas en el DMA para el PES y sus compuestos PES/CNF a) Módulo de almacenamiento b) tan δ

Estudios de las propiedades dinámico-mecánicas J. Sandler y su grupo de colaboradores [18] experimentaron en mezclas de PEEK con nanofibras de carbono. Los resultados arrojaron incrementos moderados del módulo de almacenamiento E' para los composites PEEK/15%CNF con relación al PEEK sin refuerzo por debajo de la temperatura de transición vítrea (alrededor 164°C). Mientras tanto en la tan δ no se presenta ningún efecto en cuanto al desplazamiento del pico de la tan δ con respecto a la temperatura para los sistemas con nanofibras de carbono. Sin embargo se observa una disminución de la altura del pico de la tan δ en la medida que se incrementa el contenido de CNF, achacado principalmente a la disminución de la fracción polimérica en el composite.

A continuación en la figura 6, se observa el comportamiento dinámico-mecánico para el PES y sus compuestos con nanotubos de carbono. Para estos sistemas se observa un incremento escalonado del módulo de almacenamiento con respecto al contenido de nanotubos de carbono por debajo de T_g , este aumento en la rigidez se ve representado en un valor máximo de E' en 3300 MPa para la formulación de PES con 5% de MWCNT, con respecto al PES puro de 2400 MPa. Al igual que para los sistemas con CNF, el módulo cae drásticamente en el rango de temperaturas entre 180°C y 225°C, en otras palabras, la poliéster sulfona ha alcanzado su temperatura de transición vítrea. Con relación a la $\tan \delta$, no se presentan cambios representativos con respecto a su posición, que puedan estar asociados con desplazamientos positivos o negativos con la presencia nanotubos de carbono en la estructura de la poliéster sulfona. En la misma figura, podemos apreciar una disminución del pico de la $\tan \delta$ de la PES puro en relación a los sistemas reforzados con fibra que pueden estar relacionados con un descenso en la fracción polimérica.

Los resultados obtenidos por Diez-Pascual A. et.al [19] en las propiedades dinámico-mecánicas de compuestos de PEEK/SWCNT arrojaron resultados similares a los compuestos tratados en este trabajo. Sus experimentos observaron incrementos del módulo de almacenamiento del 27% a temperatura ambiente para cantidades de SWCNT del 1%. La mejora observada en la respuesta mecánica se atribuye a la transferencia de carga efectiva de la matriz al refuerzo derivados de una mejora en la dispersión SWCNT.

En la figura 7, se reúnen los valores arrojados para el módulo de almacenamiento para el PES y los compuestos de PES/CNF y PES/MWCNT. Según la tendencia para los dos sistemas se observa un crecimiento exponencial en paralelo con el contenido de fibra, sin embargo, los compuestos representados con nanotubos de carbono exhiben un mejor comportamiento en las propiedades visco-elásticas frente al sistema PES/CNF. Si se compara en tanto por ciento, los valores obtenidos para cada sistema, tenemos que el sistema PES/MWCNT aventaja en un 23,37% al sistema PES/CNF. Por tanto, los compuestos con nanotubos de carbono han demostrado una mayor eficiencia en lo pertinente al módulo de almacenamiento que los compuestos con

propias nanofibras de carbono. La explicación a este fenómeno se puede entender como el acoplamiento entre las fibras y la matriz, originando una interfase con mejores propiedades mecánicas que las nanofibras de carbono. Las pérdidas viscosas son mayores en el sistema PES/CNF lo que sugiere menores características interfaciales.

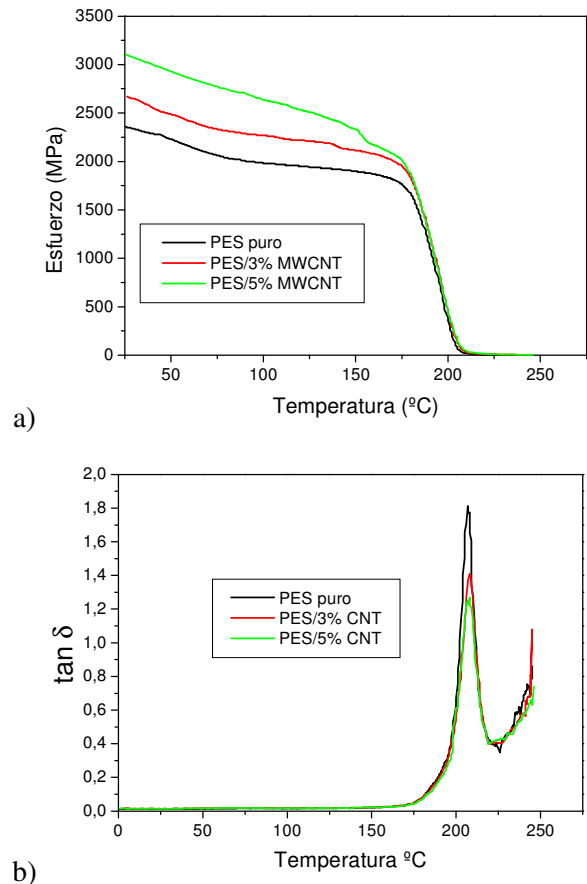


Figura 6. Representación gráfica de las propiedades visco-elásticas en el DMA para el PES y sus compuestos PES/CNT a) Módulo de almacenamiento b) $\tan \delta$

3.3 Comportamiento a tracción

En la figura 8 y 9 se representan los diagramas esfuerzo-deformación para los sistemas de PES/CNF y PES/MWCNT, como también para el PES puro. De las curvas podemos obtener información importante como el módulo de Young, el esfuerzo de cedencia y la deformación a rotura.

En la tabla 2 resumimos los promedios de los valores del módulo, tensión de cedencia y alargamiento rotura del PES/CNF y PES/MWCNT.

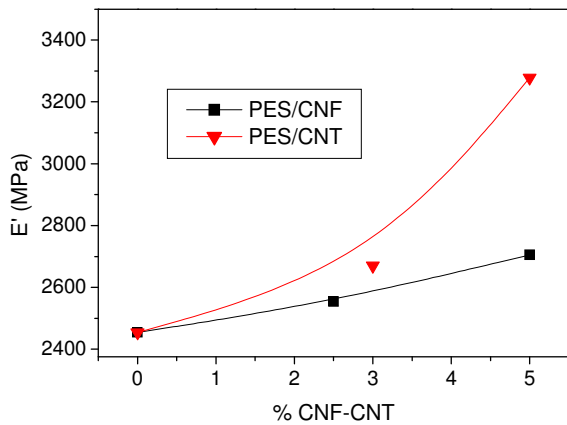


Figura 7. Variación de la E' con relación al contenido de fibra para los sistemas PES/MWCNT y PES/CNF a 25°C.

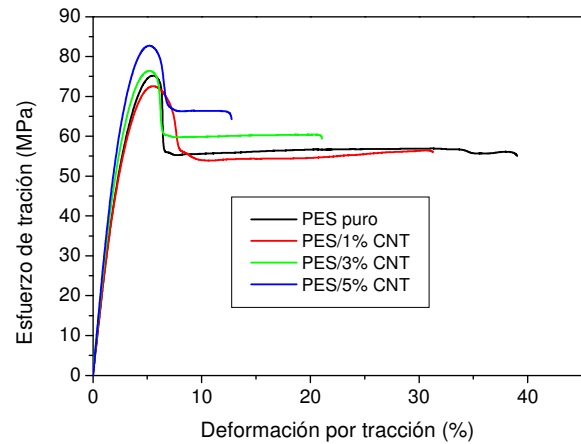


Figura 9. Diagrama tensión-deformación para PES puro y sus compuestos PES/MWCNT.

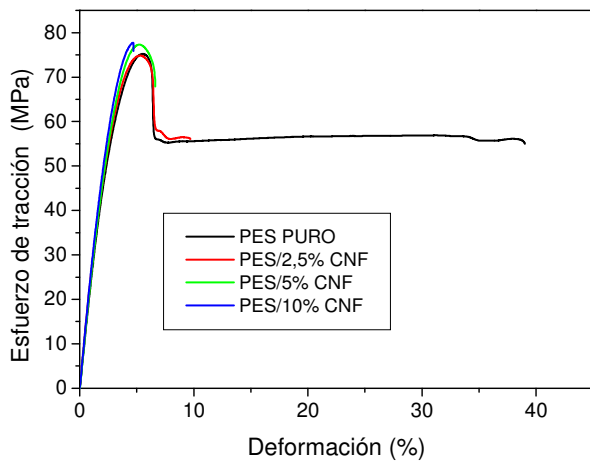


Figura 8. Diagrama tensión-deformación para el PES puro y sus compuestos PES/CNF

Para las mezclas de PES con nanofibras de carbono, de acuerdo a los datos mencionados en la tabla 2 se observa un incremento del 7.7% del módulo de Young para la formulación PES/10%CNF con respecto al PES puro, mientras que, el esfuerzo de cedencia aumenta solo un 4% para el mismo sistema. La deformación se caracteriza por una pérdida de la ductilidad para contenidos de fibra mayores del 2,5 % en peso, en donde prácticamente se reduce en un 80% la capacidad de la matriz para deformarse. Estos valores son similares con los obtenidos por el trabajo realizado por Shui y Chung [20] en donde analizaron el comportamiento mecánico en tensión de la polieter sulfona (PES) con diferentes proporciones de CNF determinando una ligero aumento del módulo hasta contenidos del 7% en volumen de fibra, mientras que la deformación a la fractura disminuye con el incremento de nanofibras de carbono.

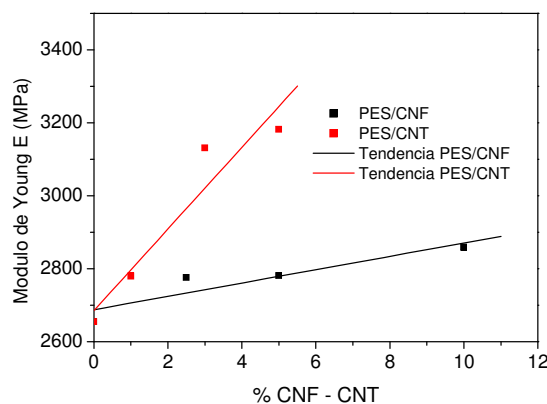
Tabla 2. Propiedades mecánicas de los compuestos de PES/CNF y PES/MWCNT

PES/CNF				PES/MWCNT			
(%) CNF	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_R (%)	(%) CNT	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_R (%)
0	2660±30	75±1.0	40± 19	0	2660±30	75±1.0	40±19
2,5	2776±36	75±0.44	8.0±1.1	1	2780±0.2	75±2.4	31±1.1
5	2780±58	77±0.52	6,2±0.4	3	3131±22	76±3.6	19±1.7
10	2860±22	78±12.13	5,0±1.3	5	3180±54	83±4.0	13±1.5

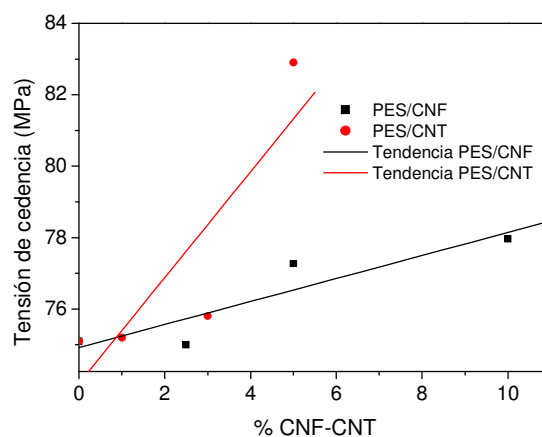
Los valores obtenidos para los compuestos de PES/MWCNT presentan un mejor aspecto con respecto al sistema con CNF. Por un lado, el valor de la pendiente de la zona elástico-lineal es decir, el módulo de Young, presenta un incremento del 20% para contenidos de MWCNT del 5%, sin embargo, este aumento es más pronunciado para porcentajes de MWCNT entre 1 y 3 %, mientras para contenidos mayores se sigue aumentando, pero no es la misma proporción. La tensión de cedencia, sigue una tendencia inversa a la del módulo, por un lado se mantiene constante su valor para contenidos de nanotubos del 3% en peso. Para valores mayores, la tendencia es progresiva hasta el sistema 5%MWCNT, incrementando su valor en un 10% con respecto al valor de la PES puro. Los cálculos obtenidos para la deformación a rotura para este sistema, reflejan una caída progresiva de la ductilidad, siendo la formulación con mayor cantidad de fibra, la que presenta un pobre comportamiento.

La evaluación de las propiedades mecánicas de los dos sistemas se puede analizar en las figura (a-c). Según los datos obtenidos, podemos realizar un análisis comparativo entre los sistemas, para ello, hemos tomado como referencia cada uno de los parámetros obtenidos del diagrama esfuerzo-deformación.

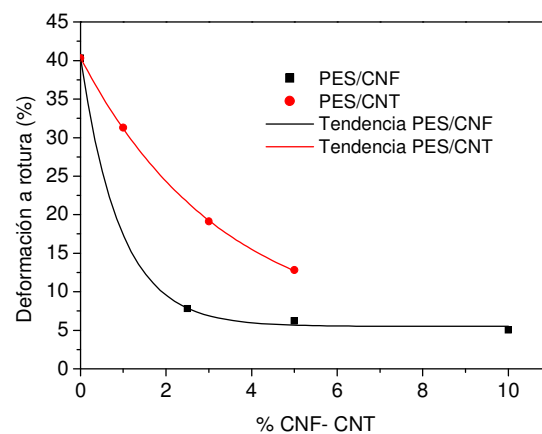
De la gráfica 9(a), se relacionan los valores del el módulo de Young frente a los porcentajes de nanofibras de carbono y nanotubos de carbono, en ella, se observa una tendencia progresiva en los dos sistemas (Figura 10). Para el sistema PES/CNF es muy leve el incremento, mientras que para el sistema PES/MWCNT la diferencia es más marcada con un 4% más que los compuestos que contienen CNF. El límite de cedencia figura 9(b), el comportamiento es similar al módulo de rigidez, se observa un incremento muy leve en los dos sistemas, mas acusado en el sistema con 5%MWCNT. Ya en relación a la deformación a la rotura la diferencia entre los dos tipos de mezclas es más amplia, teniendo en cuenta que para las formulaciones con CNF, la pérdida de la ductilidad es más drástica con casi un 80 % para las dosificaciones con 2,5% fibra, mientras tanto, para los sistemas con MWCNT, la pérdida de la ductilidad se hace de forma escalonada y se mantiene para cantidades superiores del 5% CNT en peso.



a)



b)



c)

Figura 10. Propiedades mecánicas de los compuestos de PES/CNF y PES/MWCNT a) módulo de Young b) tensión de cedencia c) deformación a rotura.

3.4 Ensayos Charpy

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

[21]. El planteamiento consiste en determinar G_c a partir de los valores de absorción de energía obtenidos en el ensayo Charpy. Cuando el material es sometido a una carga (P), la deformación producida en la zona elástica es directamente proporcional a la geometría de la probeta y a la profundidad de la entalla como se establece en la ecuación 1. Por medio de este método podemos determinar el parámetro G_c para sistemas poliméricos mediante ensayos de impacto empleando mediciones simples de energía absorbida al impacto.

$$w = G_c B D \phi \tag{1}$$

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

Conforme a los resultados obtenidos (ver Figura 11), para los compuestos de PES/CNF, se observan mayores valores de resiliencia para el sistema PES puro con respecto a los sistemas reforzados con 5 y 10 % peso de CNF. De igual forma, la tasa de liberación de energía crítica G_c es menor para los compuestos con nanofibras, manteniendo una tendencia a la baja conforme se incrementa el contenido de fibra.

Los valores de las energías de impacto y de la G_c para los compuestos de PES/MWCNT (ver Figura 12). El comportamiento es algo similar al conjunto de compuestos con nanofibras de carbono, con tendencias negativas de valores de resiliencia y G_c para los compuestos con nanotubos de carbono y representando un mejor comportamiento para el PES puro.

De igual forma en la tabla 3, se muestran los valores de G_c para los compuestos estudiados en el presente capítulo, de ellos podemos resaltar varios puntos con respecto de un sistema a otro. Teniendo en cuenta, que en ninguno de los dos sistemas se observan mejorías considerables del valor de G_c con respecto a la matriz pura. Sin embargo se considera una leve mejoría del valor de G_c del sistema con 3%MWCNT con respecto al PES/5%CNF.

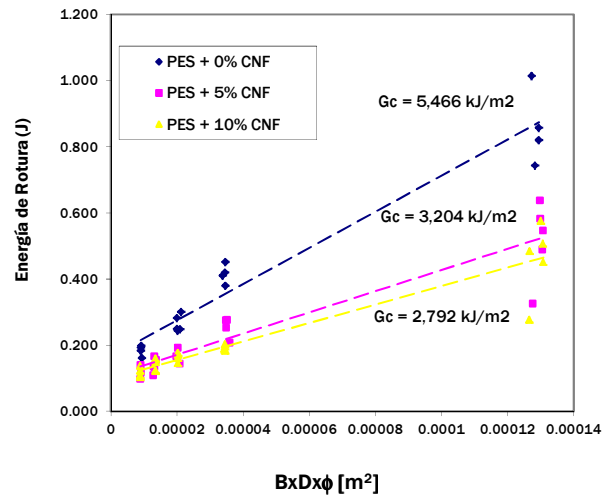


Figura 11. Cálculo del valor G_c mediante el método de Plati y Williams, para los compuestos de PES/CNF.

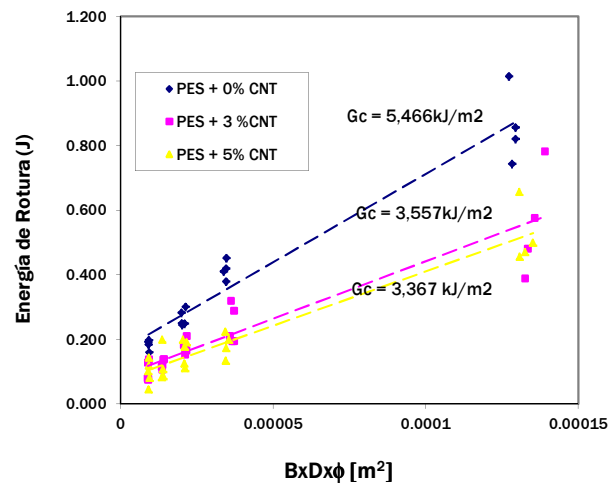


Figura 12. Cálculo del valor G_c mediante el método de Plati y Williams, para los compuestos de PES/MWCNT.

Tabla 3. Valores G_c para los compuestos de PES/CNF y PES/MWCNT

	PES/CNF			PES/MWCNT			
	0	5	10	MWCNT (%)	0	3	5
G_c (kJ/m ²)	5.4	3.2	2.7	G_c (kJ/m ²)	5.4	3.5	3.3
	66	04	92		66	57	67

Las tendencias entre un sistema y otro, para los compuestos con nanofibras de carbono se contempla un decrecimiento más acusada conforme se incrementa la cantidad de nanofibras, y por otro

lado, para el sistema con nanotubos de carbono la caída del valor de Gc en más leve, si se tiene en cuenta que las cantidades son menores que en el sistema con CNF (ver Figura 13).

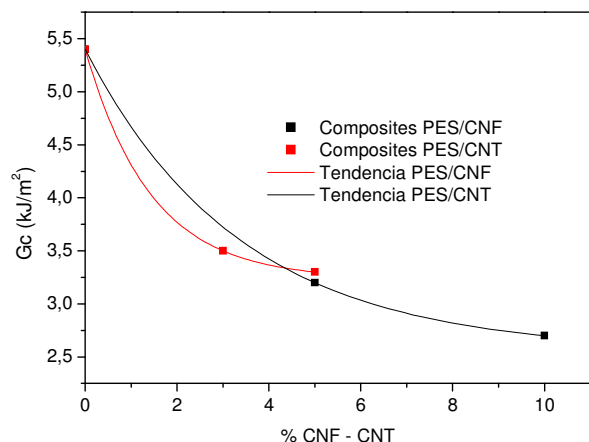


Figura 13. Variación del valor Gc con respecto al contenido de nanoreforzo.

3.5 Microscopia Electrónica barrido (SEM).

A través de la microscopía electrónica de barrido, fueron examinadas las superficies de fractura de las muestras inyectadas y ensayadas a tracción. Especialmente se analizaron aspectos como el grado de dispersión de las fibras, la orientación de las fibras después de las pruebas mecánicas y el acoplamiento de las fibras con la matriz.

La figura 14 muestra la microestructura de un compuesto PES/5% CNF. No se observa una distribución clara de nanofibras en la matriz, por tanto, la dispersión de las nanofibras de carbono no fue la óptima. Otro aspecto a comentar en esta imagen está relacionado con la interface fibra-matriz, en la ilustración se puede observar con claridad que la fibra no está completamente rodeada de matriz. Este hecho indica que las nanofibras de carbono y la matriz no consiguieron unirse adecuadamente, y por tanto, al no formarse una buena interfase, esta no logra transferir las tensiones a las nanofibras. En este sentido se puede plantear una mejora en la dispersión a partir de métodos de funcionalización de la superficie de las nanofibras de carbono mediante el uso de nuevos métodos físicos (sonicación, procesado avanzado en estado fundido, etc.) con objeto de obtener una mayor eficiencia en la dispersión.

En la figura 15. Se observa la micrografía de la superficie de fractura para el composite

PES/3%MWCNT. El aspecto que revela las micrografías con relación a la dispersión de los MWCNT es muy diferente al mostrado por las CNF, los MWCNT carbono presentan un alto grado de orientación en la dirección del esfuerzo producto del moldeo por inyección evidenciando una distribución unidireccional y relativamente uniforme, buena dispersión de los nanotubos en la matriz termoplástica de PES, además buena adhesión fibra-polímero. La figura 16 muestra la microestructura de un compuesto PES/5%MWCNT. Igualmente se observa un alto grado dispersión de los CNT, el acoplamiento entre la fibra y la matriz es bueno. El aspecto de la matriz a pesar de la alta concentración de nanotubos una rotura dúctil.

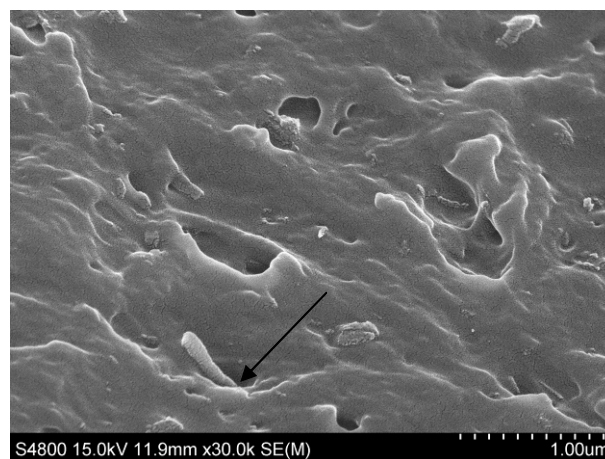


Figura 14. Imagen SEM de la dispersión de nanofibras de carbono para el compuesto PES/5%CNF

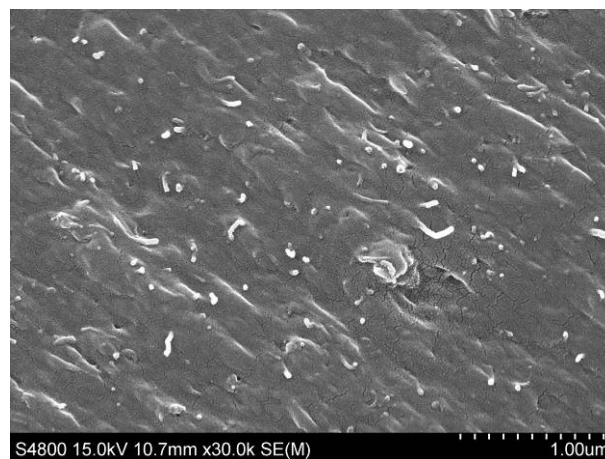


Figura 15. Imagen SEM de la dispersión de nanotubos de carbono para el compuesto PES/3%MWCNT

Resultados similares se han obtenido en el trabajo de investigación presentado por Yang J. et al [22]. Las micrografías de SEM demuestran una dispersión homogénea de los MWCMT en matriz de polisulfuro de fenileno (PPS)

Finalmente, las micrografías obtenidas en el SEM revelan el comportamiento mecánico de los compuestos en estudio, demostrando mejor dispersión de los nanotubos y por tanto mejores resultados de las propiedades mecánicas. Sin embargo, estas propiedades se pueden mejorar con algún tratamiento superficial de oxidación tanto a las CNF como a los MWCNT mejorando el acoplamiento entre las fibra y la matriz.

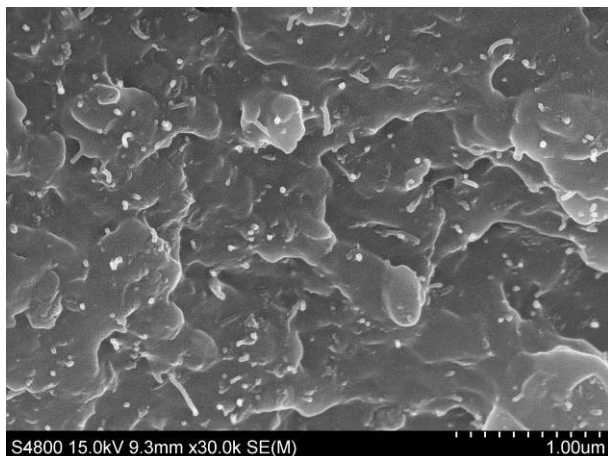


Figura 16. Imagen SEM de la dispersión de nanotubos de carbono para el compuesto PES/5%MWCNT

4. CONCLUSIONES

En el siguiente trabajo de investigación queda demostrado el incremento de las propiedades mecánicas mediante la adición de una segunda fase a escala nanométrica como refuerzo y en particular nanorefuerzos de tipo carbonoso como las CNF y MWCNT en matrices termoplásticas que no sobrepasan el 5% en peso de refuerzo a través de procesos de fabricación de bajo coste.

El comportamiento de los nanotubos de carbono de múltiple pared frente a las nanofibras de carbono representa un mejor comportamiento de las propiedades obtenidas en el ensayo de tracción, sin embargo las CNF se ven beneficiadas por su bajo coste de producción en aplicaciones de uso industrial.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecimientos: Los autores agradecen el apoyo económico recibido por la EHU-UPV y la Universidad de Pamplona (Colombia).

6. REFERENCIAS

- [1]. Sarasua JR, Remiro PM. *Journal of Materials Science*. 1995; 30: 3501-3508
- [2]. Mingbi Q, Xiaonan X, Jun Z, Wei W, Zongneng Q. *Thermochimica Acta*. 1988; 134: 223-229.
- [3]. Flock J, Friedrich K, Yuan Q. *Wear*. 1999; (225-229): 304-311.
- [4]. Chaos-Morán R, Gude MR, Escalera MD, Ureña A. *Anales de Mecánica de la Fractura*. 2008; 1: 257-262.
- [5]. Gómez de Salazar JM, Barrena MI, Merino C, Plaete O, Morales G. *Anales de la Mecánica de Fractura*. 2007; 1: 234-238.
- [6]. Bao SP, Tjong SC. *Materials Science and Engineering*. 2008; 485: 508-516.
- [7]. Ma H, Zeng J, Realf ML, Kumar S, Schiraldi DA. *Composites Science and Technology*. 2003; 63: 1617-1628.
- [8]. Carneiro OS, Covas JA, Bernardo CA, Caldeira G, FWJ Van Hattum FWJ. *Composites Science and Technology*. 1998; 58: 401-407.
- [9]. Richard P, Prasse T, Cavaille JY, Chazeau L, Gauthier C, Duchet J. *Materials Science and Engineering A*. 2003; 352: 344-348.
- [10]. Gauthier C, Chazeau L, Prasse T, Cavaille JY. *Composites Science and Technology*. 2005; 65: 335-343.
- [11]. Kim M, Park YB, Okoli OI, Zhang C. *Composites Science and Technology*. 2009; 69: 335-342.
- [12]. Zhamu A, Hou Y, Zhong W, Stone JJ, Li J, Lukehart CM. *Polymer Composites, Society of Plastics Engineer*. 2007; 28: 605-611.
- [13]. Lozano K, Barrera E. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001; 79: 125-133.
- [14]. Kumazawa H, Wang JS, Sada E. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1993; 31: 881-886.
- [15]. Pham VA, Santerre JP, Matsuura T, and Narbaitz RM. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999; 73:1363-1378.
- [16]. Weisenberger M, Martin-Gullon I, Vera-Agullo J, Varela-Rizo H, Merino C, Andrews R, Qiana D, Rantella T. *Carbon*. 2009; 447: 2211-2218.
- [17]. Imtani AN, Jindal VK. *Carbon*, 2009; 47: 3247-3251.

- [18]. Sandler J, Werner P, Schaffer MSP, Demchuk V, Altstädt V, Windle AH. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2002; 33: 1033-1039.
- [19]. Díez-Pascual A.M, Naffakh M, Gómez M.A, Marco C, Elisa G, Martínez M.T, Ansón A, González-Domínguez J.M, Martínez-Rubi Y, Simard B. Carbon. 2009; 47: 3079-3090.
- [20]. Shui X, Chung D.D.L, Conducting polymer-matrix composites containing carbon filaments of submicron diameter. Proceedings of the 38th International SAMPE Symposium, Anaheim (EE.UU): 1993, p 1869-1875.
- [21]. Plati E, Williams JG. Polymer Engineering and Science. 1975; 15: 470-477.
- [22]. Yang J, Xu T, Qin-Zhang A.L, Tan H, Fu Q. Composites Science and Technology. 2009; 69: 147-153.