



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

**DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS  
MEDIANTE LA MODIFICACIÓN DE MATRICES  
DE POLIPROPILENO POR ADICIÓN  
DE NANOFIBRAS DE CARBONO Y  
NANOTUBOS DE CARBONO  
PARA SU UTILIZACIÓN EN EL SECTOR TEXTIL**

**Tesis Doctoral**

Presentada por:  
Fernando Peris Abad

Dirigida por:  
Dr. Teodomiro Boronat Vitoria  
Dr. David García Sanoguera

Alcoy, Diciembre de 2020



**A mi padre**



## Agradecimientos

En primer lugar, agradecer a los directores de la presente tesis doctoral, Dr. David García Sanoguera y Dr. Teodomiro Boronat Vitoria, por su tiempo de dedicación y por haberme permitido sacar adelante este trabajo de investigación, ya que sin su colaboración nunca hubiera sido capaz de hacerla llegar a buen puerto y más aún con la terrible pandemia que nos asola. Gracias por vuestro tiempo.

Asimismo, me gustaría agradecer también el apoyo recibido durante diferentes momentos de mi etapa educativa, así como en la ejecución de la tesis, a distintos miembros del Instituto de Tecnología de Materiales de la UPV como son el Dr. Octavio Fenollar Gimeno, la Dra. Lourdes Sánchez Nácher y al Dr. Juan López Martínez.

También me gustaría mostrar un especial agradecimiento al Dr. Rafael Balart Gimeno, persona que consiguió que me sintiera atraído por la ciencia de los materiales, gracias a sus apasionadas y magistrales clases durante mi carrera de Ingeniería Técnica Mecánica en el antiguo edificio de Viaducto. Su forma de enseñar es la que me convenció para crecer en mi formación académica y provocar que me decidiera en ampliar mis conocimientos en el área de la Ingeniería de los Materiales.

A mis compañeros de AITEX, Dr. Javier Pascual Bernabéu, Dr. Vicente Cambra Sánchez y Dra. Mónica Pascual Payá, así como a D. Vicente Blanes Juliá director del Instituto, por facilitarme la ejecución del presente trabajo de I+D, permitiéndome el acceso en todo momento a todos los medios disponible que posee esta institución.

A mi familia, a mi madre Pepa, a mis hermanos Nicolás y Silvia, sobrinos, tíos, primos y amigos, que durante todo este tiempo habéis demostrado todo vuestro apoyo y cariño en los buenos y sobre todo en los malos momentos. Mil gracias.

A Paloma, por su apoyo, comprensión y cariño, y sobre todo por permitirme compartir estos y otros muchos momentos, aunque sea en la distancia.

A mi hija Martina, que decir, la fuerza que me hace levantar todos los días y dar el máximo, mi alegría, mi felicidad. Lo mejor que me ha podido ofrecer la vida. El día que entienda estas palabras, espero que haya mejorado su caligrafía.

A mi abuela.....y como no, a mi padre, se fue antes de tiempo y sin la posibilidad de despedirnos. Con este párrafo, no solo quiero demostrarle mi agradecimiento por todo el sacrificio que hizo para darme todo lo que tengo y lo que soy, sino también mostrar el orgullo de ser su hijo. Papá, estés donde estés...

Gracias.



*“Cada día sabemos más  
y entendemos menos”*

*Albert Einstein*



# «DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS MEDIANTE LA MODIFICACIÓN DE MATRICES DE POLIPROPILENO POR ADICIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO Y NANOTUBOS DE CARBONO PARA SU UTILIZACIÓN EN EL SECTOR TEXTIL»

## Resumen

Los Nanotubos (CNTs) y Nanofibras de Carbono (CNFs) son materiales de nueva generación que tienen características mejores que los materiales convencionalmente utilizados. Los Nanotubos están formados por carbono, siendo su unidad elemental un plano de grafito enrollado cilíndricamente creando tubos de diámetro nanométrico. Por otro lado, las Nanofibras son materiales intermedios entre las habituales fibras de carbono y los CNTs, las cuales se han desarrollado con la finalidad de obtener fibras de carbono nanométricas y pudiendo reemplazar a los CNTs, de una forma más económica y pudiéndose obtener en grandes cantidades. Todo ello, ha llevado a que estos materiales susciten grandes intereses como consecuencia de sus variadas aplicaciones posibles, provocando que se haya trabajado en optimizar y trasladar su proceso de producción a nivel industrial y cada día sean más atractivos.

La conveniencia de utilizar estos productos radica en sus excelentes propiedades mecánicas, alta conductividad térmica y eléctrica, así como buena estabilidad a altas temperaturas. Todo ello hace que este tipo de materiales sea muy interesante para ser empleado como refuerzo en matrices termoplásticas. Sin embargo, los materiales compuestos que se ha conseguido obtener hasta la fecha presentan unas propiedades muy inferiores a las inicialmente esperadas, debido a la naturaleza de los materiales y la elevada incompatibilidad existente entre la matriz polimérica y el nano-refuerzo. Ésta provoca la aglomeración de las partículas y la formación de una interfase polímero-nanopartícula de malas propiedades mecánicas, donde la transferencia de tensión entre la matriz y el refuerzo no es efectiva.

En busca de alternativas a esta problemática, el presente trabajo trata de evaluar como evolucionan distintas propiedades, como las mecánicas, térmicas, reológicas y/o eléctricas, en los materiales desarrollados tras la incorporación de distintas cantidades tanto de CNFs como de CNTs a una matriz de Polipropileno, mediante un proceso de mezclado en fundido o *compounding*.

En un último estudio, se ha analizado cómo evolucionan las propiedades eléctricas o antiestáticas de estos materiales al ser sometidos a subsiguientes procesados con aportes térmicos ( $T^a$ ) como son la extrusión de monofilamento y la posterior impresión 3D del mismo, para transformarse en una pieza final.



## «DESENVOLUPAMENT DE MATERIALS COMPOSTOS MITJANÇANT LA MODIFICACIÓ DE Matrius DE POLIPROPILÈ PER ADDICIÓ DE NANOFIBRES DE CARBONI I NANOTUBS DE CARBONI PER A LA SEVA UTILITZACIÓ EN EL SECTOR TÈXTIL»

### Resum

Els Nanotubs (CNTs) i Nanofibres de Carboni (CNFs) són una nova generació de materials que presenten unes propietats superiors als materials convencionalment utilitzats. Els CNTs són uns materials formats per carboni, on la unitat bàsica és un pla gràfític enrotllat que forma un cilindre, formant uns tubs el diàmetre dels quals és de l'ordre d'alguns nanòmetres. Les CNFs per part seua, es consideren com a materials intermedis entre les fibres de carboni convencionals i els CNTs, desenvolupades a fi de produir unes fibres de carboni de grandària nanomètrica alternatives als nanotubs, més econòmiques i amb la possibilitat de ser produïdes en grans volums. Tot això, ha portat al fet que aquests materials suscitin grans interessos a causa de les seues múltiples possibles aplicacions, provocant que s'haja treballat a optimitzar i traslladar el seu procés de producció a nivell industrial i cada dia siguen més atractius.

La conveniència d'utilitzar aquests productes radica en les seues excel·lents propietats mecàniques, alta conductivitat tèrmica i elèctrica, així com bona estabilitat a altes temperatures. Tot això fa que aquest tipus de materials siga molt interessant per a ser emprat com a reforç en matrius termoplàstiques. No obstant això, els materials compostos que s'ha aconseguit obtindre fins hui presenten unes propietats molt inferiors a les inicialment esperades, a causa de la naturalesa dels materials i l'elevada incompatibilitat existent entre la matriu polimèrica i el nano-reforç. Aquesta provoca l'aglomeració de les partícules i la formació d'una interfase polímer-nanopartícula de baixes propietats mecàniques, on la transferència de tensió entre la matriu i el reforç no és efectiva.

A la recerca d'alternatives a aquesta problemàtica, el present treball tracta d'avaluar com evolucionen diferents propietats, com les mecàniques, tèrmiques, reològiques i/o elèctriques, en els materials desenvolupats després de la incorporació de diferents quantitats tant de CNFs com de CNTs a una matriu de Polipropilè, mitjançant un procés de barrejat en fos o compounding.

En un últim estudi, s'ha analitzat com evolucionen les propietats elèctriques o antiestàtiques d'aquests materials en ser sotmesos a subsegüents processaments amb aportacions tèrmiques ( $T^a$ ) com són l'extrusió de monofilaments i la posterior impressió 3D d'aquest, per a transformar-se en una peça final.



# «DEVELOPMENT OF COMPOSITE MATERIALS THROUGH THE MODIFICATION OF POLYPROPYLENE MATRICES BY THE ADDITION OF CARBON NANOPARTICLES AND CARBON NANOTUBES FOR ITS UTILIZATION IN THE TEXTILE SECTOR»

## Abstract

Nanotubes (CNTs) and Carbon Nanofibers (CNFs) are a new generation of materials that present superior properties to conventionally used materials. CNTs are materials made of carbon, where the basic unit is a rolled graphite plane that forms a cylinder, forming tubes whose diameter is of the order of a few nanometres. For their part, CNFs are considered as intermediate materials between conventional carbon fibres and CNTs, developed in order to produce nano-sized carbon fibres that are alternatives to nanotubes, cheaper and with the possibility of being produced in large volumes. . All this has led to these materials arousing great interest due to their multiple possible applications, causing work to be done to optimize and transfer their production process to an industrial level and become more attractive every day.

The convenience of using these products lies in their excellent mechanical properties, high thermal and electrical conductivity, as well as good stability at high temperatures. All this makes this type of material very interesting to be used as reinforcement in thermoplastic matrices. However, the composite materials that have been obtained to date have much lower properties than those initially expected, due to the nature of the materials and the high incompatibility between the polymeric matrix and the nano-reinforcement. This causes the agglomeration of the particles and the formation of a polymer-nanoparticle interface with poor mechanical properties, where the transfer of tension between the matrix and the reinforcement is not effective.

In search of alternatives to this problem, this work tries to evaluate how different properties evolve, such as mechanical, thermal, rheological and / or electrical, in the materials developed after the incorporation of different amounts of both CNFs and CNTs to a matrix. Polypropylene, through a melt mixing process or compounding.

In a last study, it has been analysed how the electrical or antistatic properties of these materials evolve when subjected to subsequent processing with thermal inputs ( $T^a$ ) such as the extrusion of monofilament and the subsequent 3D printing of it, to become a final piece .



# Índice de contenidos

---

<b>I. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>19</b>
<b>1. Materiales compuestos .....</b>	<b>21</b>
1.1. Nanocompuestos poliméricos.....	23
1.2. Procesado de nanocompuestos poliméricos.....	26
1.3. Propiedades de los nanocompuestos .....	28
<b>2. Materiales poliméricos con capacidad conductora .....</b>	<b>30</b>
2.1. Intrínsecos .....	30
2.2. Extrínsecos .....	32
<b>3. Teoría de percolación.....</b>	<b>35</b>
3.1. Parámetros que condicionan la conductividad eléctrica del material compuesto ...	36
3.2. Efecto del recocido. Percolación dinámica .....	43
<b>4. Líneas de investigación relacionadas.....</b>	<b>46</b>
4.1. Caracterización mecánica .....	46
4.2. Caracterización eléctrica .....	47
4.3. Caracterización térmica y comportamiento a la llama.....	47
4.4. Caracterización de la dispersión y estructura.....	48
4.5. Utilización de compatibilizantes y funcionalización. ....	49
<b>5. Campos de aplicación .....</b>	<b>51</b>
5.1. Automoción y aeronáutica .....	51
5.2. Aplicaciones eléctricas .....	52
5.3. Material deportivo .....	52
5.4. Sensores.....	52
5.5. Textiles.....	53
5.6. Implantes .....	53
5.7. Blindajes .....	53
5.8. Filtros .....	54
5.9. Apantallamiento electromagnético .....	54

<b>II. OBJETIVOS.....</b>	<b>69</b>
1. Objetivos del trabajo experimental .....	70
2. Planificación para alcanzar los objetivos planteados .....	71
<b>III. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>77</b>
1. Materiales .....	79
1.1. Polipropileno .....	79
1.2. Nanofibras de Carbono.....	82
1.3. Nanotubos de Carbono.....	88
2. Equipos.....	93
2.1. Sistema de compounding .....	93
2.2. Equipo de inyección.....	101
2.3. Sistema de extrusión de monofilamentos.....	104
2.4. Sistema de impresión 3D por deposición en fundido .....	105
3. Procedimientos y métodos .....	107
3.1. Desarrollo de nanocompuestos en base Polipropileno .....	107
3.2. Desarrollo de probetas inyectadas .....	110
3.3. Desarrollo de monofilamentos técnicos funcionalizados.....	112
3.4. Impresión 3D de piezas en base Polipropileno funcionalizado .....	114
4. Técnicas experimentales .....	116
4.1. Calorimetría Diferencial de Barrido .....	116
4.2. Análisis termogravimétrico.....	118
4.3. Ensayos de Tracción .....	120
4.4. Ensayos de Dureza .....	122
4.5. Temperatura de Reblandecimiento Vicat .....	123
4.6. Reología Capilar .....	124
4.7. Microscopía electrónica de transmisión .....	132
4.8. Caracterización de propiedades eléctricas.....	137
4.9. Tratamiento térmico de Recocido.....	140
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>144</b>

<b>1. Estudio de las propiedades térmicas de los distintos materiales compuestos desarrollados, PP-CNTs y PP-CNFs.....</b>	<b>145</b>
1.1. Análisis de las propiedades térmicas de las mezclas de Polipropileno con CNFs	145
1.2. Análisis de las propiedades térmicas de las mezclas de Polipropileno con CNTs	155
1.3. Análisis de la estabilización térmica a temperaturas elevadas de las mezclas de Polipropileno con CNFs y CNTs .....	163
<b>2. Análisis de las propiedades mecánicas de los distintos materiales compuestos desarrollados, PP-CNTs y PP-CNFs.....</b>	<b>166</b>
2.1. Estudio de la resistencia mecánica de las mezclas de Polipropileno con CNTs y CNFs.....	166
2.2. Análisis de las propiedades de dureza de las mezclas de Polipropileno con CNTs y CNFs.....	172
2.3. Estudio de la Temperatura de Reblandecimiento Vicat en las mezclas de Polipropileno con CNTs y CNFs.....	174
<b>3. Análisis de las propiedades reológicas de los distintos materiales compuestos desarrollados, PP-CNTs y PP-CNFs.....</b>	<b>177</b>
3.1. Análisis del modelo Cross-WLF.....	180
<b>4. Análisis de las propiedades microscópicas de los distintos materiales compuestos desarrollados, PP-CNTs y PP-CNFs.....</b>	<b>186</b>
4.1. Análisis de las propiedades microscópicas de las mezclas de Polipropileno con CNTs	186
4.2. Análisis de las propiedades microscópicas de las mezclas de Polipropileno con CNFs	188
<b>5. Análisis de las propiedades eléctricas de los distintos materiales compuestos desarrollados, PP-CNTs y PP-CNFs.....</b>	<b>190</b>
5.1. Resultados sin tratamiento de recocido .....	190
5.2. Resultados con tratamiento de recocido .....	194
5.3. Resultados tras la impresión 3D de muestras.....	200
<b>V. CONCLUSIONES .....</b>	<b>203</b>
<b>VI. LINEAS DE TRABAJO FUTURAS.....</b>	<b>209</b>
<b>VII. REFERENCIAS.....</b>	<b>212</b>

<b>VIII. APÉNDICES .....</b>	<b>219</b>
<b>1. Listado de Figuras .....</b>	<b>221</b>
<b>2. Listado de Tablas.....</b>	<b>226</b>

# **I. INTRODUCCIÓN**



# 1. Materiales compuestos

Los materiales compuestos en el área de Ingeniería de Materiales se suelen definir como “un sistema de materiales constituido por una mezcla o combinación de dos o más macro constituyentes que difieren en forma y composición química y que son insolubles entre sí”. En concreto, un material compuesto polimérico es un material de múltiples fases en el que los rellenos de refuerzo se integran con una matriz polimérica, lo que da como resultado propiedades mecánicas sinérgicas que no se pueden lograr con ninguno de los componentes por sí solo. Por otro lado, también existen los materiales compuestos reforzados con estructuras textiles que se pueden definir como la combinación de un material polimérico, metálico o cerámico (que actúan de matriz) con una estructura textil, bien sea en forma de fibra, hilo, trenzado o tejido. Las propiedades finales del material compuesto dependerán en gran medida del tipo de fibra y de la estructura textil utilizada como elementos de refuerzo ([1] Lubin, 2013).

Los materiales compuestos poliméricos son materiales de altas prestaciones y versátiles formados a partir de una combinación de diferentes fases de materiales, siendo al menos uno de ellos un polímero, normalmente la matriz. La combinación de los distintos componentes puede dar como resultado nuevas propiedades físico-mecánicas o térmicas que no pueden lograrse con un único material ([2] Wang et al., 2011).

La matriz y el refuerzo son las dos fases principales y esenciales en el desarrollo de los compuestos poliméricos. Mayoritariamente, estas dos fases están compuestas de polímeros orgánicos como matriz y de fibra como refuerzo. En general, la resistencia y la rigidez de los materiales reforzados con fibra es mucho más alta que la del material que actúa de matriz y, por tanto, hacen que la fibra sea el principal componente de carga en los compuestos poliméricos. Por otro lado, la matriz sirve como un distribuidor de carga al transferir uniformemente la fuerza aplicada a la fibra. Por todo ello, la matriz necesita mantener firmemente a la fibra, de modo que pueda transferir la carga de forma eficiente, a la vez que se incrementan las propiedades mecánicas de los compuestos poliméricos. Las prestaciones finales de los compuestos poliméricos generalmente están determinadas por:

- Las propiedades de la fibra,
- Las propiedades de la matriz polimérica,
- La relación entre la fibra y la matriz polimérica en el compuesto (fracción de volumen de fibra), y
- La geometría y orientación de la fibra en el compuesto.

Las prestaciones de los compuestos poliméricos se vinculan a sus propiedades mecánicas, siendo éstas las más importantes de todas sus propiedades fisicoquímicas. Para determinar las propiedades mecánicas de los compuestos poliméricos existen

distintos ensayos y pruebas que pueden estar o no estandarizados. Uno de los criterios más importantes para determinar las prestaciones de los materiales compuestos poliméricos son las propiedades mecánicas obtenidos en los ensayos de tracción.

Durante las últimas décadas, los materiales nanocompuestos han sido ampliamente divulgados en la literatura científica para proporcionar mejoras sustanciales en determinadas propiedades, incluso con bajo contenido (%) de nanopartículas. En nanotecnología, los nanocompuestos poliméricos se definen como sólidos formados por una mezcla de dos o más materiales separados por fases, donde la fase dispersa está en la nano-escala y la fase polimérica es mayor. Los materiales pueden denominarse nano-escalados cuando su tamaño en una de sus tres dimensiones externas varía entre 1 nm y 100 nm, aproximadamente. Los nanocompuestos pueden procesarse mediante las técnicas convencionales de procesamiento en húmedo o en seco, pero ajustando las condiciones de procesamiento en comparación con sus contrapartes sin aditivar ([3] Balazs *et al.*, 2006).

Existen distintos tipos de nanopartículas reportadas en diferentes artículos científicos, que informan de la utilización de éstas en la formulación de nanocompuestos. Estas, dependiendo del número de dimensiones que presentan en la nano-escala, generalmente se dividen en fibras (una dimensión), platelets (dos dimensiones) o partículas (tridimensionales), y generalmente son diferentes a las micropartículas comúnmente utilizadas en los composites por su mayor área superficial.

Entre los nanocompuestos de matriz polimérica, desde que están disponibles de forma industrial y a bajo coste, las nanoarcillas se encuentran entre las partículas más estudiadas científicamente, pero también son objeto de diferentes ensayos comerciales desde el primer trabajo categorizado como nanocompuestos que realizó Toyota en 1989, donde usó materiales híbridos de Poliamida 6 con arcilla en el equipamiento de vehículos ([4] Joshi *et al.*, 2004; [5] Dharaiya and Jana, 2005).

Nano-óxidos como TiO<sub>2</sub>, ZnO o SiO<sub>2</sub> también se encuentran ampliamente estudiados en la literatura científica para aplicaciones comerciales que proporcionan, por ejemplo, propiedades de autolimpieza, protección UV o comportamiento reológico a medida, respectivamente. Los Nanotubos de Carbono, y más recientemente el Grafeno, están creciendo en importancia e impacto, como consecuencia de sus excelentes propiedades intrínsecas y estructuras únicas. Esta circunstancia está haciendo que se abran nuevas perspectivas de mercado, a medida que sus procesos de obtención se vuelven más eficientes, lo que lleva a una mayor disponibilidad y unos costes más reducidos ([6] Pötschke *et al.*, 2019).

Las prestaciones finales del nanocompuesto dependen de las distintas características que posea la nanopartícula incorporada, como puede ser el tamaño, el área superficial específica, la fracción en volumen utilizada, la compatibilidad con la matriz y su

dispersión. De hecho, aunque ha pasado mucho tiempo desde que se empezaron a estudiar los nanocompuestos, la dispersión de las nanopartículas sigue siendo el desafío clave para alcanzar el mayor potencial de mejora sobre las propiedades finales a obtener como por ejemplo retardancia a la llama, propiedades mecánicas, de barrera, térmicas, etc.... utilizando niveles de carga más bajos que los utilizados en micro compuestos. No solo las nanopartículas explican las prestaciones finales obtenidas, el impacto de la interfaz entre matriz y partícula también juega un papel muy importante. De hecho, la elevadísima área superficial de éstas conduce a un cambio en el estado macromolecular alrededor de las nanopartículas (por ejemplo, gradiente de composición, cristalinidad, cambios de movilidad, etc.) que modifica el comportamiento general del material.

La dispersión de las nanopartículas puede caracterizarse en los diferentes estados: nano, micro y macroscópico. Por ejemplo, los compuestos basados en nanoarcilla pueden mostrar tres tipos diferentes de morfología: compuestos inmiscibles, intercalados o exfoliados (miscibles). La afinidad entre la matriz y el relleno aumenta la tacticidad de las arcillas intercaladas a exfoliadas.

En las últimas décadas se han utilizado diversas estrategias para tratar de mejorar la calidad en la dispersión de las nanopartículas, incluidos enfoques físicos o químicos. La modificación superficial para mejorar la compatibilidad entre matriz y relleno también se viene utilizando, como por ejemplo a través del injerto de organosilanos. Otras veces, se están prefiriendo polimerizaciones in situ para alcanzar un buen nivel de dispersión, cuando los nanocompuestos procesados están en medios muy viscosos ([7] *Smith et al., 2003*).

En cuanto a métodos físicos, además del uso de métodos de mezcla mecánica (mezcla a alta velocidad, extrusora, etc.), existen investigaciones donde se aplican ultrasonidos como medio efectivo para la mejora de la dispersión de nanopartículas tanto en soluciones como en polímeros fundidos. La aplicación de campos electromagnéticos o elevada cizalla en una dirección son también otros métodos que se han reportado para ayudar a orientar las nanopartículas de modo que creen una estructura que pueda, por ejemplo, minimizar la permeación de gases a través de embalajes, reducir la inflamabilidad o incrementar las propiedades mecánicas en una dirección dada ([8] *Zhang et al., 2020*).

## 1.1. Nanocompuestos poliméricos

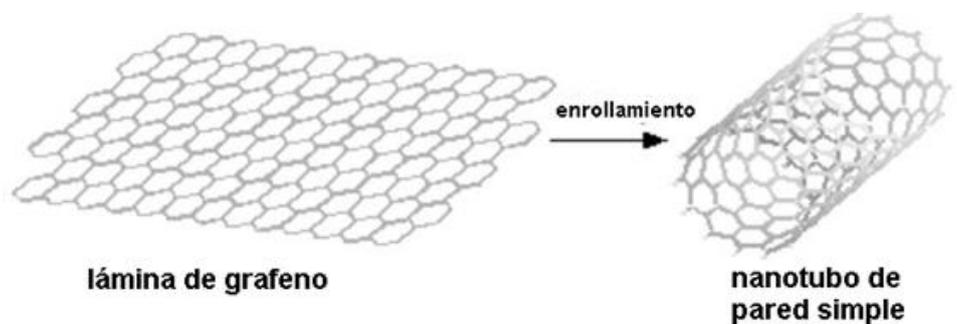
Los compuestos poliméricos con nanopartículas funcionalizadas son un grupo creciente de materiales cuyas propiedades pueden controlarse no solo a través del tipo y tamaño del nanomaterial sino también a través de su funcionalización. La funcionalización

superficial de las nanopartículas permite su unión química y mejora su compatibilidad frente a la matriz polimérica, además de limitar la formación de aglomerados.

Los materiales compuestos tradicionales presentan algunas limitaciones como, por ejemplo, baja ductilidad. En la actualidad, se están desarrollando nanocomposites que permiten superar las limitaciones de los materiales compuestos tradicionales. Los nanocompuestos son materiales compuestos en los que al menos una dimensión de las partículas dispersadas en la matriz polimérica tiene dimensiones del orden del nanómetro ( $10^{-9}$  m). Esas dimensiones tan pequeñas conducen a una elevada superficie interfacial.

Existen varios tipos de nanocompuestos, dependiendo de cuantas dimensiones posee en el rango nanométrico: nanopartículas, nanotubos, y nanoláminas. Los nanotubos de carbono son unos materiales formados por carbono, consistentes en planos de grafeno enrollados, de pared simple (SWNT) con diámetros de 1-2 nm o de pared múltiple (MWNT), siendo el diámetro interno de unos 5-10 nm y el externo de hasta 80 nm. La partícula catalítica que lo ha formado suele estar en uno de los extremos. De forma general, se obtienen estas estructuras utilizando Fe como catalizador y etileno o acetileno como fuentes de hidrocarburos ([9] Khan et al., 2016).

Las propiedades físicas únicas y excepcionales de los nanotubos de carbono han inspirado su uso como relleno dentro de una matriz polimérica para producir compuestos de polímeros de nanotubos de carbono con propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas mejoradas.



**Figura I.1.** Nanoestructuras fibrilares de carbono.



**Figura I.2.** Esquema de las distintas estructuras de nanotubos de carbono.

Las nanofibras por su parte, se consideran como materiales intermedios entre las fibras de carbono convencionales y los nanotubos, desarrolladas con objeto de producir unas fibras de carbono de tamaño nanométrico alternativas a los nanotubos, más económicas y con la posibilidad de ser producidas en grandes volúmenes, puesto que el interés que suscitan debido a sus múltiples posibles aplicaciones, ha provocado que se haya trabajado en optimizar y trasladar su proceso de producción a nivel industrial.

Tanto las nanofibras como los nanotubos de carbono se producen por depósito químico en fase de vapor (*CVD "Chemical vapor deposition"*). Es decir, a partir de una fuente de carbono en fase de vapor se forma una fase sólida de carbono debido al craqueo, descomposición y posterior re-condensación, o simplemente reacción, de dicha fase de vapor. Este proceso generalmente se lleva a cabo usando un hidrocarburo, hidrógeno y catalizadores metálicos. Dependiendo del tipo y proporciones de éstos y las temperaturas usadas, se obtienen distintos tipos de materiales de carbono.

El interés en estos productos radica en sus, a priori, excelentes propiedades mecánicas, alta conductividad térmica y eléctrica y su buena estabilidad a altas temperaturas, lo que hace de este tipo de fibras un material muy interesante para ser empleado como refuerzo de polímeros.

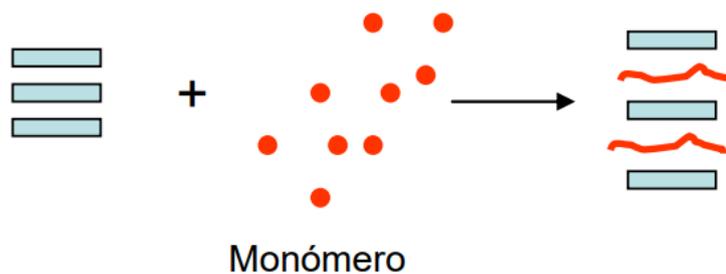
Sin embargo, los materiales compuestos que se ha conseguido obtener hasta la fecha presentan unas propiedades muy inferiores a las inicialmente esperadas, debido a la propia naturaleza de los materiales y la elevada incompatibilidad existente entre la matriz polimérica y el nano refuerzo. Esto provoca la aglomeración de la nanofibra y la formación de una interfase polímero-nanofibra de malas propiedades mecánicas, donde la transferencia de tensión entre la matriz y el refuerzo no es efectiva.

## 1.2. Procesado de nanocompuestos poliméricos

Se han desarrollado varias técnicas para la preparación de nanocompuestos poliméricos, las más importantes son las siguientes:

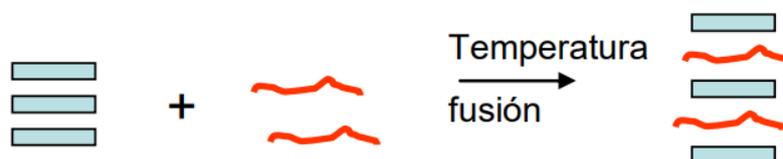
- Intercalación sobre polímero en solución.
- Intercalación en fundido.
- Polimerización in-situ.
- Proceso sol-gel.

La **polimerización in-situ** ([10] *Asensio Valentín et al., 2017*) fue el primer método en emplearse siendo actualmente el proceso más utilizado. La técnica consiste en incorporar una solución de monómero y posteriormente proceder a su polimerización (Figura I.3).



**Figura I.3.** Polimerización in-situ.

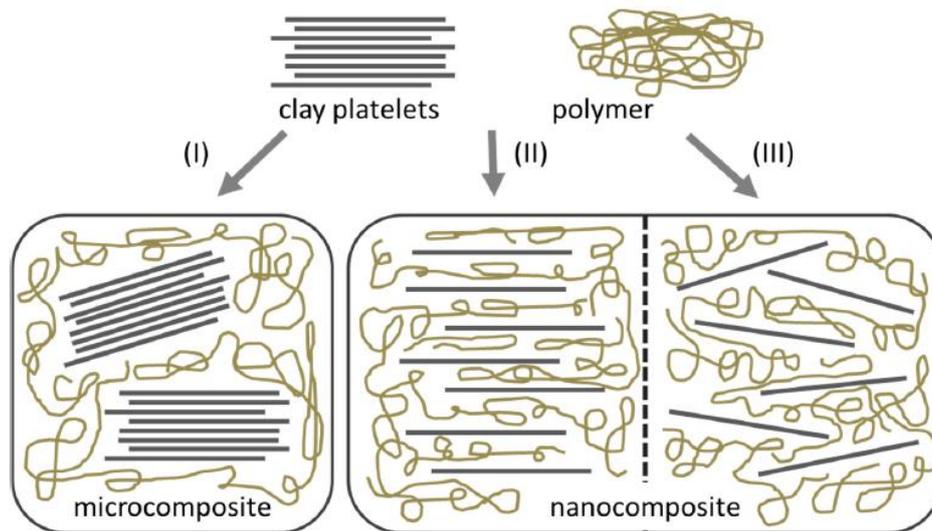
El **mezclado en fundido** o intercalación en fundido consiste en fundir el polímero y mezclarlo con el aditivo funcional (Figura I.4). Las ventajas de esta técnica son que no requiere disolventes y que los materiales se pueden procesar por técnicas sencillas como la inyección o la extrusión ([11] *El Achaby et al., 2012*).



**Figura I.4.** Intercalación en fundido.

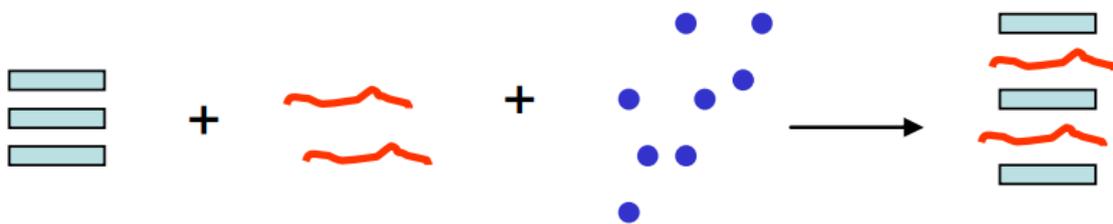
Los procesos de **intercalación solvente** se usan por ejemplo para la preparación de nanocompuestos poliméricos que contienen silicatos laminares (Figura I.5). En este método, se puede usar un solvente en el que el polímero o prepolímero es soluble y las láminas de silicato son hinchables. Los nanocompuestos preparados con este método

tienen estructuras que van desde intercaladas hasta exfoliadas, dependiendo del grado de penetración de las cadenas poliméricas en la estructura del silicato. Por tanto, esto se ha convertido en un método estándar para la preparación de nanocompuestos poliméricos de silicato laminar.



**Figura I.5.** Diferentes tipos de compuestos surgidos de la interacción de silicatos laminares y polímero. (I) Micro compuesto separado por fases, (II) nanocompuestos intercalados y (III) nanocompuestos exfoliados.

Cuando el polímero no puede intercalarse entre las láminas, se obtiene un compuesto separado por fases, que tiene el mismo nivel de propiedades que el de los microcompuestos tradicionales. Por otro lado, cuando la matriz polimérica sí entra entre las láminas, la estructura del nanocompuesto posee una cristalografía regular, independientemente de la relación silicato/polímero ([12] Qian et al., 2008).

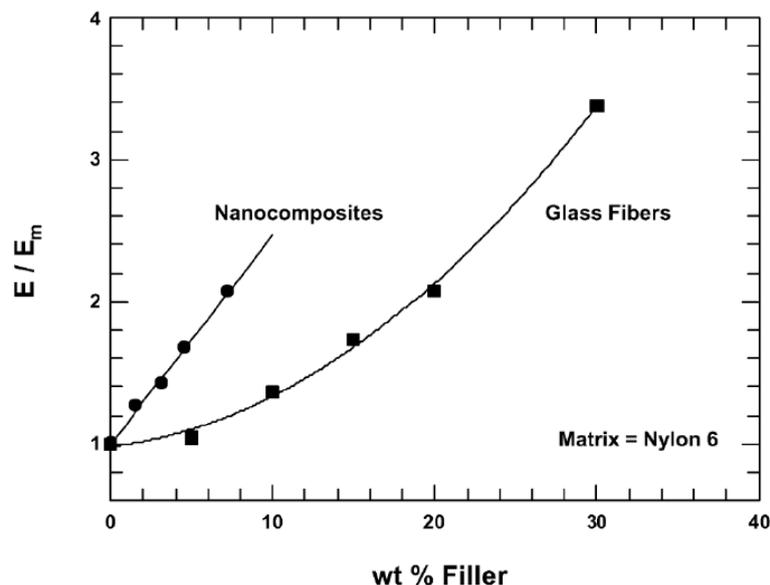


**Figura I.6.** Intercalación en solución.

### 1.3. Propiedades de los nanocompuestos

El desarrollo de nanocompuestos poliméricos es actualmente una de las áreas más activas en el campo de los nanomateriales disponibles. El procesado más sencillo es simplemente agregar nanopartículas a una matriz polimérica para mejorar sus propiedades. Esta estrategia es particularmente efectiva (para producir compuestos de altas prestaciones) cuando se logra una buena dispersión de la carga, ya que las propiedades de las cargas a nano escala son sustancialmente mejores que las de la matriz. Por todo ello, principalmente se utilizan materiales muy duros y rígidos, como por ejemplo óxidos, silicatos o nanotubos de carbono, para optimizar las principales desventajas de los polímeros estándar frente a otros materiales más competitivos como el metal o el vidrio.

Los nanocompuestos producen una mejora significativa de las **propiedades mecánicas** con la adición de una pequeña proporción de material de refuerzo. Sus buenas propiedades mecánicas y de estabilidad dimensional permiten su utilización en construcción. Además, su densidad es menor que la de los composites convencionales y por tanto son más respetuosos con el medio ambiente ([13] Crosby and Lee, 2007).



**Figura I.7.** Comparativa de propiedades mecánicas entre un Nanocompuesto, Fibra de vidrio y Poliamida 6 a diferentes porcentajes (%) de carga.

La incorporación de nanoláminas disminuye la permeabilidad de los materiales ya que se restringe la movilidad de las cadenas poliméricas. Además, la disposición en zigzag de las láminas de arcilla, suponen un camino tortuoso, lo que se refleja en un considerable incremento de las **propiedades barrera**. Esta disminución de la

permeabilidad permite la utilización de los nanocompuestos poliméricos en envase y embalaje ([13] Crosby and Lee, 2007).

Los nanocompuestos tienen mayor **estabilidad térmica** que los micro compuestos debido a que las cadenas poliméricas están confinadas entre las láminas. A su vez, permiten conseguir incrementos de hasta 100°C en la temperatura de distorsión térmica (HDT), ampliando así, las posibilidades de aplicación de los composites a mayores temperaturas de trabajo ([14] Chrissafis and Bikiaris, 2011).

En cuanto a **propiedades ópticas**, en la actualidad se pueden conseguir materiales reforzados transparentes ya que las partículas utilizadas son tan pequeñas que no pueden dispersar la luz ([15] Srivastava et al., 2008).

Los nanocompuestos poliméricos pueden mostrar **propiedades conductoras** para aplicaciones electrónicas y eléctricas. La conductividad eléctrica de los nanotubos de carbono en los polímeros aislantes también es un tema de gran interés. Las potenciales aplicaciones incluyen recubrimientos conductores transparentes, supercondensadores, actuadores electromecánicos y varias aplicaciones para electrodos ([16] Zhan et al., 2017).

## 2. Materiales poliméricos con capacidad conductora

Fundamentalmente los plásticos estándar (polímeros) tienen propiedades aislantes, aunque existe una serie de grados que llegan a poseer capacidad conductora. En concreto, hablamos de dos grandes familias: los polímeros intrínsecamente conductores y los polímeros extrínsecamente conductores.

Si los comparamos con los metales, éstos polímeros poseen una conductividad eléctrica muy inferior. En la Figura I.8 se destacan los diferentes rangos de conductividad donde se sitúan este tipo de materiales, clasificándose desde aislantes a conductores, pasando por antiestáticos, conductores estáticos o disipativos.

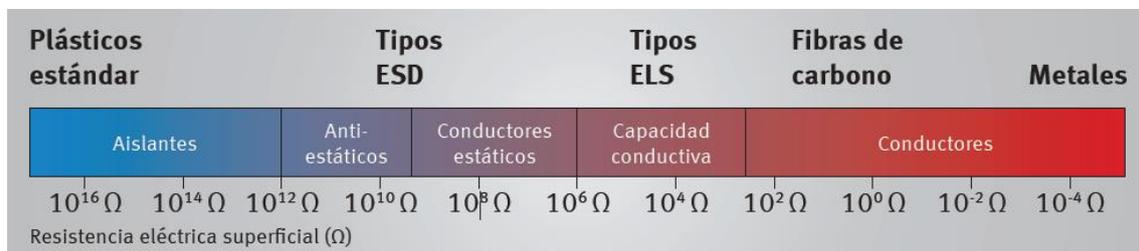
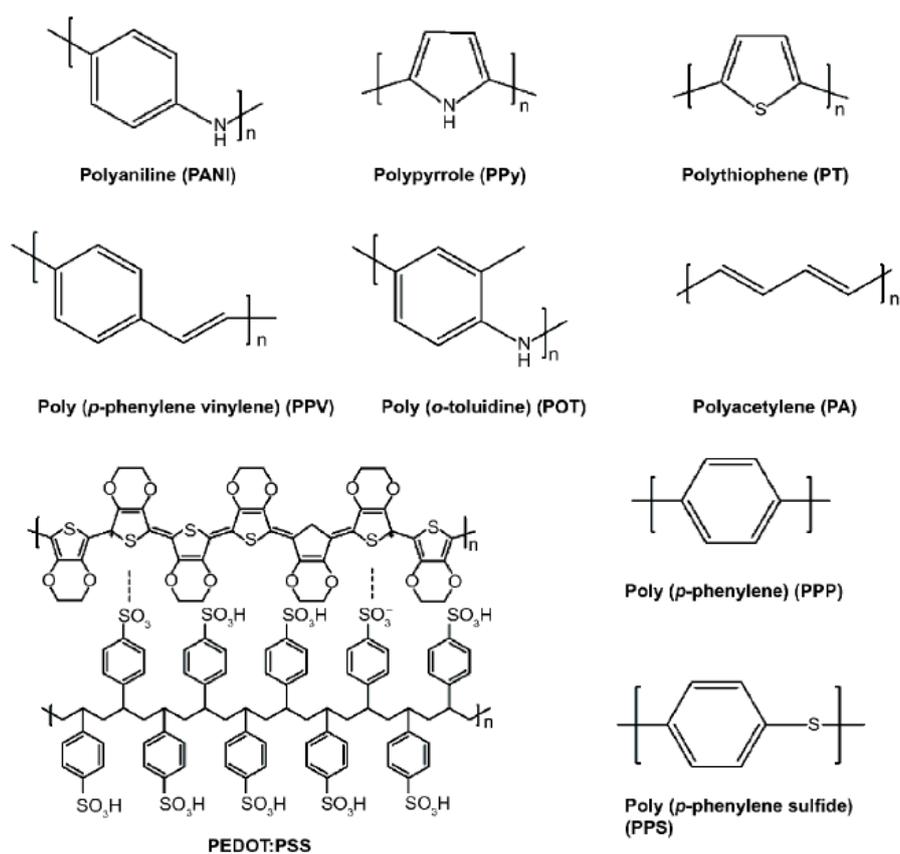


Figura I.8. Conductividad eléctrica para distintos materiales

### 2.1. Intrínsecos

En 1976, los científicos Hideki Shirakawa, Alan J. MacDiarmid y Alan J. Heeger descubrieron de forma precoz e innovadora los materiales poliméricos con capacidad de conducir la electricidad de forma intrínseca ([17] Zhang et al., 2018). Éstos estaban formados por un tipo de moléculas que se caracterizaban por su capacidad de conducir la electricidad, por ello, se puede hablar de propiedad intrínseca del polímero. Los materiales poliméricos conductores habituales tiene una cadena polimérica formada por dobles enlaces C=C alternados con enlaces simples C-C en toda su estructura polimérica.



**Figura I.9.** Distintas representaciones químicas de los polímeros intrínsecamente conductores más reconocidos

**Tabla I.1.** Valores habituales de conductividad en polímeros con capacidad intrínseca

Polímeros conductores intrínsecos	Conductividad (S cm <sup>-1</sup> )	Tipo de dopaje
Polyaniline (PANI)	30-200	n,p
Polypyrrole (PPy)	10-7500	p
Poly(3,4-ethylenedioxy-ythiophene) (PEDOT)	0.4-400	n,p
Polythiophene (PT)	10-1000	p
Polyacetylene (PA)	200-1000	n,p
Polyparaphenylene (PPP)	500	n,p
Polyparaphenylene sulfide (PPS)	3-300	p
Polyparavinyleno (PPv)	1-1000	p
Polyisothionaphthene (PITN)	1-50	p

## 2.2. Extrínsecos

Los materiales poliméricos que poseen cierta capacidad de conducir extrínsecamente la electricidad están constituidos fundamentalmente por un polímero y un aditivo o carga con propiedades conductoras. Esta carga debe de ir incorporada en un porcentaje (concentración) superior a su umbral de percolación para que el material posea capacidad conductora. En el caso de que el nivel de percolación se de a un porcentaje muy elevado de aditivo, las características finales del material pueden diferir de forma muy importante frente al polimérico matriz utilizado en la mezcla.

Para obtener capacidad de conductividad extrínseca en los polímeros se pueden incorporar diferentes cargas conductoras como “*Carbon Black*”, Grafito, Nanotubos, Nanofibras e incluso Grafeno.

### 2.2.1. Carbon Black

El “Carbon Black” o negro de humo es un polvo de carbón elemental en forma de partículas coloidales casi esféricas y agregados de partículas coalescentes de tamaño coloidal, obtenido por combustión parcial o descomposición térmica de hidrocarburos.

Se distingue de otros carbones comerciales, como el carbón vegetal, por su naturaleza de partículas finas y forma, estructura y grado de fusión de partículas observadas con microscopio electrónico. La unidad fundamental de una partícula de negro de humo es el agregado. Aunque el negro de humo a menudo se equipara con el hollín, difiere notablemente de los subproductos de combustión no deseados e incontrolados que se encuentran en las chimeneas y en el aire ambiente.

### 2.2.2. Grafito

El grafito es un mineral industrial versátil con propiedades únicas, desde su aparición en el siglo XVI con el descubrimiento de grafito en trozos de alta calidad en Borrowdale (Inglaterra) ha facilitado la innovación tecnológica. El grafito de Borrowdale se utilizaba en lápices, hoy en día, el grafito natural es un componente en revestimientos refractarios de altas prestaciones para la fabricación de acero, ánodos de alta capacidad de carga para baterías de litio y una fuente de grafeno para inspirar una nueva generación de materiales inteligentes.

El grafito, como el diamante, es una forma cristalina de carbono. El grafito y el diamante son alótropos naturales del carbono (es decir, diferentes formas moleculares del mismo elemento) que surgen de la forma en que los átomos de carbono se unen y organizan para formar estructuras regulares. En el diamante, cada átomo de carbono está unido a otros cuatro átomos de carbono mediante fuertes enlaces covalentes en una estructura isométrica regular que da lugar al mineral más duro conocido.

En el grafito, los átomos de carbono están unidos a solo otros tres átomos de carbono para formar capas fuertes de dos dimensiones, que son extremadamente estables, pero donde cada capa está débilmente ligada a capas adyacentes por las fuerzas de van der Waals. La estructura de capas hexagonales resultante forma uno de los minerales más suaves. La presencia de un electrón de valencia no apareado hace que el grafito sea un excelente conductor eléctrico.

- El grafito tiene un alto punto de fusión, similar al del diamante. Para fundir el grafito, no es suficiente soltar una lámina de otra, se tiene que romper el enlace covalente en toda la estructura. El grafito tiene un tacto suave y resbaladizo y se usa en lápices y como lubricante seco en cerraduras.
- El grafito tiene una densidad más baja que el diamante. Esto se debe a la cantidad relativamente grande de espacio que se "desperdicia" entre las láminas.
- El Grafito es insoluble en agua y solventes orgánicos, por la misma razón que el diamante es insoluble. Las atracciones entre las moléculas del solvente y los átomos de carbono nunca serán lo suficientemente fuertes como para superar los fuertes enlaces covalentes del grafito.
- El grafito conduce la electricidad. Los electrones deslocalizados pueden moverse libremente por las láminas. Si una pieza de grafito se conecta a un circuito, los electrones pueden caerse de un extremo de la lámina y reemplazarse por otros nuevos en el otro extremo.

### 2.2.3. Grafeno

El grafeno es una única capa (monocapa) de átomos de carbono, fuertemente unida en una red hexagonal en forma de panal de abeja. Es un alótropo del carbono formando un plano de átomos *sp<sup>2</sup>-bonded* con una longitud de enlace molecular de 0,142 nanómetros. Las capas de grafeno, apiladas una encima de la otra, forman grafito, con un espaciado interplanar de 0,335 nanómetros. Las capas separadas de grafeno en el grafito se mantienen unidas por las fuerzas de van der Waals, que pueden superarse durante la exfoliación.

El grafeno posee características sorprendentes: su alta movilidad de electrones es 100 veces más rápida que la del silicio; conduce el calor 2 veces mejor que el diamante; su conductividad eléctrica es 13 veces mejor que la del cobre; absorbe solo el 2,3% de la luz reflectante; es impermeable, de modo que incluso el átomo más pequeño (Helio) no puede atravesar una lámina de grafeno monocapa sin defectos; y su alta superficie de 2.630 m<sup>2</sup>/gr significa que con menos de 3 gr podrías cubrir todo un campo de fútbol.



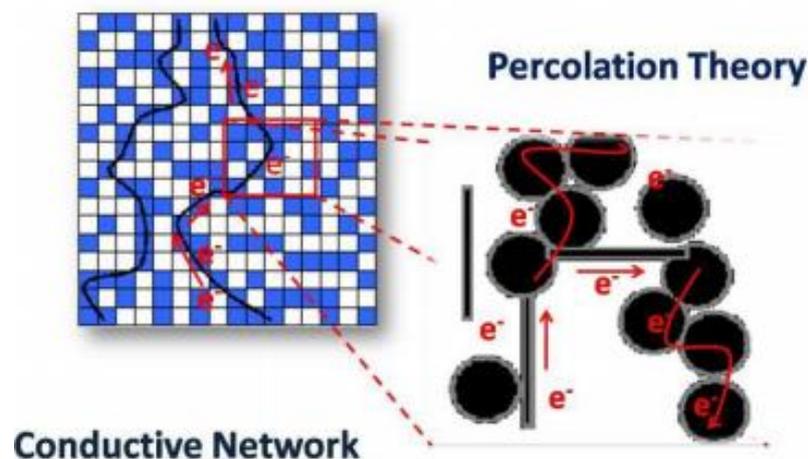
Figura I.10. Principales propiedades del Grafeno

### 3. Teoría de percolación

Una teoría importante para comprender la conductividad dentro de los materiales compuestos, especialmente cuando la matriz del polímero y los rellenos tienen características muy diferentes, es el concepto de percolación.

Los procedimientos de percolación fueron desarrollados por Flory en 1941 y Stockmayer en 1943, y describían cómo reaccionan las pequeñas moléculas ramificadas formando macromoléculas más grandes. En la literatura matemática, la percolación fue introducida por Hammersley y Broadbent en 1957. El concepto de percolación originalmente se refería a la propagación de partículas de fluido hipotéticas a través de un medio aleatorio.

Desde el punto de vista de la conducción eléctrica en una matriz polimérica, los electrones pueden fluir libremente a través de las partículas conductoras de relleno. Si estas partículas de relleno entran en contacto entre sí, se forma un camino continuo a través de la matriz de polímero, que es un material aislante, para que viajen los electrones. Este camino se llama red conductora, y el material con la red conductora se convierte en un material conductor, como se muestra en la Figura I.11.

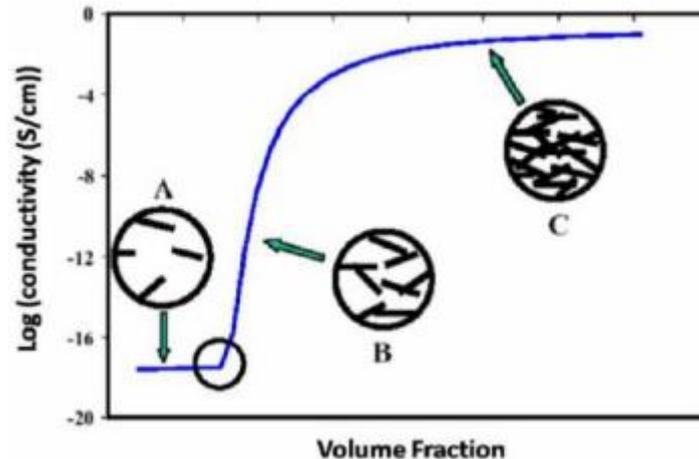


**Figura I.11.** Esquema de la red de percolación

Para el incremento de carga conductora, hay tres estados principales que definen la relación con la conductividad de los compuestos poliméricos reforzados como se muestra en la Figura I.12.

A cargas bajas de concentración se colocan en el estado A, donde el valor de conductividad eléctrica es igual a cero, ya que no existe un camino para el transporte de

electrones y la conductividad del compuesto es más cercana a la de la matriz polimérica pura.



**Figura I.12.** Curva S de percolación

A una cierta carga crítica, conocida como umbral de percolación, se ha introducido suficiente relleno para que comience a formar una ruta de red conductora continua a través del material compuesto. Siguiendo el umbral de percolación hay un estado que produce un aumento significativo en la conductividad con muy poco aumento en la cantidad de relleno, como puede ser el estado B.

Después de este estado de incremento radical, la conductividad ralentiza su crecimiento y se acerca al del material de relleno a medida que aumenta, y ocurre porque la ruta de red conductora a través de la muestra está completa. Esto se representa en el estado C de la Figura I.12. Finalmente, se alcanza el máximo nivel de percolación, momento en el que la adición de más relleno no incrementa la movilidad de los electrones.

### 3.1. Parámetros que condicionan la conductividad eléctrica del material compuesto

Tanto el umbral de percolación eléctrica, como la propia conductividad eléctrica del material están muy influenciadas por diversos factores, entre los que destacan los siguientes:

- Matriz: La naturaleza de polímero (HDPE, PP, PC, PA, etc.), y el grado de este que puede afectar a la viscosidad, peso molecular, cristalinidad.
- Condiciones de procesado: velocidad, temperatura y presión aplicada al material durante el procesado.

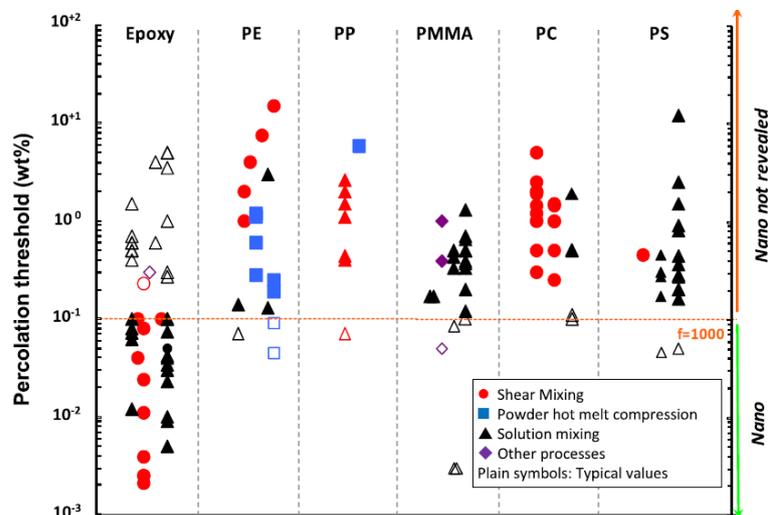
- Otros variables: Aglomeración, orientación y factor de forma de las partículas conductoras.

Tanto la aglomeración de las partículas, como la orientación de las partículas conductoras dependen del procesado del composite.

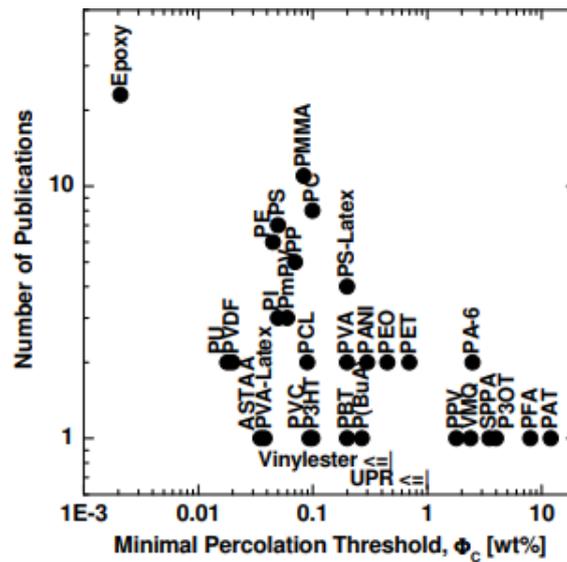
### 3.1.1. Matriz polimérica

Existen varios estudios referentes a nanotubos de carbono como carga conductora de un composite en diferentes matrices poliméricas. En la Figura I.13 se muestran algunos ejemplos de umbrales de percolación para varias matrices de polímeros termoplásticos más utilizados y la resina epoxi. Además, se puede apreciar claramente la influencia del proceso de fabricación del compuesto en la determinación del umbral de percolación.

Por su parte, en la Figura I.14 se puede observar el número total de publicaciones en función del umbral mínimo de percolación encontrado en diferentes matrices con CNTs. Como se puede observar a partir de estas gráficas, en matrices polimérica de Epoxi con CNTs se obtienen unos valores más bajos de umbral de percolación que con matrices termoplásticas.



**Figura I.13.** Valores del umbral de percolación para diferentes matrices con CNTs ([18] Combessis et al., 2013)



**Figura I.14.** Número total de publicaciones en función del umbral mínimo de percolación encontrado en diferentes matrices con CNTs ([19] Bauhofer and Kovacs, 2009)

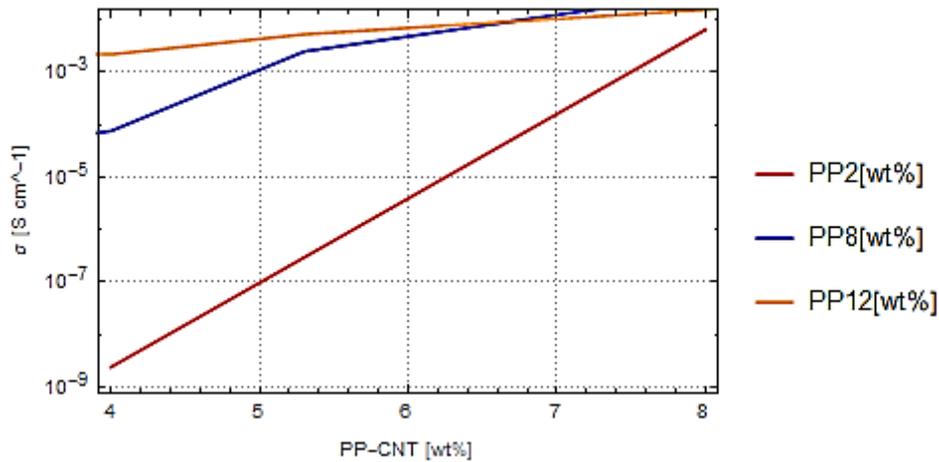
### 3.1.1.1. Efectos de la viscosidad de la matriz en la conductividad eléctrica

Se ha reportado diversos estudios donde se utilizan diversas viscosidades de polipropileno y se analizan las prestaciones mecánicas y eléctricas de las combinaciones resultantes ([20] Matej Micusik and Emmanuel Logakis, 2009).

**Tabla I.2.** Conductividades eléctricas CNT/PP diferentes índices de fluidez ([20] Matej Micusik and Emmanuel Logakis, 2009)

Serie	Módulo de Young [MPa]	Índice de fluidez	CNT [wt%]	$\sigma$ [ $S \cdot cm^{-1}$ ]
PP <sub>12</sub>	1070±41	11.8	4	2.4 E <sup>-9</sup>
			8	6.5 E <sup>-3</sup>
PP <sub>8</sub>	972±1	8	4	7.6 E <sup>-5</sup>
			8	3.2 E <sup>-2</sup>
PP <sub>2</sub>	939±20	2	4	2.2 E <sup>-3</sup>
			10.7	2.4 E <sup>-2</sup>

Como se puede observar en la Figura I.15 el índice de fluidez propio del polímero que forma la matriz del compuesto afecta a la conductividad eléctrica del material resultante. Se observa una relación que indica que, a mayores índices de fluidez, se obtiene una mayor conductividad eléctrica como consecuencia de una mejor dispersión de la partícula en la matriz polimérica.



**Figura I.15.** Conductividades eléctricas CNT/PP diferentes índices fluidez ([20] Matej Micusik and Emmanuel Logakis, 2009)

### 3.1.2. Dispersión de las cargas conductoras

La expresión "dispersión" describe el proceso de separación y mezcla de las unidades dispersables más pequeñas del aglomerado en la matriz. Cuando todas las nanopartículas conductoras disponibles están ordenadas uniformemente en la matriz, se puede conseguir una buena distribución que influirá de forma positiva en las prestaciones eléctricas del material.

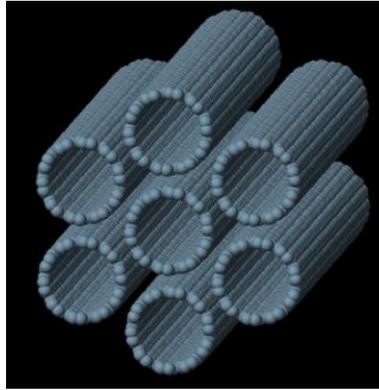
Durante la fusión, la fuerza de cizalla generada en la unidad de mezcla provoca la dispersión y distribución de las nanopartículas en la matriz de polímero. Sin embargo, no se puede lograr una buena dispersión y distribución en todos los casos, y algunos informes científicos han informado de que es difícil dispersar completamente los aglomerados de nanopartículas en la matriz del polímero fundido.

#### 3.1.2.1. Dispersión de los CNTs

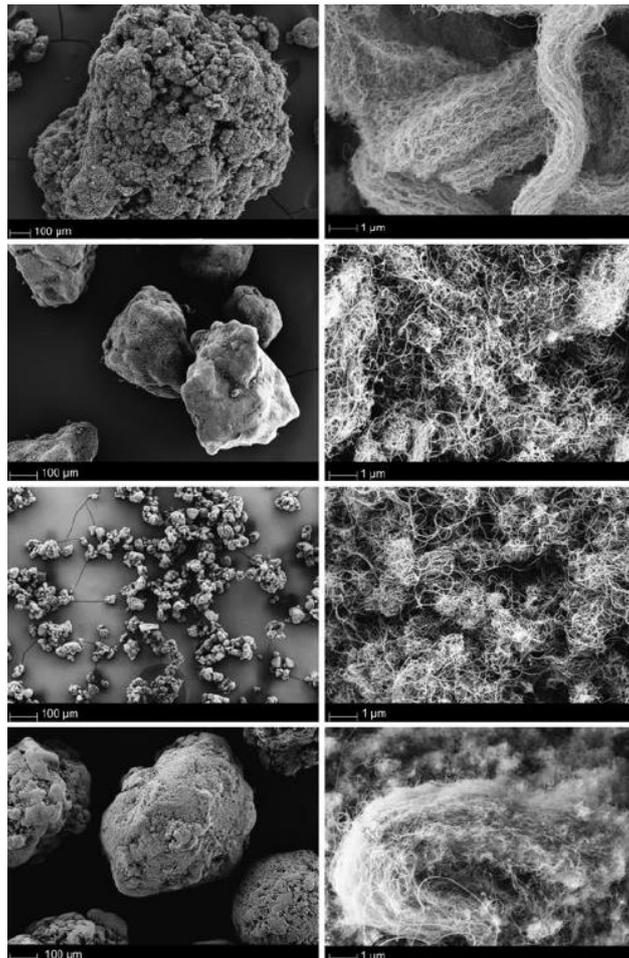
Existen dos escalas de longitud de partícula en la matriz polimérica que implican un diferente grado de dispersión. Por un lado, la escala de tamaño similar al diámetro de los nanotubos (nanométrica) y por otro lado una escala similar a la propia longitud de los nanotubos (micrométrica).

La dispersión de los CNTs es caracterizada en dos escalas de longitud: Una escala en el orden del diámetro de los nanotubos, es decir, una escala nanométrica, y una escala

del orden de magnitud de la longitud de los CNTs, es decir, una escala en el orden de las micras ([21] B.P.). En la primera escala más pequeña, los nanotubos poseen una tendencia a auto ensamblarse formando agrupaciones en forma hexagonal, con su eje largo paralelo el uno al otro, como se puede observar en la Figura I.16.



**Figura I.16.** Nanotubos de carbono dispuestos en forma de agrupación



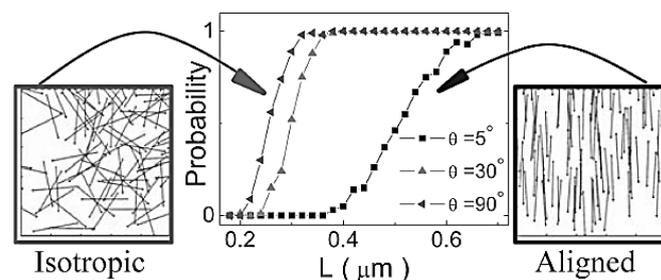
**Figura I.17.** Imágenes de SEM de nanotubos de carbono (MWCNT) formando agrupaciones

Con respecto a la escala micrométrica, los nanotubos se aglomeran formando una especie de esferas con muchos nanotubos entrelazados entre si formando una especie de madeja de lana Figura I.17.

Una mejor dispersión de los nanotubos se obtiene con umbrales de percolación relativamente bajos, sin embargo, incluso con estos umbrales bajos, para sistemas donde la distribución a nivel micrométrico de los nanotubos de carbono no es uniforme, la dispersión puede ser también baja, pues el umbral de percolación también depende del alineamiento de los nanotubos en la matriz.

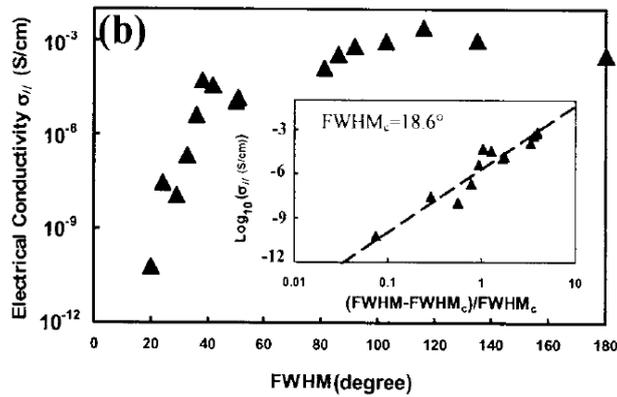
### 3.1.3. Alineamiento de las nanopartículas

Dentro de la matriz de polímero, las nanopartículas pueden tener diferentes orientaciones según diferentes factores relacionados con las variables del proceso de fabricación. Si la nanopartícula se alinea es importante para la conductividad final del compuesto. Cambiando el ángulo de orientación de las nanopartículas, se cambia la distancia entre las nanopartículas y así la conductividad final. En otras palabras, la mayor orientación de las nanopartículas hace que haya menos puntos de contacto entre ellas, reduciendo su conductividad eléctrica y aumentando el punto de electroósmosis. Las simulaciones mediante el método Monte Carlo ([22] Zeng et al., 2011; [23] ; [24] Du et al., 2005) muestran la importancia del desprendimiento de partículas.



**Figura I.18.** Relación de la probabilidad de percolación eléctrica en función del alineamiento de las partículas

En la Figura I.18, se puede observar la probabilidad de percolación eléctrica en función del ángulo de alineamiento de las nanopartículas. También es posible determinar el ángulo de alineamiento crítico a través de aplicación de la teoría de la percolación (Figura I.19).

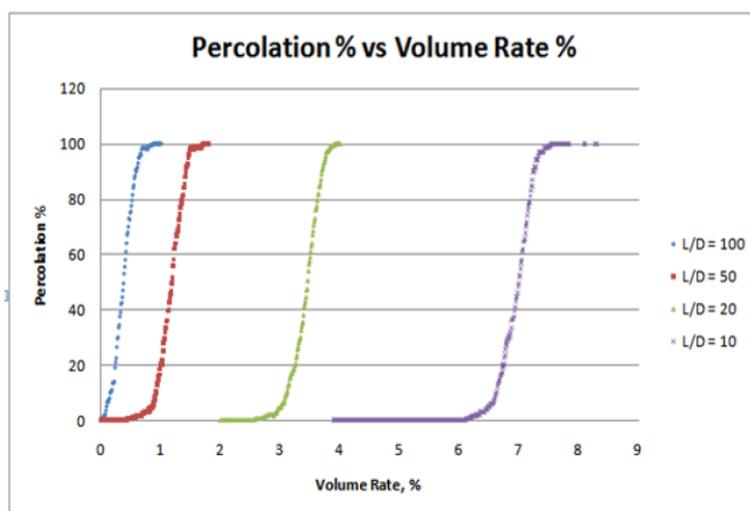


**Figura I.19.** Conductividad eléctrica PMMA con una carga de 2% de SWNT en función del alineamiento de las partículas

### 3.1.4. Efecto túnel y razón de aspecto

El efecto túnel se produce cuando los electrones son capaces de moverse a través de una superficie delgada aislante para pasar de una superficie conductora a otra. Este efecto únicamente se produce a escala nanométrica y puede influir en los niveles de percolación eléctrica en el material compuesto ([25] Zare and Rhee, 2017).

Por otro lado, la razón de aspecto también puede modificar los resultados de percolación eléctrica. La relación de aspecto es la proporción que hay entre la longitud y el diámetro de una partícula.



**Figura I.20.** Percolación eléctrica en función de razón de aspecto en nanotubos de carbono

En la Figura I.20 se observa cómo cambia el porcentaje crítico de percolación en función de diferentes razones de aspecto ([26] Kuo-Chi Lin1). Nanotubos de carbono con valores relación de aspecto mayores permiten alcanzar una mayor conductividad eléctrica con porcentajes de carga menores. Cabe destacar que es complicado conseguir una distribución de la razón de aspecto uniforme.

### 3.2. Efecto del recocido. Percolación dinámica

El recocido es un tratamiento térmico para los plásticos, que puede reducir el estrés interno generado durante el procesamiento de materiales, mejorando así la cristalinidad. Propiedades mecánicas mejoradas y resistencia química. También aumenta la estabilidad dimensional del material. Durante el recocido, la temperatura se eleva a una temperatura superior a la temperatura de transición en vidrio del material durante un tiempo determinado, y el material se enfría lentamente hasta temperatura ambiente. Cuando se trata de nanocomposites, pierde algunas de las propiedades conductoras del material. Estas propiedades conductoras se pueden restaurar y el método para restaurar o aumentar las propiedades conductoras es recubriendo el material. De este modo, la conductividad se puede incrementar en algunos órdenes de magnitud, reduciendo así el punto de flujo electro osmótico.

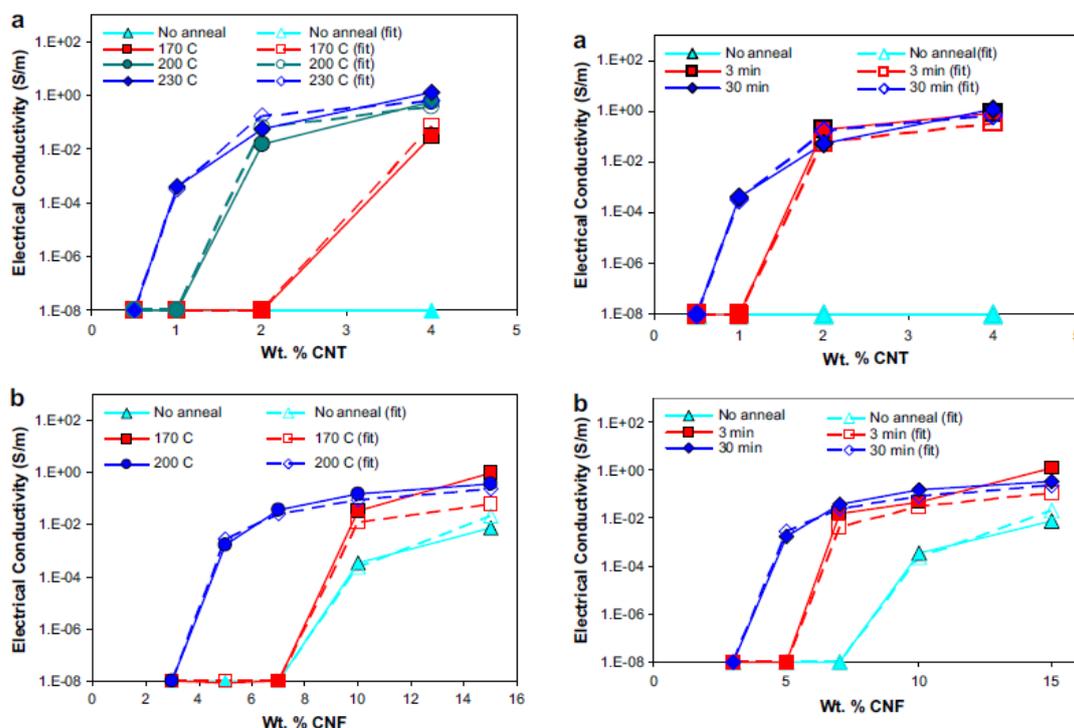
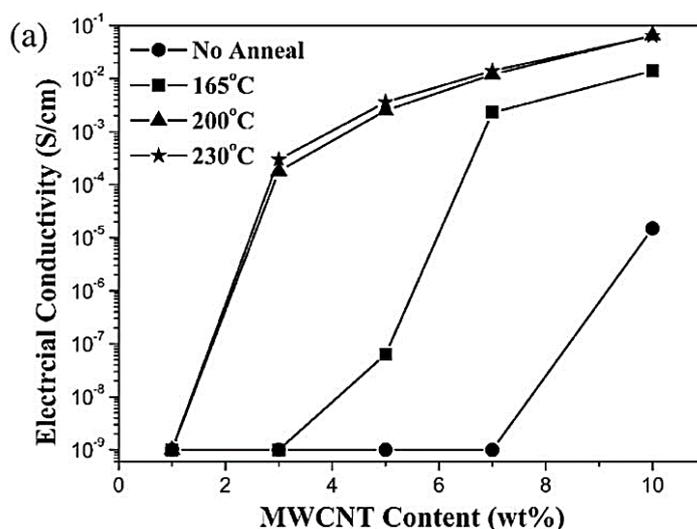
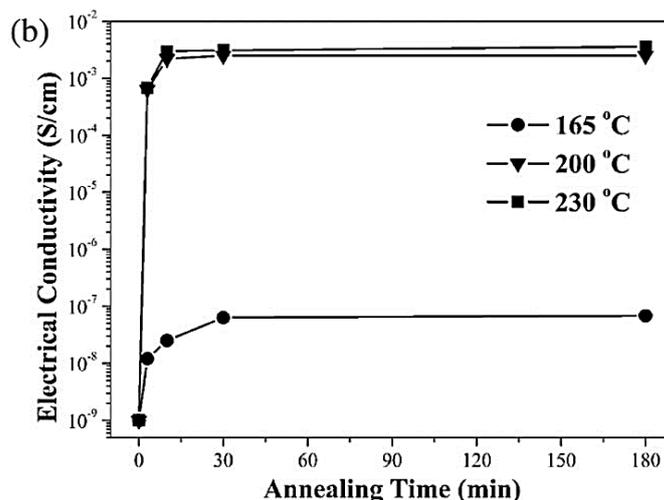


Figura I.21. Conductividad eléctrica con y sin recocido para CNTs y CNFs ([27] Cipriano et al., 2008)

El aumento de la conductividad eléctrica de los materiales compuestos se llama percolación dinámica. La percolación dinámica depende del tiempo y de la temperatura. En el procesamiento de nanocomposites, la conductividad se reduce debido a las fuerzas de cizalla, que se convierten en la orientación de las nanopartículas conductoras. Cuando el material está recocado, la distribución de partículas conductoras se hace más isotrópica, aumentando así la conductividad eléctrica ([27] Cipriano et al., 2008).



**Figura I.22.** Conducción eléctrica en función del porcentaje de nanotubo en matriz de polipropileno a diferentes temperaturas de recocido



**Figura I.23.** Conducción eléctrica de un 5% de nanotubo en matriz de polipropileno a diferentes temperaturas en función del tiempo de recocido

En la Figura I.21 se muestran los diferentes valores de conductividad eléctrica de un nanocomposite formado por poliestireno con nanotubos de carbono y con nanofibras de carbono con diferentes temperaturas y tiempos de recocido. Se han realizado trabajos relacionados con el aumento de la conductividad eléctrica de los nanocomposites tras realizarse el proceso de recocido. Se ha analizado el tiempo y temperatura de recocido óptimas. Yongzheng Pan estudio el comportamiento de los nanotubos de carbono en una matriz de polipropileno ([28] *Pan et al., 2010*). En la Figura I.22 y Figura I.23, se muestra que se obtienen buenos resultados a una temperatura de 200°C. No es necesario aplicar más tiempo de recocido para la obtención de mejores resultados. La temperatura por su parte permite obtener valores similares de conductividad eléctrica a porcentajes mucho menores de carga.

## 4. Líneas de investigación relacionadas

En lo que se refiere a las diferentes líneas de investigación relacionadas con la adición de nanotubos y nanofibras sobre matrices poliméricas, los trabajos se centran fundamentalmente en:

- Caracterización mecánica.
- Caracterización eléctrica.
- Caracterización térmica y comportamiento a la llama.
- Caracterización de la dispersión y estructura.
- Utilización de compatibilizantes y funcionalización.

### 4.1. Caracterización mecánica

La estabilidad y robustez de los enlaces entre los átomos de carbono, les proporciona la capacidad de ser unas de las fibras más resistentes que se pueden fabricar hoy día. Por ello, en la formación de nanocomposites con nanoestructuras de carbono se produce una mejora considerable en las propiedades mecánicas, ya que se produce una transferencia lineal de la tensión aplicada desde la matriz polimérica hacia los SWCNT.

Como ejemplo, en el módulo de Young de los nanocomposites de Polipropileno con diferentes tipos de nanopartículas de carbono se llegan a dar incrementos del 25-66% con cargas de MWCNT únicamente por debajo de 0.5% en peso. En algunos casos, y con SWCNT orientados en cantidades del 1% en peso, la bibliografía indica incrementos de hasta un 300% en el módulo de Young. El módulo elástico crece a medida que crece el porcentaje de nanopartículas de carbono. Sin embargo, este crecimiento es muy acusado hasta porcentajes en peso entre el 0.5% y el 2%, mientras que para porcentajes mayores, este crecimiento es mucho más moderado ([29] Koval'chuk et al., 2008).

Asimismo, con también se puede mejorar el comportamiento a compresión del nanocomposite. Con un 5% de cargas de nanofibras de carbono se produce un incremento del módulo y tensión de compresión que puede alcanzar hasta un 50%.

La tensión de rotura mejora con la orientación de forma muy considerable, mientras que la orientación de las fibras presenta un efecto menor en el módulo de elasticidad. Hay que destacar que las propiedades mecánicas de muestras alineadas se incrementan con el contenido de fibras.

Los estudios dinámico-dinámicos muestran que para las fibras con un 0.1% en peso de SWCNT, los módulos de almacenaje se incrementan de manera significativa.

Los ensayos dinamo-mecánicos DMA demuestran que los efectos de refuerzo en la matriz polimérica de Polipropileno son más pronunciados con temperaturas más altas.

Las propiedades tribológicas no son estudiadas habitualmente, pero se ha observado que existe una relación directa entre la cantidad de MWCNT en una matriz de PA 6, y la mejora de sus propiedades tribológicas ([30] Liu et al., 2010).

## 4.2. Caracterización eléctrica

La adición de nanofibras, nanotubos de carbono (SWCNT y MWCNT), en general, hacen decrecer la resistividad eléctrica, haciendo en este caso que los nanocomposites así formados puedan llegar a ser conductores. El incremento de la conductividad tiene lugar de manera espectacular con pequeñas cantidades de partículas de carbono (0.5-2%), mientras que, al igual que sucede con las propiedades mecánicas, con cantidades mayores, el incremento es mucho menos significativo ([31] Lee et al., 2008).

Los nanotubos de carbono crean una red tridimensional conductora en el interior de la matriz del compuesto, que evita que la radiación incidente traspase el composite, produciéndose así un blindaje electromagnético. Asimismo, por el efecto de esta red tridimensional se crea un blindaje acústico los nanotubos de carbono dispersan la onda incidente en todas direcciones y así la matriz del compuesto la puede absorber con mayor facilidad.

He de destacar como alternativa a los nanotubos y nanofibras, la utilización de copos de grafito, aprovechando su reducido coste en comparación a los primeros, y resultados en cuanto a resistividad eléctrica y propiedades mecánicas comparables.

## 4.3. Caracterización térmica y comportamiento a la llama

En términos generales, las nanopartículas derivadas de carbono provocan una mejora sustancial en cuanto a la estabilidad y propiedades térmicas de los nanocomposites.

Como ejemplo, la estabilidad termo oxidativa de los nanocomposites experimenta un incremento pronunciado en las matrices de Polipropileno con la adición de nanofibras de carbono. Además, se produce una mejora en el Índice Límite de Oxígeno (LOI)

mostrando un cambio en cuanto a las características de ignición lo cual lleva asociado una reducción en cuanto a riesgos de fuego. Estos nanocomposites además presentan propiedades antienviejamiento y requieren condiciones más extremas para la iniciación de la llama. Se ha comprobado experimentalmente que los polímeros reforzados con nanotubos de carbono tienen propiedades ignífugas ([32] *Chatterjee and Deopura, 2006*).

El motivo no se conoce todavía muy bien, pero podría ser porque al elevarse la temperatura en caso de fuego los nanotubos se desplazarían hacia la superficie y formarían una red que, aparte de mantener la integridad estructural del polímero, formarían parte de una barrera aislante que protegería al interior del material (hay que recordar que los nanotubos de carbono conducen muy bien el calor en la dirección del eje del nanotubo, pero no transversalmente). La ventaja de los nanotubos de carbono como aditivos ignífugos es que permitiría desplazar a otros que se usan actualmente y que son perjudiciales para el medioambiente.

La temperatura de inflexión en el termograma TGA aumenta a medida que aumenta el contenido de nanofibras en una matriz de Polipropileno, debido a una mejor homogenización de la temperatura local dada por la alta conductividad térmica de los nanotubos de carbono. Estos nanocomposites pueden llegar a tener una conductividad térmica más de 10 veces superior a los del Polipropileno virgen pudiendo tener una alta conductividad térmica en una dirección, pero siendo aislantes en otra, según la alineación de los nanotubos de carbono.

Además, se demuestra que la movilidad de las cadenas poliméricas se reduce con la presencia de MWCNT, lo que llevará asociado un aumento de la viscosidad y por tanto una disminución de la fluidez del material. Análisis viscoelásticos dinámicos muestran una influencia en su comportamiento en función de la longitud de las nanofibras, siendo más viscoso cuanto mayor es la longitud de las nanofibras y cuanto mayor es la proporción de nanopartículas de carbono.

#### **4.4. Caracterización de la dispersión y estructura**

Las mezclas se suelen realizar mediante extrusión, con extrusoras de doble husillo co-rotante, y para conseguir el alineamiento de las fibras, se suele utilizar una boquilla convergente anular que genera este buscado alineamiento de fibras en la dirección del flujo. Este tipo de sistemas puede mimetizar la estructura de materiales naturales como los huesos y los dientes. Para la obtención de probetas se utiliza el proceso de inyección en molde, ya que se observa además que la estructura cristalina del nanocomposite no se ve afectada por el proceso de inyección.

Otra de las formas de preparación de los nanocomposites con nanopartículas de carbono se lleva a cabo vía polimerización in situ, con cantidades de nanopartículas en el rango de 0.1-3.5% en peso.

Las mejoras en las propiedades se dan mayormente en sistemas orientados y orientados. Esta orientación se puede cuantificar mediante difracción de rayos X. El alineamiento de las fibras se puede mejorar incrementando el tiempo de residencia en la boquilla durante el proceso de extrusión.

Con una buena orientación y dispersión se pueden llegar a obtener composites con una resistencia de 90 GPa, valores similares a los teóricos de los nanotubos de carbono.

La organización cristalina tanto a micro como a nano escala se modifica profundamente con la adición de nanotubos de carbono en las distintas matrices poliméricas, Polipropileno y Poliamida fundamentalmente.

Las nanofibras de carbono muestran, en general una buena dispersión en la matriz de Polipropileno, fenómeno que se observa mediante microscopía electrónica de barrido. La observación de las superficies de fractura de los nanocomposites muestra habitualmente una distribución muy eficiente de los MWCNT en el seno de la matriz de Polipropileno, aunque el nivel de adhesión interfacial y la eficiencia del refuerzo dependen en gran medida de la carga de nanotubos.

Los estudios calorimétricos muestran cómo, tanto los MWCNT como los SWCNT y las nanofibras, actúan como agentes nucleantes provocando un incremento de la temperatura de cristalización en un calentamiento no-isotérmico. Una de las consecuencias del efecto de la nucleación es que la estructura esferulítica original del Polipropileno se convierte en estructura fibrilar, ya que la cristalización se produce en torno a las fibras, siguiendo un crecimiento epitaxial, que se produce en mayor medida conforme más efectiva sea la dispersión en la matriz polimérica ([33] Luo and Koo, 2008).

El estudio de las superficies de fractura presenta distintas eficiencias en la dispersión dependiendo de las distintas matrices poliméricas.

#### **4.5. Utilización de compatibilizantes y funcionalización.**

Para nanocomposites basados en Poliamida 12, se utilizan SWCNT encapsulados en Anhídrido maleico estireno con el objetivo de conseguir una interacción entre el anhídrido maleico funcionalizado con la superficie de los SWCNT y con los grupos amina de la Poliamida 12 durante el proceso de mezclado en caliente. Estos nanocomposites

modificados presentan una mejor dispersión de los SWCNT. Esta reacción se puede cuantificar mediante espectroscopía infrarroja. Se mejora la adhesión interfacial entre los SWCNT y la Poliamida 12, según se observa mediante la observación de las superficies de fractura mediante SEM. Sin embargo, en cuanto a conductividad eléctrica no presenta un buen comportamiento, ya que, debido al encapsulamiento de los SWCNT, éstos quedan aislados por el anhídrido maleico ([34] *Bhattacharyya et al., 2005*).

Se utiliza anhídrido maleico también con Polipropileno y con nanotubos de carbono, siendo la técnica de espectroscopía infrarroja la que indica que los nanotubos de carbono están interaccionando con el Polipropileno gracias al efecto “*grafting*” del anhídrido maleico. Sin embargo, se produce una mejor dispersión, pero la mejora en cuanto a propiedades no se da de manera demasiado significativa ([35] *Kim et al., 2007*).

Otra forma de compatibilizar o funcionalizar las nanofibras y los nanotubos de carbono es la utilización de plasma de oxígeno para incrementar la adhesión entre las fibras y la matriz polimérica, obteniéndose una mejora en las propiedades mecánicas, (tensión de rotura) con respecto a nanocomposites sin tratar las nanofibras con plasma de oxígeno ([36] *Meyyappan, 2009*).

## 5. Campos de aplicación

Los compuestos a los que se han incorporado las nanofibras y nanotubos tienen aplicaciones en diversos sectores como son:

- Automoción y aeronáutica.
- Aplicaciones eléctricas.
- Material deportivo.
- Sensores.
- Textiles.
- Implantes.
- Blindajes.
- Filtros.
- Apantallamiento electromagnético.

### 5.1. Automoción y aeronáutica

En automoción y aeronáutica destacan los sistemas de almacenamiento de combustible, disipándose gracias a los nanotubos de carbono las cargas electrostáticas que pueden hacer saltar chispa, siendo depósitos más seguros.

Otra aplicación es la de conseguir componentes plásticos para pintado electrostático aprovechando las propiedades conductoras de los nanotubos y de las nanofibras de carbono ([37] Lee et al., 2009).

La fabricación de adhesivos conductores de altas prestaciones es una aplicación de gran importancia para la unión de distintas partes de vehículos.

Los materiales compuestos con propiedades ignífugas son de vital importancia en muchos ámbitos de aplicación. Los aviones comerciales de transporte, por ejemplo, contienen gran cantidad de plásticos inflamables en la tapicería de los asientos, ventanas, marcos de ventanas, aislamientos de cables y partes variadas. Aunque estas partes no están sometidas a regulaciones en cuanto a resistencia a temperaturas, desde la FAA (*Federal Aviation Administration*) se está promoviendo el desarrollo de tecnología de materiales para crear una cabina totalmente ignífuga ([38] Horrocks and Price, 2008).

## 5.2. Aplicaciones eléctricas

Los nanocompuestos obtenidos pueden ser utilizados como eficientes materiales con propiedades de apantallamiento electromagnético y para filtros de absorción de microondas, debido a sus relativamente bajos valores de permitividad eléctrica y considerables pérdidas dieléctricas en el rango de las microondas.

Se puede utilizar para fabricar disipadores de calor en ciertas aplicaciones como la electrónica donde los chips pueden alcanzar temperaturas superiores a 100°C ([39] *Maya Muciño, 2019*).

- Ánodos en pilas
- Súper capacitadores.
- Pantallas electrocrómicas
- Celdas de combustible (placas bipolares).
- Componentes memorias de ordenador,
- Contenedores transporte
- Almacenamiento de láminas silicio.

## 5.3. Material deportivo

Los nanocomposites poliméricos pueden aplicarse también a aplicaciones en deporte como las siguientes ([40] *Rasheed and Khalid, 2014*) .

- Alta competición (sustitución a epoxi-fibra carbono)
- Cuadros bicicleta
- Tenis
- Equipamiento esquí
- Palos de Golf
- Náutica

## 5.4. Sensores

Un sensor es un dispositivo que detecta cierta característica del medio externo, la transforma en otra que pueda ser fácilmente transmisible, medible y procesable, y transmite ésta última al dispositivo de control correspondiente. Realiza, por tanto, dos labores fundamentales: detección y transducción. El detector y el transductor pueden

ser elementos separados o estar ambos integrados en el transductor. Es muy habitual que la característica a medir se transforme en magnitudes eléctricas, ya que éstas son fácilmente manipulables. Los nanotubos de carbono se presentan como una opción interesante para la fabricación de sensores de pequeño tamaño, portátiles, rápidos y de bajo consumo ([41] *Gramegna, 2009*).

## 5.5. Textiles

Aprovechando las propiedades de baja resistividad eléctrica se pueden obtener fibras textiles conductoras, que actúen disipando las cargas estáticas ([42] *Grancarić et al., 2018*).

Además, se pueden conseguir textiles con efecto de barrera térmica gracias a las propiedades de la red tridimensional de la estructura del carbono. Las buenas propiedades ignífugas que presentan este tipo de nanocomposites puede ser de gran utilidad para la fabricación de textiles ignífugos ([43] *Rosenberger and Carra, 2008*).

## 5.6. Implantes

Los tejidos óseos son unos compuestos naturales de fibras de colágeno e hidroxiapatita cristalina. Se ha demostrado que los nanotubos de carbono pueden imitar el rol del colágeno como soporte para inducir el crecimiento de los cristales de hidroxiapatita. Tratando químicamente los nanotubos, sería posible atraer los iones de calcio y promover así el proceso de cristalización. Los nanotubos sustituirían a los materiales que se utilizan actualmente para este proceso aportando mayor resistencia, flexibilidad y biocompatibilidad ([44] *Hortigüela Gallo, 2010*).

## 5.7. Blindajes

Se puede utilizar como blindajes contra impacto aprovechando las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono (dureza, tenacidad, resistencia mecánica, flexibilidad, elasticidad) que les permite dotar a los compuestos de los que forman parte una alta capacidad para absorber la energía de un impacto y transformarla en una deformación plástica. Esto permitirá, por ejemplo, la creación de nuevos materiales antibala mucho más ligeros que los existentes actualmente ([45] *Abdelkader et al., 2002*).

## 5.8. Filtros

Un filtro es una materia porosa que elimina los materiales que lleva en suspensión un líquido que pasa a través de él. Se pueden fabricar filtros mediante materiales compuestos en los que los poros son nanotubos de carbono embebidos en otro material que hace de matriz. Por el interior de los nanotubos de carbono pueden fluir tanto líquidos como gases y el tamaño nanométrico de su diámetro bloquea el paso de las partículas que se quiere eliminar ([46] Kim et al., 2007).

## 5.9. Apantallamiento electromagnético

El incremento en la complejidad de los aparatos electrónicos con mayores prestaciones, capacidades y potencias da como resultado la mayoría de las veces interferencias electromagnéticas (“EMI” *electromagnetic interference*). Estos EMI en una señal no deseada la cual puede provocar alteraciones en los equipos circundantes e incluso causar una merma en las prestaciones del propio equipo generador de la interferencia. Uno de los principales problemas que causan los EMI son problemas de comunicación y de seguridad de los equipos electrónicos.

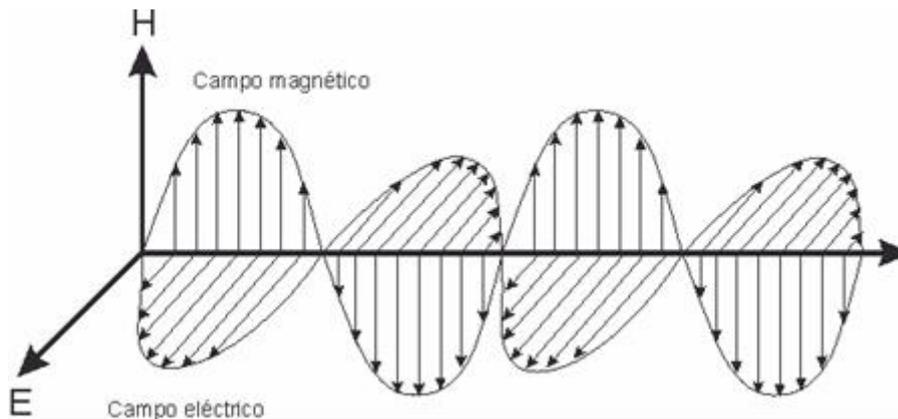
Uno de los efectos más comunes de los EMI son las descargas electrostáticas (“ESD” *electrostatic discharge*), que pueden ser identificadas en forma de distorsión en la señal de televisión, ruido de fondo en la radio o sonido en forma de trueno en altavoces cuando se enciende a la luz de alguna habitación. Los EMI además pueden causar daños a la salud con síntomas de insomnio, nerviosismo, dolor de cabeza tras a la exposición prolongada a ondas electromagnéticas de alta frecuencia.

Para evitar todo esto los dispositivos electrónicos deben estar protegidos de tal manera que se impida el paso de radiación electromagnética tanto hacia dentro como hacia fuera de los dispositivos generadores ([47] Fletcher et al., 2010).

### 5.9.1. Teoría del apantallamiento electromagnético (“EMI Shielding”)

La efectividad de un escudo para apantallamiento electromagnético se mide mediante la diferencia entre la energía generadora de la onda electromagnética y la energía residual resultante tras traspasar el escudo. Cuando la onda electromagnética atraviesa el escudo, se produce un proceso de absorción y otro de reflexión. La energía residual es aquella que no se ha reflejado ni absorbido por el escudo y por tanto lo atraviesa ([48] Jaroszewski et al., 2018).

Las ondas electromagnéticas contienen dos componentes esenciales, el campo magnético (H) y el campo eléctrico (E) tal como se muestra en la Figura I.24. Los dos componentes de la onda electromagnética son perpendiculares entre sí y en la dirección de propagación de la onda siendo el ángulo de 90° al plano que contiene los dos componentes. La magnitud relativa de la onda depende de la forma de la onda y de su fuente. La relación entre H y E es conocida como impedancia de la onda.



**Figura I.24.** Esquema de la radiación electromagnética.

El apantallamiento a la radiación electromagnética (*electromagnetic interference “EMI” shielding*) consiste en dos regiones, la región de apantallamiento de campo cercano y la región de apantallamiento de campo lejano. Cuando la distancia entre la fuente de radiación y el escudo de apantallamiento es menor que  $\lambda/2\pi$  (donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la onda) se encuentra en la región de apantallamiento de campo lejano y por el contrario cuando es mayor, se encuentra en la región de apantallamiento de campo cercano.

La teoría de onda electromagnética plana se puede aplicar por regla general a los cálculos referidos al apantallamiento electromagnético. En el caso de encontrarse en la región de apantallamiento de campo cercano, se aplica la teoría de la contribución de los dipolos eléctricos y magnéticos

Por otra parte, la efectividad de apantallamiento (*Shielding Effectiveness “SE”*) es la relación del campo eléctrico y magnético antes y después de traspasar el escudo de apantallamiento. Esta relación puede ser expresada de dos formas dependiendo de su expresión en función del campo eléctrico o magnético.

$$SE = 20 \log (E_i/E_t)$$

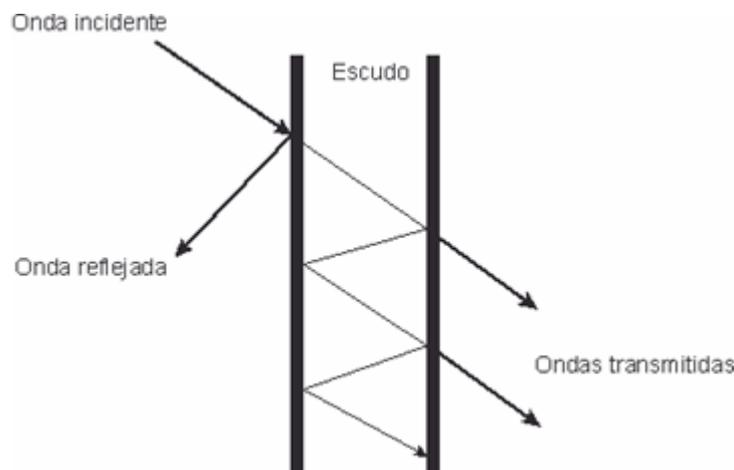
$$SE = 20 \log (H_i/H_t)$$

Donde

E y H son el campo eléctrico y magnético y los subíndices “t” y “i” se refieren al campo transmitido e incidente respectivamente. E se mide en V/m y H en A/m. Cabe destacar que el valor de SE está en función de la frecuencia de la onda electromagnética.

La atenuación de la onda electromagnética al encontrarse con un escudo, se producen tres componentes diferentes tal como se muestra en la Figura I.25, absorción (A), reflexión (R) y reflexiones múltiples dentro del escudo (B). Existe otro criterio para determinar la efectividad del escudo y por ende del apantallamiento electromagnético mediante el análisis de estos componentes. De este modo se puede definir SE como la suma de todos estos componentes, de forma que se puede definir del siguiente modo:

$$SE = A + R + B$$



**Figura I.25.** Esquema de apantallamiento de una onda electromagnética mediante un escudo.

### 5.9.2. Medición de la efectividad del apantallamiento electromagnético

Existen tres métodos usados comúnmente para la medición de efectividad del apantallamiento en interferencias electromagnéticas (*electromagnetic interference shielding effectiveness* “EMI SE”) de un material dado ([49] Geetha et al., 2009).

- Método de campo abierto (*Open Field Method*)
- Método de la caja blindada (*Shielded Box Method*)
- Método de transmisión coaxial en línea (*Coaxial Transmission Line Method*)
- Método de sala blindada (*Shielded Room Method*)

A continuación, se detallarán estos métodos.

### **5.9.2.1. Método de campo abierto**

El método de campo abierto se utiliza para evaluar la efectividad del apantallamiento de un aparato electrónico completamente ensamblado. De este modo este método permite medir las emisiones de radiación que se escapan del producto final. En este caso no se mide el comportamiento de ningún material determinado y está sujeto a variaciones en sus resultados a causa del ensamblaje de los diferentes componentes que dan como resultado el producto final.

Este método es más bien una prueba de prestación en servicio del escudo de apantallamiento diseñado para el producto acabado. El proceso operativo de este método consiste en medir la radiación emitida por el aparato, a una distancia de 30 metros, mediante una antena receptora capaz de medir las radiaciones emitidas.

### **5.9.2.2. Método de la caja blindada**

El método de la caja blindada es generalmente utilizado en la realización de mediciones de muestras con diferentes escudos de apantallamiento. El ensayo consta de una caja metálica y un cable eléctrico conectado a una pared de la caja y a su vez conectado con una antena transmisora. La antena receptora se coloca fuera de la caja y la intensidad de las señales recibidas son grabadas.

El inconveniente de este método es que es difícil de lograr un contacto eléctrico adecuado entre las muestras y la caja de metálica que actúa de blindaje. La otra preocupación es su limitado rango de frecuencia de alrededor de 500 MHz.

### **5.9.2.3. Método de transmisión coaxial en línea**

El método de transmisión coaxial en línea es un método para la medición de la efectividad del apantallamiento electromagnético que supera las limitaciones del anterior método y es hoy en día el método más utilizado. La principal ventaja de esta técnica es el hecho de que los resultados obtenidos en distintos laboratorios son comparables. Además, el método de transmisión coaxial en línea también se puede utilizar para obtener los datos de la componente reflejada, absorbida y transmitida de la onda electromagnética.

En este caso, las mediciones se pueden realizar a frecuencias determinadas utilizando un generador de señal modulada, detector de cristal y un amplificador sintonizado o,

alternativamente, en un modo de barrido usando un generador de “tracking” y analizador de espectros como receptor.

Las pruebas utilizadas son de pequeño tamaño y en forma de anillo. Las mediciones se pueden realizar en frecuencias específicas utilizando un generador de señal modulada, un detector monocristalino y un amplificador sintonizado o, alternativamente, en un modo de barrido usando un generador de rastreo y analizador de espectros como receptor. En el modo punto a punto, el sistema es ajustado en primer lugar a una frecuencia dada sin la muestra en la línea. La intensidad de la señal se ajusta al máximo y se mide la reducción de la intensidad al introducir la muestra. La efectividad del apantallamiento está relacionada con el grado de reducción de la intensidad.

Cabe destacar que la “American Society for Testing and Materials” ha adoptado la técnica del método de transmisión coaxial en línea para la medición de la efectividad del apantallamiento electromagnético, la cual está descrita en la norma ASTM 4935-99.

#### **5.9.2.4. Método de sala blindada**

El método de la sala blindada es el método más sofisticado de todos y ha sido desarrollado para superar las limitaciones del método del cajón blindado. Los principios generales de este método son los mismos que el de la caja blindada excepto que cada uno de los componentes de medida del sistema (generador de señal, antena de transmisión, antena de recepción y grabador de señales), están separados en habitaciones aisladas para evitar cualquier interferencia. Además, las antenas se disponen en cámaras anecoicas (cámaras especialmente diseñadas para absorber cualquier onda electromagnética a fin de aislarla de cualquier interferencia externa y simular condiciones de espacio libre). Las muestras por analizar son sustancialmente de mayor tamaño que en el método de la caja aislada (alrededor de 2,5 m<sup>2</sup>) y el rango de frecuencias es netamente superior.

#### **5.9.3. Materiales usados en apantallamiento electromagnético**

Existen diversos tipos de materiales usados como escudo o apantallamiento ante interferencias electromagnéticas, una de las condiciones que deben cumplir estos materiales es que sean conductores de la electricidad, ya que de esta forma son capaces de absorber, transmitir y reflejar la interferencia electromagnética. De este modo los polímeros por regla general, dada su estructura no conductora de electrones, son transparentes a la radiación electromagnética lo que les hace inservibles para este menester.

Sin embargo, existen diferentes soluciones para conseguir que los polímeros puedan ser utilizados como escudo a la interferencia electromagnética, y de esta forma aprovechar las ventajas que los polímeros posee con respecto a los metales, material conductor por excelencia. A continuación, se detallarán los metales utilizados como escudo de apantallamiento electromagnético, así como las actuaciones dirigidas a los polímeros para convertirlos en conductores y actuar con garantías como apantallador electromagnético.

### 5.9.3.1. Metales

Los metales son excelentes conductores de la electricidad y por tanto, tal y como se ha comentado anteriormente, son capaces de absorber, reflejar y transmitir ondas electromagnéticas ([50] Fahy et al., 1988). La conductividad eléctrica de los principales metales se muestra en la Tabla I.3.

**Tabla I.3.** Conductividad eléctrica de los principales metales y del grafito.

Metales	Conductividad (S/m)
Plata	$6,8 \times 10^5$
Cobre	$6,4 \times 10^5$
Aluminio	$4,0 \times 10^5$
Latón	$1,7 \times 10^5$
Níquel	$9,7 \times 10^4$
Acero	$6,3 \times 10^4$
Acero inoxidable	$1,8 \times 10^4$
Grafito	$5,0 \times 10^2$

La disponibilidad para conducir la electricidad y el calor de los metales es la razón principal para su uso en muchas aplicaciones eléctricas y electrónicas. Los equipos eléctricos, donde generalmente hay una gran cantidad de carga estática, y en aquellas aplicaciones donde existe piezas móviles y se genera una gran cantidad de calor, se utiliza generalmente metales con tal de disipar las cargas estáticas y el calor.

De forma similar la radiación electromagnética a altas frecuencias se puede apantallar, tanto para evitar que salga del equipo, como para evitar que entre en el equipo mediante escudos o cubiertas metálicas.

El metal más comúnmente utilizado para la construcción de cubiertas o cercados para apantallamiento es una aleación de níquel denominada mu-metal. El mu-metal está compuesto por un 14% de hierro, 5% de cobre, 1,5 % de cromo y un 79,5 % de níquel y posee una alta permeabilidad magnética. También existen otros materiales utilizados

en este sentido como latón, aluminio, plata, acero inoxidable y compuestos de carbón-grafito. Sin embargo, estos materiales conductores poseen ciertas limitaciones. Por ejemplo, los compuestos de carbón-grafito sufren de una alta fragilidad, las aleaciones de aluminio poseen una baja resistencia al impacto y el acero inoxidable tiene una excesiva densidad. Además, los metales son susceptibles de sufrir corrosión que en muchos casos implica una reducción de la efectividad del apantallamiento.

Las aleaciones de magnesio son en la actualidad las que presentan una mayor ventaja, puesto que ofrecen un excelente apantallamiento en amplio rango de frecuencias además de poseer una baja densidad. También es frecuente encontrar cubiertas para apantallamiento fabricadas de aleaciones de magnesio y de aluminio pues el aluminio es mejor conductor que el magnesio y también posee una baja densidad comparado con otros metales.

### **5.9.3.2. Polímeros**

Los polímeros presentes en la mayoría de los aparatos electrónicos no reflejan ni absorben radiación electromagnética, la mayor parte de las ondas entran y salen de las viviendas con facilidad, causando en algunos casos problemas de interferencias con aparatos domésticos. Para evitar esto se está considerando el uso de polímeros con propiedades conductoras que actúen como apantalladores electromagnéticos ([51] *Abbasi et al., 2019*).

Como se ha comentado anteriormente existen diferentes opciones a la hora de utilizar los polímeros como escudo de apantallamiento electromagnético dependiendo del método empleado para conseguir la conductividad eléctrica en el polímero:

- Recubrimientos metálicos
- Polímeros extrínsecamente conductores
- Polímeros intrínsecamente conductores (ICPs)

#### **5.9.3.2.1. Recubrimientos metálicos**

El recubrimiento de polímeros con láminas de material metálico como cobre, aluminio y plata están en la actualidad siendo utilizadas como un método adecuado de conducción de la electricidad. Con esto se consigue una matriz de material polimérico y una capa externa de material conductor. El grado de protección alcanzado ante la radiación electromagnética en estos casos, depende del metal con el que se hace el recubrimiento, del espesor de este y de la efectividad del proceso de recubrimiento.

Diversas muestras con recubrimientos de cobre y aluminio han sido evaluadas para determinar su efectividad de apantallamiento (SE) usando la norma ASTM D 4935-89. El SE medido fue de 40 dB en el rango de frecuencias 100 MHz a 1.000 MHz.

Las técnicas de recubrimiento de polímeros son en su gran mayoría técnicas bien conocidas y establecidas desde hace ya años en la industria automovilística y de fabricación de conductos. En este sentido el recubrimiento con materiales metálicos para aplicaciones de conducción de electricidad puede utilizar varias de estas técnicas disponibles. Los principales procesos de recubrimiento utilizados para metalizar la superficie del plástico para apantallamiento electromagnético son las siguientes:

- Laminación
- Deposición por iones en fase vapor (IVD)
- Metalización bajo vacío
- Pulverización de zinc en llama
- Pulverización catódica
- Recubrimiento en pintura
- Recubrimiento electrolítico
- Galvanoplastia

La principal desventaja del recubrimiento con metal conductor a una matriz polimérica es que todos los procesos de recubrimiento anteriores son operaciones secundarias al proceso de moldeo y además requieren de una preparación adicional de la superficie y un equipamiento por lo general costoso.

#### **5.9.3.2.2. Polímeros extrínsecamente conductores**

Son materiales compuestos formados por un polímero, generalmente termoplástico y una carga o fibra de material metálico. La concentración de carga puede variar en función de tipo de producto y acabado. Como factores determinantes del nivel de conductividad, a parte de la concentración de carga añadida se encuentran, el tipo de polímero, la viscosidad del polímero, la dispersión de la carga y su distribución. Cabe destacar que cuando el contenido de carga es muy elevado las propiedades del compuesto pueden estar muy alejadas de las del material termoplástico.

Además, existen diversas limitaciones para utilizar refuerzos metálicos sobre matrices poliméricas, ya que suministran un exceso de peso al material, un pobre acabado superficial, bajas propiedades mecánicas, así como una tendencia a la degradación oxidativa del polímero. Por su parte los compuestos fabricados con negro de carbono no son utilizables en ambientes limpios o áreas sensibles debido a la posibilidad de

contaminación. Además, no es posible la utilización de productos coloreados con este tipo de carga y por supuesto debido a su inherente opacidad no están disponibles para todas aquellas aplicaciones optoelectrónicas.

Las aplicaciones de este tipo de compuestos son amplias, aparte de ser utilizados como escudo para apantallamiento electromagnético, se pueden utilizar se para interconexiones, circuitos electrónicos impresos, encapsulaciones, conductores adhesivos, entre otros.

#### **5.9.3.2.3. Polímeros intrínsecamente conductores (ICPs)**

Son también conocidos como polímeros intrínsecamente conductores (ICPs). Los ICPs son materiales poliméricos cuyas moléculas son capaces de conducir la electricidad. La conductividad en este caso es una propiedad intrínseca del material.

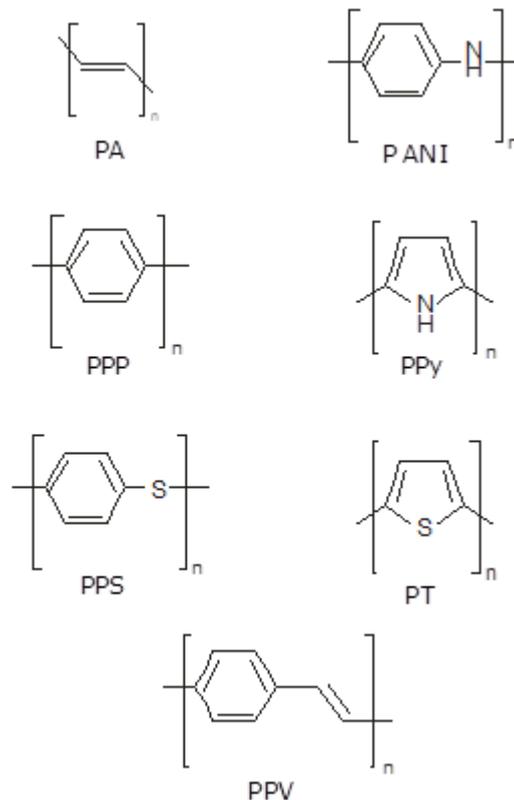
Desde que en 1977 se descubrieran las propiedades conductoras de la molécula de poliacetileno (PA) dopada los ICPs han demostrado un creciente desarrollo impulsado principalmente por las numerosas aplicaciones tecnológicas que este tipo de polímeros ofrecen en los campos de la optoelectrónica, almacenaje de energía, pantallas electrónicas, disipación electrostática, apantallamiento electromagnético...

Dada la baja densidad inherente a los materiales poliméricos, los ICPs presentan una ventaja con respecto a los materiales tradicionalmente conductores como los metales, además la facilidad de procesado de los polímeros unido a sus buenas propiedades mecánicas les hace adecuados para la fabricación de tejidos.

Las prestaciones de los ICPs se han ido incrementando con la aparición de nuevos polímeros conductores a parte del poliacetileno (PA) como Poli(p-fenileno) (PPP), Poli(p-fenileno-vinileno) (PPV), Polipirrol (PPy), Politiofenos (PT), Polianilina (PANI), Poli(fenileno sulfuro) (PPS), y sobre todo por el mecanismo de dopaje que incrementa en varios órdenes de magnitud la conductividad eléctrica y su rendimiento.

En referencia a los polímeros anteriores, en general se puede decir que la conductividad eléctrica del poliacetileno dopado es comparable a la de un cobre metálico, sin embargo, su estabilidad y procesabilidad es pobre. Por otra parte, la conductividad del polifenileno es bastante alta, pero desde un punto de vista de estabilidad ambiental sus prestaciones no son buenas. En cambio, el Polipirrol, Politiofenos y Polianilina poseen conductividades menores pero una mayor estabilidad y procesabilidad en comparación con el poliacetileno y polifenileno.

En la Figura I.26 se muestran la estructura del monómero de los principales ICPs utilizados en la actualidad.



**Figura I.26.** Estructuras de los principales polímeros intrínsecamente conductores.

#### 5.9.4. Líneas de investigación

Como se ha comentado anteriormente los materiales poliméricos son excelentes aislantes con unas resistividades medias en el rango de  $10^{15}$  a  $10^{18} \Omega\text{m}$ . Esto puede modificarse incorporación de cargas conductoras formando lo que se conoce como polímeros extrínsecamente conductores con propiedades de escudo para apantallamiento electromagnético.

Existen una gran variedad de posibilidades en este campo, se pueden utilizar una gran variedad de polímeros como matriz y de cargas metálicas, sin embargo, existe una serie de limitaciones como puede ser el coste del material, problemas con el procesado, insuficientes propiedades mecánicas, pobres acabados superficiales, que impide la utilización de muchas de las matrices poliméricas y cargas conductoras a nuestra disposición. A continuación, se detallarán las principales líneas de investigación relativas a esta línea.

#### 5.9.4.1. Adición de cargas y fibras de carbono

Una de las principales cargas y/o aditivos utilizados para dotar de conductividad eléctrica a los polímeros es el negro de carbón. El negro de carbón es un material producido a partir de la combustión incompleta de derivados petroquímicos. El negro de carbón tiene una estrecha relación desde hace ya muchos con la industria del caucho, ya que es el principal refuerzo que permite incrementar las prestaciones mecánicas, además de ser utilizado en la industria del plástico como refuerzo en revestimiento de cables y alambres.

Sin embargo, dada su estructura de tipo grafito, el negro de carbón es un semiconductor con una resistividad en el rango de 20 a 0,5  $\Omega\text{cm}$  y cuando es usado como refuerzo en cauchos y plásticos dota al compuesto resultante de propiedades conductoras y antiestáticas. La principal aplicación de este tipo de compuesto es sectores donde se demanda protección antiestática ([52] Huang et al., 2004).

Se han realizado trabajos acerca de la incorporación de fibra de carbono mezclado con negro de carbón a polietileno de alta densidad (HDPE). Este tipo de compuesto es mezclado con diferentes concentraciones de negro de carbón lo que permite combinar sus propiedades con las de la fibra de carbón. Las fibras de carbono confieren la capacidad de transportar la carga eléctrica a través de largas distancias, mientras que el negro de carbón mejora los contactos entre las fibras permitiendo que los valores de conductividad no disminuyan a lo largo de la matriz de HDPE. Las concentraciones de negro de carbón son determinadas a partir de la teoría de la percolación (percolation theory). Los resultados obtenidos indican que aquellas concentraciones de negro de carbón superiores al umbral de percolación producen un efecto de puente del negro de carbono entre las fibras de carbón lo que lleva a un aumento de la conductividad eléctrica del compuesto ([53] Thongruang et al., 2002).

Las matrices termoestables también han sido utilizadas con fibras de carbono, en concreto la resina epoxi ha sido utilizada junto con fibras de carbono. En este campo se han estudiado el paso de ondas electromagnéticas a diferentes frecuencias a través de estos compuestos con diferentes espesores. La SE óptima para este material se produce con 62 dB con un espesor de 30 mm y una frecuencia cercana a los 9 GHz.

Otras matrices termoplásticas utilizadas con estas cargas son las mezclas formadas por caucho natural y etilen-vinil-acetato (EVA). Estas matrices se les ha añadido negro de carbón y fibra corta de carbono. Los compuestos basados en EVA se muestran muy efectivos como escudo electromagnético particularmente cuando la fibra corta de carbono se usa como fibra conductora. La fibra corta de carbono en comparación con el negro de carbón muestra mejores resultados para concentraciones similares. El SE de los compuestos de EVA con fibras corta de carbono y negro de carbón se muestran más

eficaces a frecuencias altas (8 - 12 GHz), que a frecuencias bajas (100 - 2.000 MHz), a altas frecuencias el SE es superior a 20 dB ([54] *Das et al., 2000*).

Se debe tener en cuenta que las fibras de carbono se utilizan con bastante frecuencia como refuerzo en materiales de altas prestaciones. Resinas epoxi con un 30% de fibra de carbono muestran un incremento del módulo de elasticidad y suficiente conductividad eléctrica para ser utilizada como escudo electromagnético. Se ha estudiado la efectividad al apantallamiento en fibras de kevlar y carbono con resina epoxi y se ha observado que ofrecen suficientes prestaciones como escudo electromagnético.

Por otra parte, estudio acerca de las propiedades eléctricas y mecánicas de compuestos de caucho basados en caucho etileno-propileno-dieno (EPDM) y caucho acrilonitrilo butadieno (NBR) en una proporción 50/50 con diferentes cantidades de fibra de carbono corta. Los resultados demostraron que la resistividad del composite aumenta con la temperatura y el ratio de incremento de la resistividad con la temperatura estaba íntimamente relacionado con la carga de fibra de carbono incorporada y la naturaleza del polímero ([55] *Sau et al., 1998*).

En lo referente a las fibras de carbono, la utilización de fibra continua ofrece mejores resultados que la fibra discontinua, además la utilización de una matriz con negro de carón ofrece una mejor efectividad de apantallamiento electromagnético que la resina epoxi. Los resultados muestran que un SE de 124 dB en un amplio rango de frecuencias: de 0,3 MHz a 1,5 GHz ([56] *Luo and Chung, 1999*).

Otro material utilizado con excelentes resultados como apantallador electromagnético, aunque no se pueda considerar como un polímero tal cual, es el grafito flexible. El grafito flexible se elabora a partir del grafito mineral, es también conocido como Grafoil® o papel de carbón, y como su propio nombre indica, tiene la particularidad de ser flexible. El grafito flexible está especialmente indicado para aplicaciones náuticas y fabricación de juntas. La efectividad de apantallamiento es excepcionalmente alta (130 dB a 1-2 GHz). Es por ello por lo que el grafito flexible puede servir para la elaboración de juntas, dada su alta resiliencia, con un comportamiento de escudo electromagnético muy bueno ([57] *Luo and Chung, 1996*).

Por último, hay que destacar la utilización de nanotubos de carbono sobre matrices termoplásticas no ofrecen mejoras significativas con respecto a las fibras de carbono, pues se producen un efecto de reflexión múltiple en el interior del polímero cargado que reduce la capacidad de apantallamiento del composite ([58] *Al-Saleh and Sundararaj, 2009*).

En la Tabla I.4 se muestran un resumen de los valores de eficiencia de apantallamiento electromagnético de compuestos de matriz polimérica de fibra y negro de carbón.

**Tabla I.4.** Valores de eficiencia de apantallamientos (SE) a la EMI de compuestos de matriz polimérica de fibra y negro de carbón.

Material	Rango de frecuencias	SE (dB)
Resina epoxi con fibra de carbono	≈ 9 GHz	≈ 62
Caucho natural/EVA/negro de carbono/fibra corta de carbono	8 - 12 GHz	≥ 20
Composite de fibra de carbono continua/matriz con negro de carbón	0,3 MHz - 1,5 GHz	124
Grafito flexible	1 - 2 GHz	130

#### 5.9.4.2. Adición de fibras de acero inoxidable

Las fibras de acero inoxidable se muestran también como una carga utilizada en matrices, generalmente termoplásticas con fines de apantallamiento electromagnético. Las matrices utilizadas en estos casos son estireno-acrilonitrilo-butadieno (ABS), nylon 6.6 (PA 6.6), policarbonato (PC) y oxido de polifenileno (PPO), y las cantidades utilizadas son del 7% en peso. Los resultados obtenidos muestran unos valores de eficiencia al apantallamiento electromagnético entre 36 y 42 dB. La Tabla I.5, muestra los valores de eficiencia de apantallamiento electromagnético para este tipo de composites ([59] *Chen et al., 2008*).

En estos casos la distribución de las fibras de acero inoxidable dentro de la matriz polimérica se comporta como una malla conductora que permite su utilización como escudo electromagnético. En el rango de los rayos X, la eficiencia de apantallamiento, con matriz de ABS, es cercano a 11 dB. Además, la eficiencia puede ser el doble al doblar al duplicar de la muestra. Otros factores que influyen en la eficiencia del apantallamiento son la orientación de las fibras dentro del material y la intensidad del campo eléctrico incidente. Este compuesto puede ser utilizado para la fabricación de muros con propiedades de absorción de ondas electromagnéticas ([60] *Chen et al., 2005*).

**Tabla I.5.** Valores de SE a la EMI y resistividad para diferentes compuestos de matriz polimérica con un 7% en peso de fibra de acero inoxidable.

	ABS	PA 6.6	PC	PPO
SE (dB) a 950 Hz	42	40	37	36
Resistividad ( $\Omega$ cm)	0.4	0.9	1.1	1.0

#### 5.9.4.3. Adición de fibras de aluminio

Las fibras de aluminio tienen una ventaja con respecto a otras fibras metálicas que su baja densidad, si bien es el cobre el metal comercial que exhibe la mayor conductividad eléctrica (la conductividad de plata es mayor; pero su excesivo coste impide su utilización a nivel industrial). Sin embargo, tanto el cobre como el aluminio están sujetos a oxidación superficial en condiciones ambientales normales ([61] Danes et al., 2003; [62] Mansour et al., 2008).

Las principales áreas donde se usan este tipo de materiales son la fabricación de elastómeros para aparatos con escudo para interferencia electromagnética y en la fabricación de adhesivos de base epoxi, para el montaje de productos electrónicos con propiedades de apantallamiento.

Este tipo de fibras se utilizan con matrices de diversa naturaleza son: estireno-acrilonitrilo-butadieno (ABS), nylon 6.6 (PA 6.6), policarbonato (PC) y polietileno tereftalato (PET), poliestireno (PS) y óxido de polifenileno (PPO). En estos casos se alcanzan unas eficiencias de apantallamiento de 30 a 40 dB con una composición de aluminio de hasta un 40% en peso ([63] Langdon et al., 2007).

#### 5.9.4.4. Adición de fibras de grafito recubiertas de níquel

Las fibras de grafito recubiertas de níquel son usadas como aditivos conductores en los plásticos y combinan las ventajas combinar un excelente refuerzo mecánico como el grafito con un excelente aditivo conductor de la electricidad como es el níquel ([64] Yang et al., 2002).

Una de las matrices utilizadas con este tipo de fibra es el Polipropileno. Los compuestos de este tipo exhiben un incremento de las propiedades mecánicas y unas buenas propiedades eléctricas y de apantallamiento electromagnético.

Otra matriz utilizada es el ABS, en este caso se ha analizado que los resultados óptimos se alcanzan añadiendo la carga durante el proceso de *blending* del ABS a la temperatura adecuada. La estabilidad térmica del compuesto ha sido comprobada a 60°C durante una semana y los resultados no mostraron ninguna reducción de la capacidad de apantallamiento. Los mejores valores de eficiencia que se alcanzaron fueron de 44 dB a una frecuencia de 1 GHz ([65] Huang and Pai, 1997; [66] Huang and Pai, 1998).

Por otro lado, la utilización de un agente de acoplamiento resulta en muchos casos en una mejora de las prestaciones. Se ha utilizado como agente de acoplamiento “neopentil (dialli) oxi, tri (dioctil) pirofosfato titanato”, y como matriz polimérica una mezcla de PC y

ABS. Estos compuestos pueden llegar a alcanzar unos valores de eficiencia de 50 dB a una frecuencia de 1 GHz. También se han realizado trabajos con estos mismos materiales sin la utilización del agente de acoplamiento y los valores de eficiencia disminuyen hasta los 47 dB a la misma frecuencia ([67] Huang and Wu, 2000).

También se ha utilizado un composite formado por ABS como polímero matriz, al que se le añaden fibras de carbono y cargas de níquel recubiertas de grafito. Los resultados obtenidos son similares a los anteriormente comentados alcanzando 47 dB para una frecuencia de 1 GHz ([68] Huang and Chiou, 1998; [69] Jou et al., 2002).

A modo de resumen la muestra los principales valores obtenidos de eficiencia al apantallamiento para las mezclas de polímeros con partículas de grafito recubiertas de níquel.

**Tabla I.6.** Valores de SE a la EMI de diferentes compuestos de matriz polimérica con cargas de grafito recubiertas de níquel a una frecuencia de 1 GHz.

<b>Material</b>	<b>SE (dB)</b>
ABS	44
PC/ABS con agente acoplamiento	50
PC/ABS	47
ABS/fibra de carbono	47

## **II.OBJETIVOS**

## 1. Objetivos del trabajo experimental

El objetivo general de este trabajo experimental se centra en el desarrollo de materiales compuestos mediante la modificación de matrices de polipropileno por adición de nanofibras de carbono y nanotubos de carbono para su utilización en el sector textil.

Para alcanzar tal finalidad, se utilizarán procesos convencionales en el ámbito de la hilatura por fusión como pueden ser el mezclado en fundido (*compounding*) o la extrusión de monofilamentos, tratando de buscar que se mantenga la capacidad de conducir la electricidad, que aportan este tipo de partículas carbonosas (según la literatura), en los productos finalmente desarrollados que según se ha planteado serán distintas piezas obtenidas por impresión 3D.

Para alcanzar tal finalidad, se han planteado diferentes objetivos específicos que a continuación paso a detallar:

- Definir un estado del arte y de la tecnología vinculada al área de conocimiento donde se enmarca el presente trabajo de investigación.
- Concretar las diferentes materias primas a adquirir, así como los distintos equipos y equipamientos a utilizar para la correcta consecución del trabajo.
- Optimizar el mezclado en fundido del material polimérico con las distintas nanopartículas a aditar mediante procesos de *compounding*.
- Caracterización completa de los distintos materiales compuestos desarrollados a nivel físico-mecánico, a diferentes concentraciones de carga del aditivo funcional definido.
- Optimización y análisis de diferentes monofilamentos técnicos desarrollados a través de la extrusión en fundido de formulaciones de nanocompuestos previamente optimizados.
- Impresión 3D de placas demostradoras a partir de monofilamentos técnicos previamente optimizados.

Para alcanzar los objetivos previstos, se dispone del equipamiento necesario, como son: extrusoras, inyectoras, impresoras 3D... así como los distintos equipos de caracterización necesarios: dinamómetro, microscopía, reómetro, DSC, TGA, etc.

En cuanto a "*know-how*", se cuenta con el apoyo y gran conocimiento científico-técnico de todo el equipo humano de conforma el Instituto de Tecnología de los Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia en el campus de Alcoy, así como del Instituto Tecnológico Textil, AITEX.

## 2. Planificación para alcanzar los objetivos planteados

Con la finalidad de alcanzar los objetivos planteados se ha estructurado el trabajo en nueve bloques de investigación, los cuales se especifican a continuación.

### 1) Revisión bibliográfica acerca de las tecnologías y materiales relativos a la presente investigación.

En las fases iniciales del trabajo de investigación se ha llevado a cabo un completo y exhaustivo análisis del estado del arte, con el fin de poder llevar a cabo los diferentes trabajos de I+D definidos con la mejor base científico-técnica posible y obteniendo los mejores resultados posibles. En concreto, se ha generado una importante base de datos con artículos científicos en relación con distintos aspectos técnicos como:

- Líneas de investigación: se han analizado las líneas de investigación que en los últimos años se están llevando a cabo a nivel mundial en el área técnica que se enmarca la presente tesis, y que fundamentalmente se centran en: caracterización mecánica, caracterización eléctrica, caracterización térmica y comportamiento a la llama, caracterización de la dispersión y estructura, así como utilización de compatibilizantes y funcionalización.
- Nanotubos de Carbono: se han estudiado sus propiedades, así como los distintos tipos habitualmente utilizados en la mayoría de artículos científicos relacionados con la temática a trabajar en la presente investigación.
- Nanofibras de Carbono: se ha realizado un estudio análogo al realizado con los Nanotubos.
- Nanocompuestos poliméricos: se han analizado los diferentes tipos existentes, sus propiedades, la forma de procesarlos, o incluso sus principales campos de aplicación.
- Polipropileno: se han analizado las propiedades de este polímero, así como las diferentes marcas comerciales existentes y sus diferentes grados o tipos.
- Polímeros conductores: se ha analizado toda información científico-técnica referente a los distintos tipos: intrínsecos o extrínsecos.
- Sistemas de transformación de plásticos: se han analizado multitud de “papers” que citaban diversos procesos de materiales termoplásticos, en los cuales se incorporaban nanopartículas conductoras a través de diferentes métodos y procesos, entre los que destacan el compounding, la inyección, la extrusión, e incluso la impresión 3D por FDM (deposición en fundido).

- Equipos de análisis: se han estudiado todas las posibilidades en cuanto a la caracterización de materiales nanocompuestos, así como los equipos de caracterización disponibles para llevar a cabo este trabajo.
- Teoría de percolación: se ha estudiado la teoría de percolación para la determinación de la conductividad eléctrica en polímeros, analizando las distintas variables que pueden influir en los resultados de conductividad, así como los efectos de los tratamientos térmicos de recocido en polímeros a través de la Percolación dinámica.
- Campos de aplicación: se han analizado los campos de aplicación de los nanocompuestos a desarrollar en el presente trabajo de investigación, siendo los más destacados los siguientes: Automoción y aeronáutica, Aplicaciones eléctricas, Material deportivo, Sensores, Textiles, Implantes, Blindajes, Filtros y/o Apantallamiento electromagnético.

## **2) Definición de materias primas a utilizar, así como tecnologías de procesado.**

Una vez analizado el estado del arte se ha llevado a cabo la definición de los materiales a emplear durante la investigación, así como los equipos a utilizar:

- Polipropileno HP531S de Basell.
- Nanotubos de Carbono NC7000 de Nanocyl.
- Nanofibras de Carbono GANF del Grupo Antolín.
- Materias auxiliares para la realización de pruebas y ensayos de caracterización.
- Mezclado en fundido de los materiales: extrusora de doble husillo co-rotante disponible en AITEX.
- Fabricación de probetas: micro inyectoras disponibles en UPV.
- Obtención de monofilamentos: extrusora disponible en AITEX.
- Obtención de prototipos: varias Impresoras 3D por FDM disponibles tanto en la UPV como en AITEX.
- Equipos de caracterización: múltiples equipos de análisis físicos, mecánicos y químicos disponibles en la UPV.

## **3) Desarrollo y optimización de formulaciones en base Polipropileno aditivado.**

Con los materiales y equipos ya definidos, se ha procedido a la preparación de las mezclas en fundido del Polipropileno con los Nanotubos, así como con las Nanofibras. Para ello, se ha utilizado una extrusora de doble husillo co-rotante con dosificadores gravimétricos.

Con el objetivo de analizar de forma completa las propiedades de los nanocompuestos desarrollados se optó por preparar un amplio abanico de concentraciones (%) para ambos tipos de partículas, Nanotubos y Nanofibras de Carbono. Estas concentraciones van desde ninguna carga (polímero virgen) hasta una carga elevada (20%), en concreto, se prepararon las siguientes proporciones de aditivo:

- 20%, 10%, 5%, 4%, 3%, 2%, 1%, 0.5%, 0.2% y 0%.

Los parámetros de procesado se han ajustado según la experiencia previa en estos trabajos por parte del personal investigador, así como tras analizar las correspondientes publicaciones científicas recopiladas. Las variaciones en la carga incorporada influyen de forma importante en el comportamiento del material en el interior de la extrusora, ya que modifican su fluidez, lo cual nos lleva a modificar temperaturas y velocidades de trabajo durante su procesado.

#### **4) Estudio de las propiedades térmicas de los distintos materiales compuestos desarrollados.**

A partir de la obtención de las distintas formulaciones preparadas, tanto con Nanotubos como con Nanofibras de Carbono, se procedió al análisis de las propiedades térmicas de las mismas. Para ello, se utilizó la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para evaluar el inicio de la degradación termo-oxidativa del material, y la termogravimetría analítica (TGA) para estudiar los procesos de degradación y estabilidad térmica a altas temperaturas.

#### **5) Estudio de las propiedades mecánicas de los distintos materiales compuestos desarrollados.**

Para el estudio de las propiedades mecánicas de las distintas formulaciones de Polipropileno con CNTs y CNFs desarrolladas, se optó por inyectar probetas con el objetivo de poder llevar a cabo los diferentes ensayos de caracterización y determinar el comportamiento mecánico de las mezclas preparadas.

Se llevaron a cabo distintos ensayos de tracción, que permiten determinar parámetros resistentes fundamentales como el módulo de elasticidad, el alargamiento a rotura y la tensión de rotura. Como medida adicional a las propiedades mecánicas se han realizado también distintas mediciones de Dureza.

Por último, también se ha analizado como afecta la temperatura a las propiedades mecánicas de los materiales. Para ello, se ha efectuado un análisis térmico-mecánico con el objetivo de determinar la temperatura de reblandecimiento Vicat y poder establecer la estabilidad térmica de las distintas mezclas de Polipropileno con Nanofibras y con Nanotubos de Carbono. Para completar este análisis, adicionalmente

se llevaron a cabo unos ensayos térmicos dinámico-mecánicos que permiten determinar medidas de tensión, deformación y/o módulo elástico, en función de la temperatura y/o la frecuencia.

#### **6) Estudio de las propiedades reológicas de los distintos materiales compuestos desarrollados.**

Las mediciones reológicas son muy sensibles a la forma, el tamaño, la superficie, la estructura cristalina y a la dispersión de los rellenos en los nanocompuestos, por lo que resulta interesante realizar un estudio concienzudo de las propiedades reológicas en la procesabilidad de los compuestos dado el grado de importancia de estos.

Para analizar el efecto de las cargas de Nanotubos y/o Nanofibras de Carbono sobre la estructura interna del material obtenido, así como las propiedades de procesabilidad del Polipropileno Basell seleccionado se ha llevado a cabo un estudio de las propiedades reológicas de los materiales compuestos desarrollados, en estado fundido.

Se han analizado los valores de la viscosidad real de los nanocompuestos tras haber sido obtenidos experimentalmente y haber aplicado las correcciones de Bagley y Rabinowitch correspondientes.

#### **7) Estudio de las propiedades microscópicas de los distintos materiales compuestos desarrollados.**

Para el estudio de propiedades microscópicas de CNTs y CNFs en la matriz polimérica de Polipropileno se ha empleado la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Esta técnica permite la observación, caracterización y estudio de la estructura y morfología de muestras sólidas poliméricas mediante la difracción de un haz de electrones, para determinar su efecto sobre las propiedades físicas y térmicas, así como también sobre la dispersión de las nanopartículas en el seno de la matriz polimérica.

#### **8) Estudio de las propiedades eléctricas de los distintos materiales compuestos desarrollados.**

Para determinar la capacidad de conducir la electricidad de los diferentes materiales desarrollados se ha medido su resistividad, tanto volumétrica como superficial, así como el tiempo en que se reduce el potencial eléctrico superficialmente.

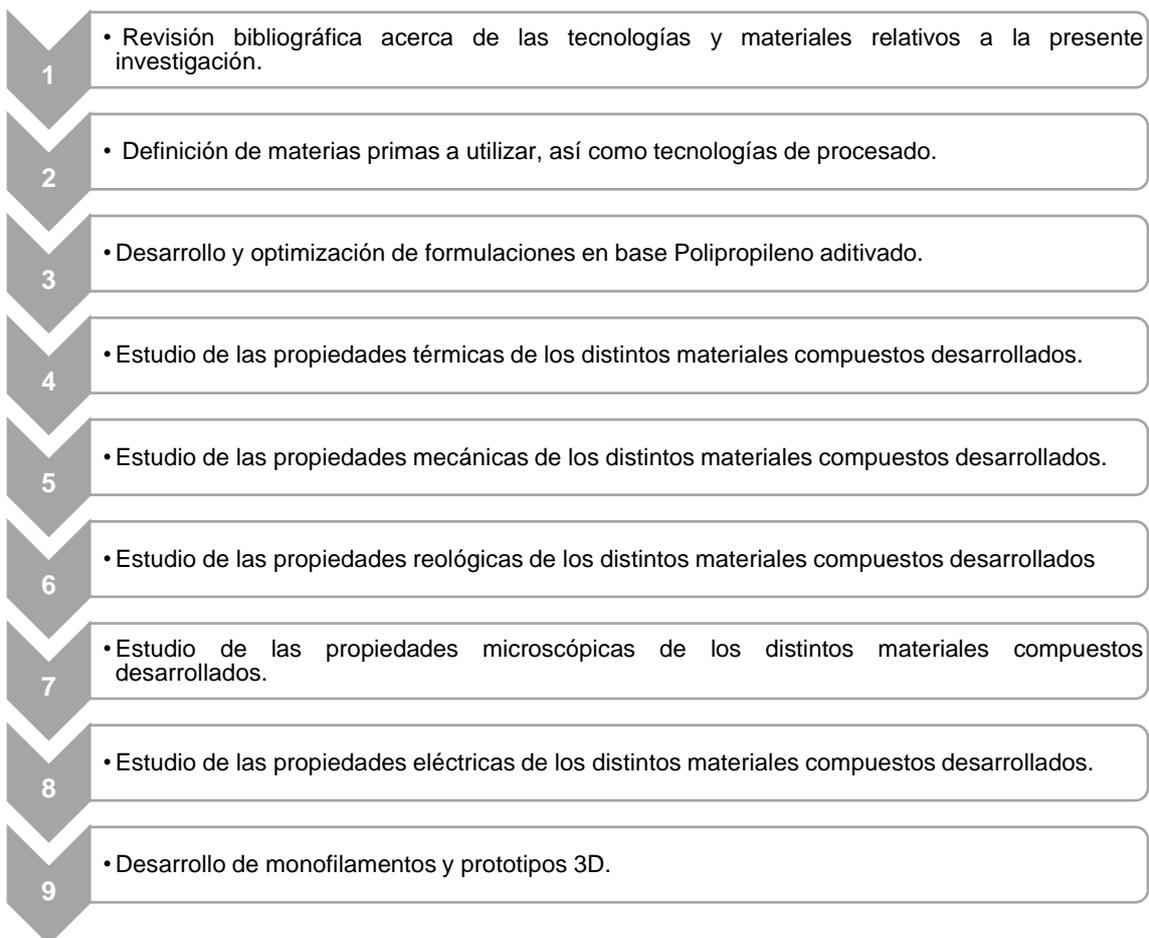
Se ha aplicado la teoría de percolación, con la finalidad de determinar las propiedades eléctricas de los materiales, al incorporar cargas con capacidad conductora. Se ha obtenido la cantidad (% en peso) de aditivo al cual el material llega al umbral de percolación, debido a una importante variación en sus valores de resistividad. Las

mediciones se han realizado sobre los diferentes materiales con y sin tratamiento térmico de recocido.

### 9) Desarrollo de monofilamentos y prototipos 3D.

Una vez analizadas todas las propiedades detectadas y requeridas se fijó un porcentaje de carga, para cada una de las nanopartículas utilizadas, con el cual se desarrollarían monofilamentos técnicos den uso en impresión 3D, con el objetivo de analizar si procesados posteriores podían modificar el comportamiento de los materiales desarrollados, sobre todo las propiedades de conducir la electricidad.

En la Figura II.1 podemos ver cada uno de los bloques de investigación llevados a cabo durante la presente investigación doctoral, con la finalidad de alcanzar los objetivos planteados en la fase inicial del trabajo.



**Figura II.1.** bloques de investigación llevados a cabo durante la presente investigación doctoral



### **III. EXPERIMENTAL**



# 1. Materiales

Los materiales necesarios para el desarrollo de la parte experimental tras haber realizado un estudio del estado del arte y haber analizado los requisitos de los desarrollos a realizar han sido: como matriz polimérica un Polipropileno adecuado para hilatura por fusión, y como aditivos funcionales Nanotubos de Carbono y Nanofibras de Carbono. A continuación, detallamos las especificaciones técnicas y particularidades de cada uno de ellos.

## 1.1. Polipropileno

El Polipropileno (PP) es un polímero de hidrocarburo lineal, expresado como  $C_nH_{2n}$ . El PP, como el polietileno y el polibuteno (PB), es una poliolefina o polímero saturado. El polipropileno es uno de los polímeros más versátiles que están disponibles en el mercado como aplicación, tanto como plástico como como fibra.

Siguiendo el trabajo de Ziegler en Alemania, el profesor Giulio Natta en Italia perfeccionó el proceso para producir polímeros "estereorregulares". Natta produjo la primera resina de Polipropileno en España en 1954. Natta utilizó catalizadores desarrollados para la industria del polietileno y aplicó la tecnología al gas propileno.

Estos nuevos polímeros con su capacidad de cristalizar rápidamente se hicieron muy populares y actualmente el Polipropileno es un producto muy exitoso en muchas áreas. La producción comercial comenzó en 1957 y el uso de polipropileno ha mostrado un fuerte crecimiento desde esta fecha.

La versatilidad del polímero, es decir, la capacidad de adaptarse a una amplia gama de métodos de fabricación y aplicaciones, lo ha llevado a tasas de crecimiento sostenidas, permitiéndole abrirse un gran número de aplicaciones como: componentes de automoción, alfombras, indumentaria, film (OPP), cintas, espumas, etc.

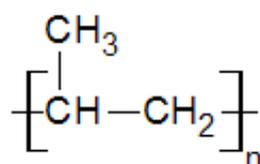
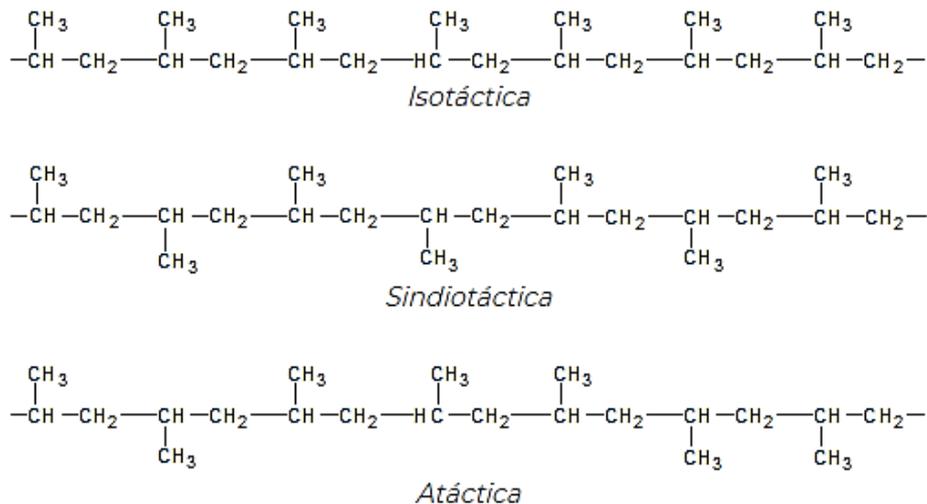


Figura III.1. Estructura del monómero del polipropileno

Fundamentalmente, el Polipropileno puede presentarse en forma de **Homopolímero** y de **Copolímero** ([70] Calhoun, 2010). Adicionalmente, puede agruparse en tres grandes tipos, dependiendo de la posición del grupo CH<sub>3</sub> (metilo).

Si todos los grupos metilo en el Polipropileno están en un lado se trata de PP Isotáctico, si están en lados alternos hablamos de PP Sindiotáctico y si están colocados al azar se trata de PP Atáctico. Estas posibilidades se muestran en la Figura III.2, siendo las propiedades de cada tipo de polímero bastante diferentes entre sí, principalmente porque los PP Isotácticos y Sindiotácticos tienen cadenas ordenadas y, por lo tanto, pueden cristalizar, pero en cambio las cadenas Atácticas son bastante irregulares y no pueden cristalizar. El PP Isotáctico es la forma común del material comercial, aunque el PP Atáctico se utiliza como aglutinante para papel, por ejemplo. El PP Sindiotáctico se empezó a comercializar en 1997, utilizándose para su obtención una nueva familia de catalizadores, conocidos como metallocenos ([71] Karian, 2003).



**Figura III.2.** Diferentes estructuras del Polipropileno

El Polipropileno homopolímero es el más ampliamente utilizado. Sólo contiene monómeros de propileno en forma de sólido semicristalino. Sus principales aplicaciones incluyen embalaje, textiles, salud, automoción y aplicaciones eléctricas .

Por otro lado, el Polipropileno **Copolímero** se divide aleatorios y por bloques producidos por la polimerización de propeno y etanol ([72] Hongjun et al., 1999).

- El copolímero de propileno aleatorio (*random*) se produce al polimerizar juntos eteno y propeno. Habitualmente se incorpora un 6% en masa de eteno de forma aleatoria en la cadena de polipropileno. Estos polímeros son flexibles y tienen una buena capacidad óptica, haciéndolos adecuados para aplicaciones que

requieran transparencia y para productos que requieran una apariencia excelente.

- El copolímero de propileno por bloques Contiene un alto contenido en eteno, entre un 5 y un 15 %. Tiene unidades de comonomero dispuestas en un patrón regular o bloques. El patrón regular hace que el termoplástico sea más resistente y menos quebradizo que el copolímero aleatorio. Estos polímeros son adecuados para aplicaciones que requieren alta resistencia, como se requiere en usos industriales.

### 1.1.1. Moplen HP531S

El Polipropileno seleccionado para el desarrollo de las pruebas ha sido un Homopolímero grado Moplen HP531S de la empresa Lyondell Basell. Su utilización se justifica por la existencia de distintas publicaciones científicas (similares a la nuestra) en las que se cita éste como base de sus investigaciones ([73] *Fages Santana, 2013*).

**Tabla III.1.** Distintas propiedades de Polipropileno de Basell tipo Moplen HP561S

Propiedades	Método	Valor
<b>Físicas</b>		
Índice de fluidez (MFR) (230 °C/2.16 kg)	ISO 1133	33 g/10 min
Índice de fluidez en volumen	ISO 1133	44 cm <sup>3</sup> /10 min
<b>Mecánicas</b>		
Esfuerzo de tracción	ISO 527-1,-2	34 MPa
Resistencia a la tracción en la rotura	ISO 527-1,-2	> 50%
Resistencia a la tracción (rendimiento)	ISO 527-1,-2	9.5%
Módulo de flexión	ISO 527-1,-2	1.390 MPa
<b>Térmicas</b>		
HDT B (0.45 MPa)	ISO 75B-1,-2	81 °C
Temperatura de reblandecimiento Vicat (A50 (50 °C/h 10N))	ISO 306	153 °C
(B50 (50 °C/h 10N))		93 °C

Por otro lado, cabe destacar que Lyondell Basell es un distribuidor habitual de este tipo de poliolefinas. El grado seleccionado posee unas características adecuadas para la hilatura de filamentos, como puede verse en la Tabla III.1, donde se muestran sus propiedades físicas, mecánicas, y térmicas más importantes, de modo que se puedan alcanzar los objetivos planificados.

El Polipropileno seleccionado HP561S es del tipo homopolímero y posee una distribución del peso molecular muy estrecho, y adecuado para aplicaciones de extrusión. Está formulado con aditivos estabilizantes para evitar la formación de gases, además es adecuado para la fabricación multifilamentos de longitud infinita y continua, pudiendo ser POY, FDY o HT, e incluso para la obtención de telas no-tejidas del tipo spunbonding.

## 1.2. Nanofibras de Carbono

Las Nanofibras de Carbono (CNFs) se consideran materiales prometedores en diferentes disciplinas como dispositivos eléctricos y electrónicos, material de electrodos para baterías, supercondensadores y como sensores. Suelen ser útiles en aplicaciones en las que se requiere una alta conductividad eléctrica, que depende del estado de dispersión y percolación en los materiales de la matriz ([74] De Jong and Geus, 2000).

Las fibras de carbono fueron preparadas por primera vez por Thomas Edison en 1879 mediante la carbonización de hilos de algodón y bambú para la conversión de energía y su almacenamiento, posteriormente, en 1889 Hughes y Chamber fecharon una patente sobre nanofibras de carbono filamentosas obtenidas mediante pirólisis de gas. Las nanofibras de carbono tienen una ligera diferencia en su estructura si las comparamos con la fibra de carbono tradicional. Son muy versátiles, famosas por sus propiedades mecánicas, blindaje electromagnético, estabilidad eléctrica y térmica a pesar de su tamaño nanométrico.

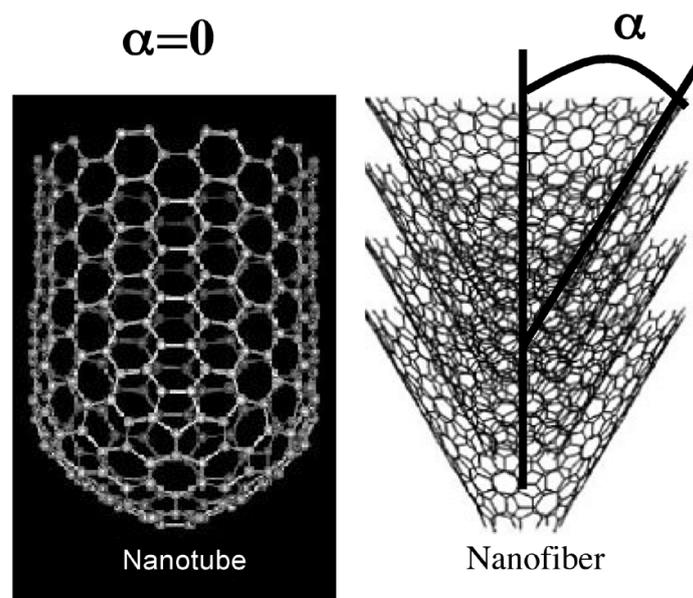


Figura III.3. Diferencia estructural entre CNT y CNF producido por CVD

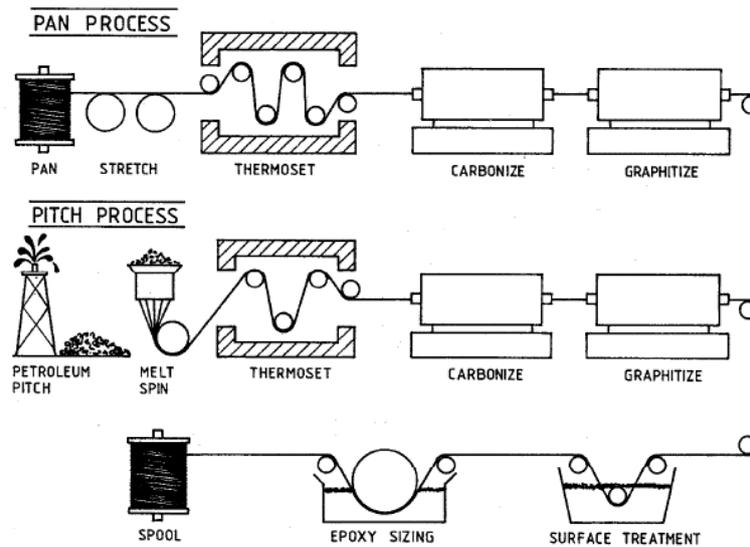
Las propiedades de la nanofibra de carbono dependen de su estructura, que depende de la técnica utilizada para su producción y de posteriores técnicas de postratamiento. Por lo general, las nanofibras de carbono son largas, fibrosas y dispuestas individualmente en capas perpendiculares al eje. El catalizador utilizado decide la disposición de la nanofibra de carbono. Las nanofibras tienen un diámetro medio que oscila entre 50 y 200 nm con un solo átomo de 0'1 a 0'5 nm, por lo que requieren técnicas avanzadas, especiales y microscópicas para estudiar sus propiedades.

### 1.2.1. Nanofibras GANF

Para el desarrollo experimental han sido utilizadas las Nanofibras de Carbono de una empresa española, en concreto, el Grupo Antolín. Las GANF (Grupo Antolin Nano Fiber) son fibras de carbono submicrométricas crecidas en fase vapor (*s-VGCF, submicron Vapor Grown Carbon Fibre*) con elevada relación de aspecto y una estructura altamente grafitica, lo que les confiere excelentes propiedades mecánicas y de conductividad eléctrica y térmica. Las GANF presentan propiedades intrínsecas correspondientes al grafito altamente cristalino, y gracias a su pequeñísimo diámetro y su alta relación de aspecto son capaces de formar una red conductora de percolación efectiva en matrices poliméricas a muy bajos niveles de carga, proporcionando además piezas con acabados superficiales superiores a los que se obtienen con otro tipo de aditivos conductores ([75] Pérez, 2006). Otras propiedades que convierten a las nanofibras de carbono en un extraordinario material para múltiples aplicaciones industriales son las siguientes:

- Coeficiente de expansión térmica moderado
- Reciclabilidad de los compuestos poliméricos
- Propiedades tribológicas
- Propiedades anticorrosión
- Elevada superficie específica
- Mejora de propiedades mecánicas

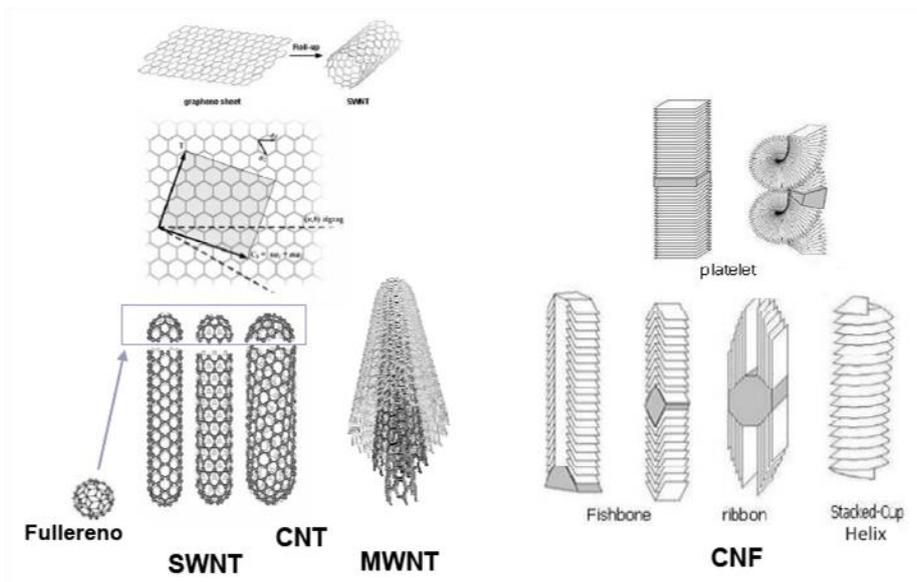
La fibra de carbono tradicional se obtiene mediante hilado de un precursor de carbono y posteriores tratamientos térmicos en distintas atmósferas. Este precursor es típicamente un polímero como rayón, poliacrilonitrilo (PAN) o brea (pitch).



**Figura III.4.** Obtención tradicional de la fibra de carbono

Las nanofibras de carbono crecidas en fase vapor por Grupo Antolín son fibras cortas que se producen de manera continua a partir de la descomposición de hidrocarburos en fase gaseosa en presencia de partículas catalíticas metálicas, por la técnica del catalizador flotante a temperaturas cercanas a 1100 °C

El Grupo Antolín fabrica nanofibras de carbono a escala industrial mediante un proceso continuo basado en la técnica del catalizador flotante. El método de fabricación desarrollado e implementado por el Grupo Antolín permite, a partir de precursores de bajo coste, obtener un producto más barato que el de sus competidores.



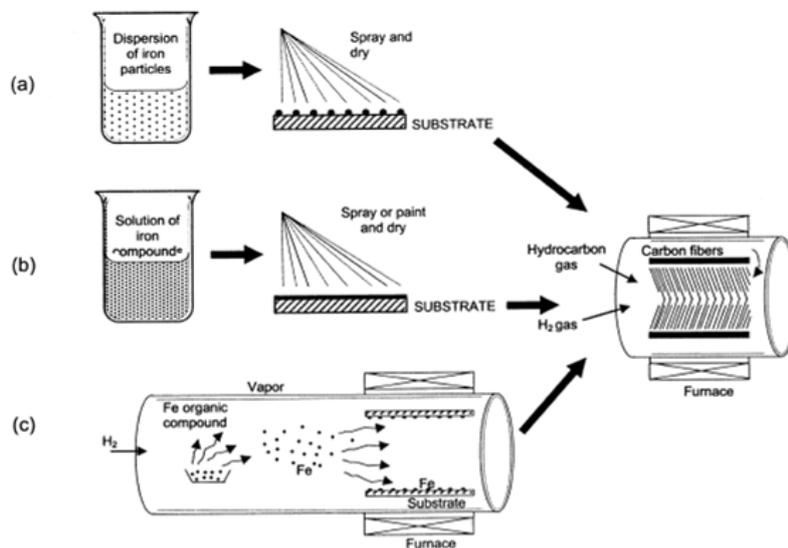
**Figura III.5.** Nanoestructuras fibrilares de carbono

Las nanofibras de carbono se obtienen mediante dos técnicas basadas en el Depósito Químico Catalítico en fase Vapor (en inglés, CCVD):

- Método de catalizador sobre sustrato.
- Método de catalizador flotante.

#### Método de catalizador sobre sustrato

Se trata de un método discontinuo, y que precisa la separación de las nanofibras de carbono del sustrato.



**Figura III.6.** Método de catalizador sobre sustrato

#### Método de catalizador flotante

El catalizador se introduce de manera continua en la cámara de reacción. Los hidrocarburos se descomponen sobre su superficie dando lugar al crecimiento y engrosamiento de las nanofibras de carbono.

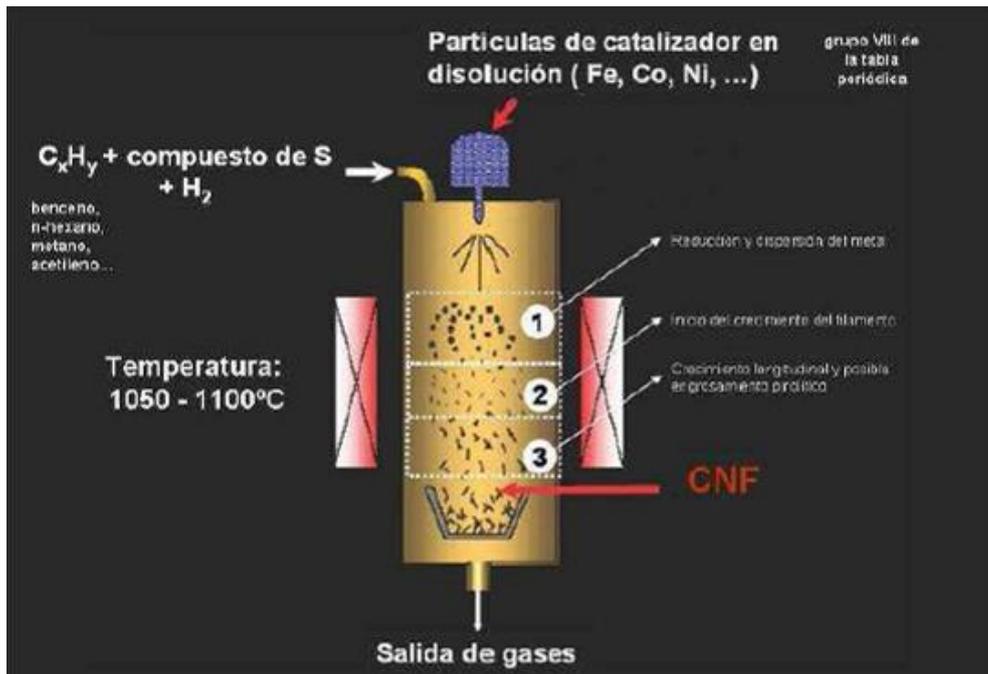


Figura III.7. Método de catalizador flotante

Algunos de los parámetros más característicos del proceso son:

- Temperatura: 1050 - 1100 °C.
- Partículas catalíticas: Elementos del grupo VIII de la tabla periódica como el hierro, níquel o cobalto, o aleaciones de ellos.
- Hidrocarburos como el benceno, n-hexano, metano y acetileno.

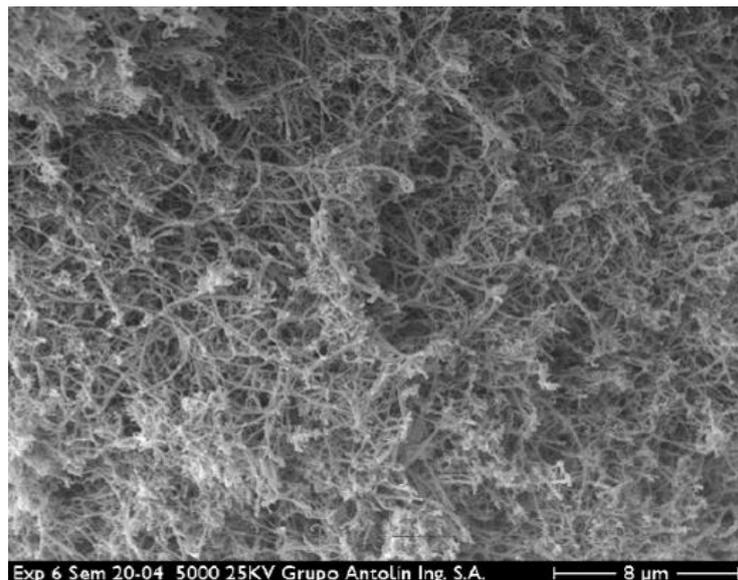
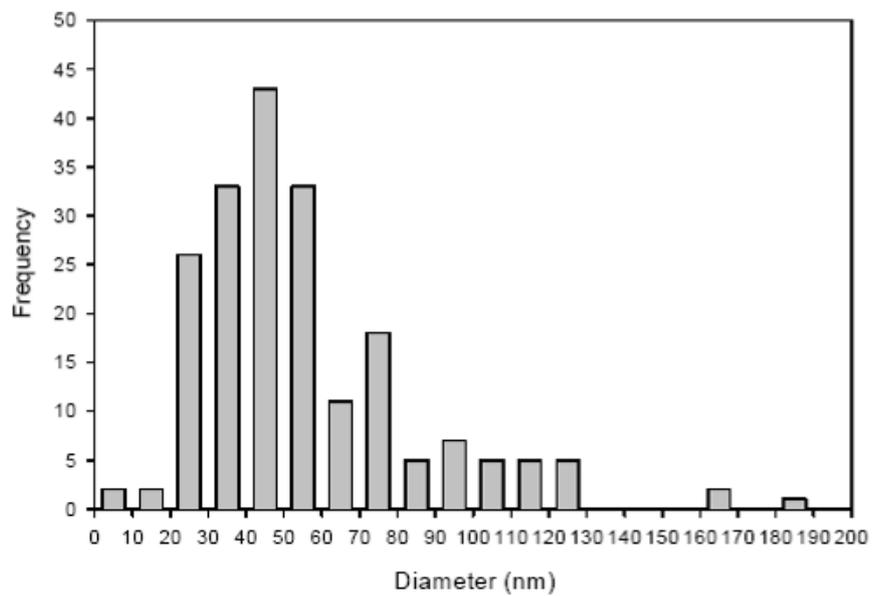
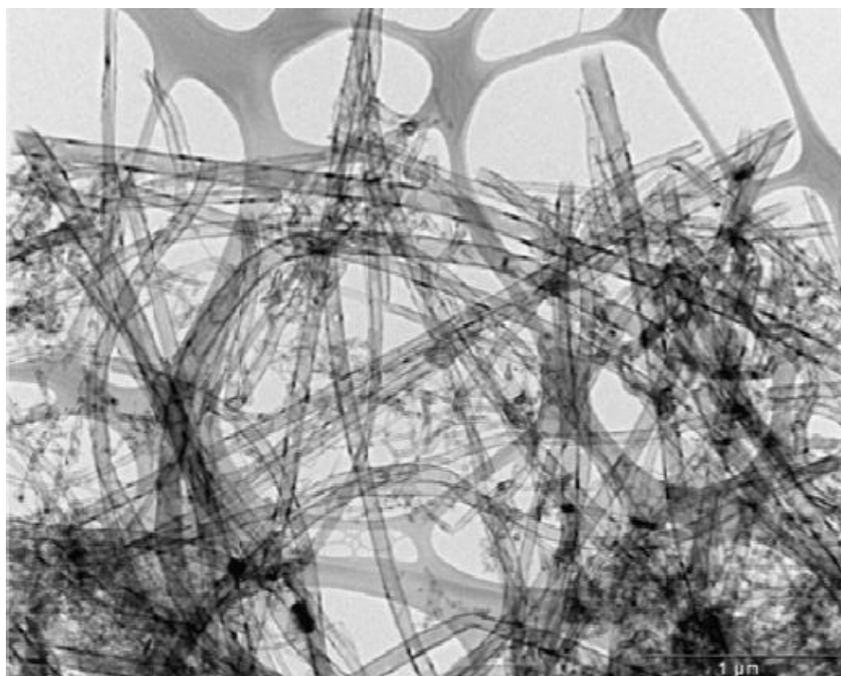


Figura III.8. Imagen SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) de las GANF



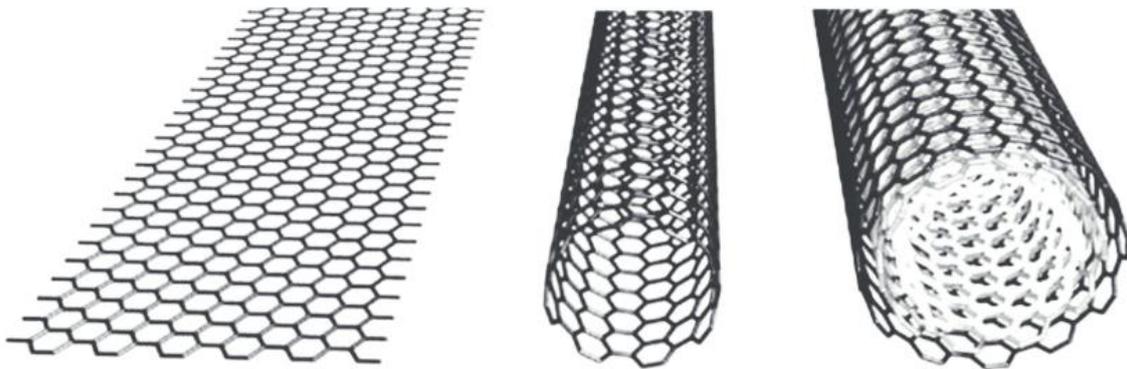
**Figura III.9.** Distribución de diámetros de las GANF



**Figura III.10.** Imagen TEM (Microscopía electrónica de transmisión) de las GANF

### 1.3. Nanotubos de Carbono

Los Nanotubos de Carbono (CNT) son moléculas cilíndricas que consisten en láminas enrolladas de átomos de carbono de una sola capa (grafeno). Pueden ser de pared simple (SWCNT) con un diámetro inferior a 1 nanómetro (nm) o de pared múltiple (MWCNT), formadas por varios nanotubos interconectados concéntricamente, con diámetros superiores a los 100 nm. Su longitud puede alcanzar varios micrómetros o incluso milímetros (Figura III.11).

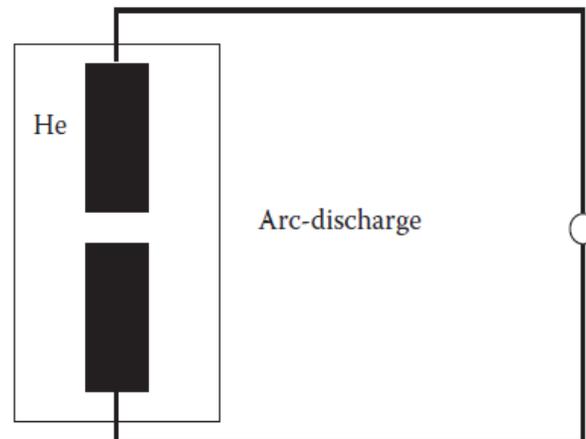


**Figura III.11.** Configuración de Nanotubos. Grafeno (Izda.), SWCNT (centro) y MWCNT (Dcha.)

Cada año se publican miles de artículos sobre CNT o áreas relacionadas y la mayoría de estos artículos dan el descubrimiento de los CNTs a Sumio Iijima quien, en 1991, publicó un artículo pionero en la publicación científica *Nature* ("*Helical microtubules of graphitic carbon*") informando sobre el descubrimiento de nanotubos de carbono de pared múltiple ([76] Iijima, 1991).

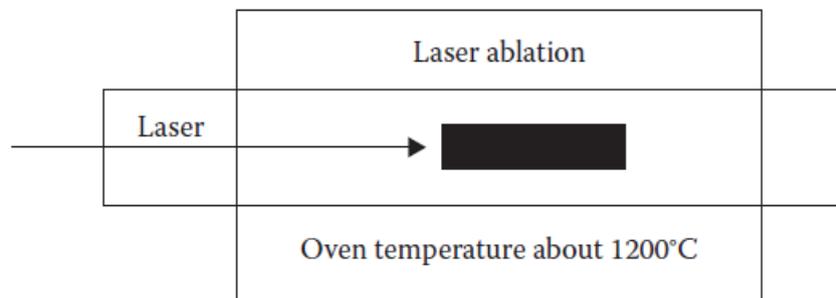
En la obtención de Nanotubos de carbono se pueden utilizar tres técnicas fundamentalmente: descarga por arco, ablación o vaporización laser, y deposición química de vapor ([77] Sattler, 2016; [78] Grady, 2011).

- Descarga por arco: En 1992 Tomás Ebbeser y Pullickel M. Ajayan, del laboratorio de investigación fundamental de NEC, publicaron el primer método de fabricación de cantidades macroscópicas de nanotubos. Consiste en conectar dos barras de grafito con diámetros de 0.5 a 40 mm a una fuente de alimentación con voltaje de 20 - 50 V, separarlas unos milímetros y accionar un interruptor. Al saltar una chispa de corriente DC de 50 - 120 A entre las barras y una presión base de 400 torr de helio, el carbono se evapora en un plasma caliente. Parte del mismo se vuelve a condensar en forma de nanotubos.



**Figura III.12.** Diagrama del método por descarga de arco voltaico

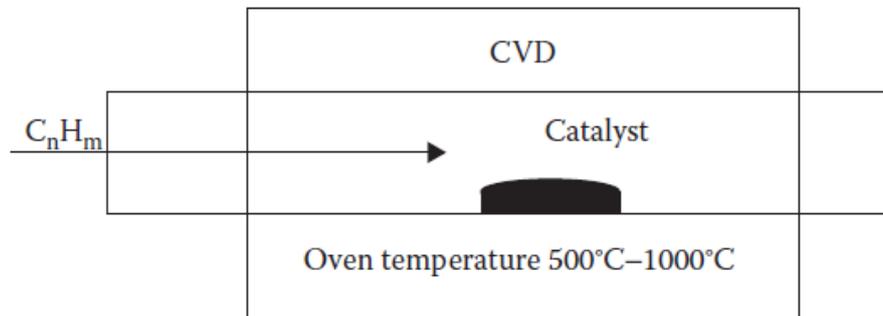
- Ablación laser: Un Grupo de la Universidad de Rice se ocupaban del bombardeo de un metal con impulsos intensos de láser para producir moléculas metálicas más extravagantes, cuando les llegó la noticia del descubrimiento de los nanotubos. En su dispositivo sustituyeron el metal por barras de grafito. No tardaron en producir nanotubos de carbono utilizando pulsos de láser en lugar de electricidad para generar el gas caliente ( $1.200^{\circ}\text{C}$ ) de carbono a partir del que se formaban los nanotubos. Ensayaron con varios catalizadores (Fe, Co, Ni), y lograron por fin, las condiciones en que se producen cantidades prodigiosas del autobús de pared única.



**Figura III.13.** Esquema del sistema horno-laser (ablación)

- Crecimiento químico de vapor, CVD: Morinubo Endo de la Universidad de Shinshu en Nagano introdujo en la fabricación de nanotubos el método de la deposición química en fase vapor. Se coloca un sustrato que actúa como catalizador de Fe, Co o Ni formando un film fino de 1 a 50 nanómetros de espesor en un horno de atmósfera inerte de helio a baja presión, se calienta  $600^{\circ}\text{C}$  y lentamente se añade gas de metano, acetileno o benceno, liberándose átomos de carbono que se pueden recombinar en forma de nanotubos.

Debido a las altas temperaturas el metal (catalizador) se aglutina en nanopartículas separadas que sirven como centros de crecimiento que formarán la base de los nanotubos; por lo tanto, el tamaño de las partículas define el diámetro del nanotubo que será creado.



**Figura III.14.** Esquema del método por CVD

Además de sus propiedades eléctricas, que heredan del grafeno, los CNTs también tienen propiedades térmicas y mecánicas únicas que los hacen interesantes para el desarrollo de nuevos materiales:

- su resistencia mecánica a la tracción puede ser 400 veces superior a la del acero;
- son muy ligeros: su densidad es una sexta parte de la del acero;
- su conductividad térmica es mejor que la del diamante;
- tienen una relación de aspecto muy alta superior a 1000, es decir, en relación con su longitud son extremadamente delgadas;
- al igual que el grafito, son muy estables químicamente y resisten virtualmente cualquier impacto químico a menos que estén expuestos simultáneamente a altas temperaturas y oxígeno, una propiedad que los hace extremadamente resistentes a la corrosión;
- su interior hueco se puede rellenar con varios nanomateriales, separándolos y protegiéndolos del entorno circundante, una propiedad que es extremadamente útil para aplicaciones de nanomedicina como la administración de fármacos.

En la Tabla III.2 se muestran algunas de las principales propiedades de los CNTs ([79] *Neciosup Neciosupp*, 2010).

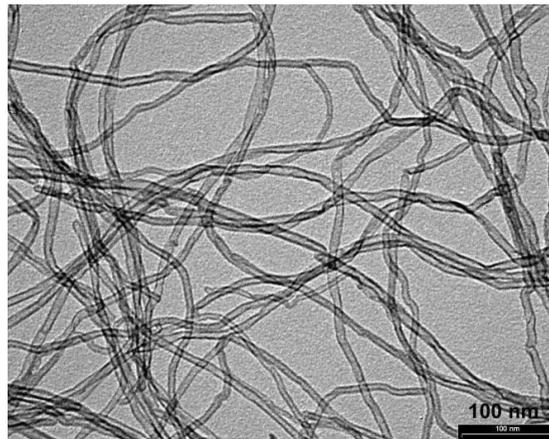
Tabla III.2. Propiedades de los nanotubos de carbono

Propiedad	Nanotubos de pared única	Comparación con otras sustancias o elementos
Tamaño	0.6 a 1.8 nm de diámetro	La litografía de haz electrónico puede crear líneas de 50 nm de ancho
Densidad	1.33 a 1.40 g/cm <sup>3</sup>	El aluminio tiene una densidad de 2.7 g/cm <sup>3</sup>
Resistencia a la tracción	45 millones de Pa	Las aleaciones de acero de alta resistencia se rompen alrededor de 2 mil millones de Pa
Elasticidad	Pueden doblarse a grandes ángulos y vuelven a su estado original sin daño	Los metales y las fibras de carbón se fracturan ante similares esfuerzos
Capacidad de transporte de corriente	Estimada en mil millones de amperes por cm <sup>2</sup>	Los alambres de cobre se funden a un millón de amperes por cm <sup>2</sup>
Emisión de campo	Pueden activar fósforos con 1 a 3 voltios si los electrodos están espaciados 1 micra	Las puntas de Molibdeno requieren campos de 50 a 100 voltios/m y tienen tiempos de vida muy limitados.
Transmisión de calor	Se predice que es tan alta como 6000 W/mK, a temperatura ambiente	El diamante casi puro transmite a unos 3.320 W/mK
Estabilidad térmica	Estable aun a 2800 °C en el vacío, y a 750 °C en el aire	Los alambres metálicos en microchips funden entre los 600 y los 1000 °C

Todas estas propiedades hacen que los nanotubos de carbono sean candidatos ideales para dispositivos electrónicos, químicos / electroquímicos y biosensores, transistores, emisores de campo de electrones, baterías de iones de litio, fuentes de luz blanca, celdas de almacenamiento de hidrógeno, tubos de rayos catódicos (CRT), descargas electrostáticas (ESD) y aplicaciones de blindaje eléctrico.

### 1.3.1. Nanotubos NC7000

Para el desarrollo experimental han sido utilizados los Nanotubos de Carbono de la serie NANOCYL<sup>®</sup> NC7000<sup>™</sup> ([80] *Nanocyl*, 2009) los cuales son nanotubos de pared múltiple obtenidos a través del método CCVD (“*catalytic chemical vapor deposition*”).



**Figura III.15.** Microscopía TEM de los Nanotubos NC7000™

Los NC7000™ son nanotubos en forma de tubo y formados completamente por átomos de carbono, los cuales poseen un diámetro de escala nanométrica. Éstos se pueden visualizar como un alambre enrollado junto a una malla de forma hexagonal continua y sin fin con átomos de carbono en los vértices de los hexágonos. Al actuar las fuerzas de Van der Waals, los NC7000™ tienden a formar aglomerados. En consecuencia, los Nanotubos NC7000™ tienen la apariencia de hollín de color negro, pero a escala de los nanómetros tienen una configuración similar a los espaguetis. Las propiedades de los NC7000™ de Nanocyl se muestran en la Tabla III.3.

**Tabla III.3.** Propiedades de los Nanotubos NC7000™

Propiedad	Unidades	Valor	Método de medida
Diámetro promedio	$10^{-9}$ m	9.5	Microscopio electrónico de transmisión (TEM)
Longitud promedia	$\mu$ m	1.5	Microscopio electrónico de transmisión (TEM)
Pureza del carbono	%	90	Análisis Termogravimétrico (TGA)
Transición metal oxido	%	<1%	Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS)
Carbón amorfo	-	*	Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM)
Área de superficie	$m^2/g$	250-300	Análisis de área BET
Resistividad volumétrica	$\Omega$ .cm	$10^{-4}$	Test interno (Resistividad en polvo)

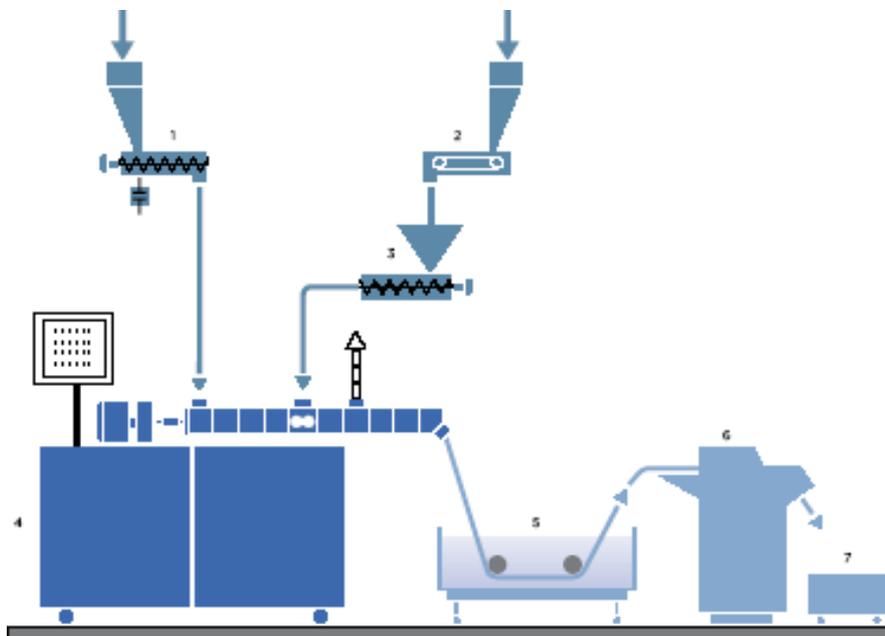
## 2. Equipos

En esta epígrafe de la parte experimental se presenta una minuciosa descripción de los equipos utilizados en el desarrollo de las diferentes mezclas preparadas (compounding), así como en subsiguientes procesados de estos materiales para la obtención de probetas (inyección), monofilamento (extrusión) y placa (impresión 3D).

### 2.1. Sistema de compounding

La planta piloto de compounding o mezclado en fundido de que dispone AITEX permite la aditivación de nanomateriales a polímeros termoplásticos y comprende los siguientes equipamientos:

- Alimentación del polímero y del nano material.
- Extrusión del polímero aditivado.
- Enfriamiento del fundido.
- Sistema de peletizado o corte.



**Figura III.16.** Diagrama del proceso de compounding completo

A continuación, se detallan las especificaciones técnicas de cada uno de los equipos empleados en el desarrollo de las diferentes mezclas ([81] Weinmann, 2007).

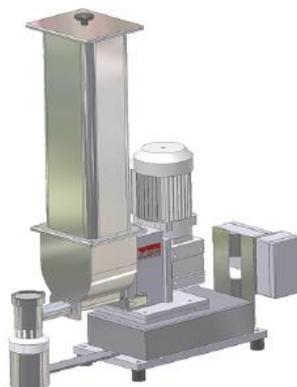
## 2.1.1. Sistemas de dosificación de material

La dosificación de los polímeros y de los aditivos se ha realizado utilizando dosificadores gravimétricos “*loss-in-weight*” (por pérdida de peso).

A continuación, se presentan las propiedades y especificaciones técnicas de estos equipamientos. Las condiciones de uso de estos equipos en el proceso de obtención de las mezclas se especifican en el Apartado 3. Procedimientos y métodos.

### 2.1.1.1. Dosificador gravimétrico de granza.

El dosificador gravimétrico de granza es del fabricante internacional Brabender Technologies KG, tratándose en concreto del modelo *Brabender Loss-in-Weight Feeder* tipo DDW-MD2-DDSR20-10Q (Figura III.9).



**Figura III.17.** Dosificador DDW-MD2-DDSR20-10Q

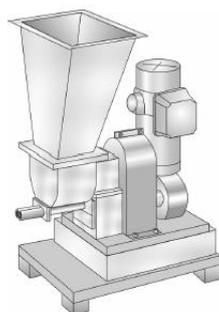
Las principales características de este dosificador pueden verse en la Tabla III.4

**Tabla III.4.** Principales especificaciones del dosificador de granza

Parámetro/unidad		Valor
Volumen (dm <sup>3</sup> )	Tolva rectangular	10
	Tolva cónica	20
Velocidad máxima de alimentación (dm <sup>3</sup> /h)	Husillo en espiral	335
	Husillo cóncavo	139

### 2.1.1.2. Dosificador gravimétrico de nanopartículas.

El dosificador gravimétrico de nanopartículas es también del fabricante internacional Brabender Technologies KG, tratándose en concreto del modelo *Brabender Loss-in-Weight* tipo DDW-MD1-MT-1 con alimentador Brabender *MiniTwin* (Figura III.10).



**Figura III.18.** Dosificador DDW-MD1-MT-1

Las principales especificaciones de este dosificador pueden verse en la Tabla III.5.

**Tabla III.5.** Principales especificaciones del dosificador de nanopartículas

Parámetro/unidad		Valor
Volumen (dm <sup>3</sup> )	Tolva rectangular	1
Velocidad máxima de alimentación (dm <sup>3</sup> /h)	Husillo cóncavo	1.8

### 2.1.2. Sistema de extrusión

Seguidamente, se presentan las características de la extrusora de doble husillo co-rotante de que dispone AITEX, y que ha sido empleada durante las pruebas de aditivación sobre la matriz de Polipropileno. El modelo ZSK 18 MEGALab de Coperion es la extrusora utilizada, en concreto una de doble husillo co-rotante.



**Figura III.19.** Modelo ZSK 18 MEGALab de Coperion

Esta extrusora, la ZSK 18 MEGALab de Coperion, está conformada por los siguientes módulos:

### 1. Módulo Motor

Este módulo consta de cuatro motores de corriente alterna conectados al eje principal. Estos cuatro motores están controlados por un inversor de frecuencia común. La caja de cambios reduce la velocidad del eje de los tornillos y distribuye el par de torsión entre los dos ejes de salida. Incluye un embrague de seguridad instalado entre la unidad principal y la caja de cambios.

**Tabla III.6.** Valores técnicos del motor de la máquina ZSK 18 MEGALab

<b>Energía máx. de las marchas reductoras (siendo la velocidad de tornillo 1200 rpm):</b>	9,5 kW
<b>Tolerancia de salida del par de torsión 0 – 1200 rpm:</b>	38 Nm
<b>Capacidad del depósito de aceite:</b>	1 litro
<b>Nivel de ruido a 1 metro de distancia (DIN 45635):</b>	68 + 2 dB(A)

### 2. Módulo de procesamiento

La zona de procesamiento puede configurarse a la medida de las necesidades puntuales de la investigación gracias a los fundamentos en los que se basa este módulo, puesto que los tornillos se componen por bloques modulares intercambiables, y cada

bloque dota de unas propiedades específicas a los tornillos, lo que permite la construcción de tornillos capaces de proporcionar tratamientos más o menos agresivos (por el perfil de su estructura).



Figura III.20. “Barrels” que conforman la extrusora

En la siguiente imagen se muestran los diferentes elementos que se pueden emplear a la hora de diseñar un husillo. Algunos de estos elementos son empleados para fundir el polímero (***kneading elements***) mientras que otros tan solo transportan el material a lo largo de la extrusora (***conveying element***). A fin de aumentar el tiempo de residencia del polímero en la extrusora se pueden emplear elementos de filete inverso, denominados en la bibliografía anglosajona como ***reversed flight element***. Este tipo de elementos son utilizados en aquellos casos donde, por diferentes motivos, se requiere que el polímero permanezca durante un mayor tiempo en la extrusora.

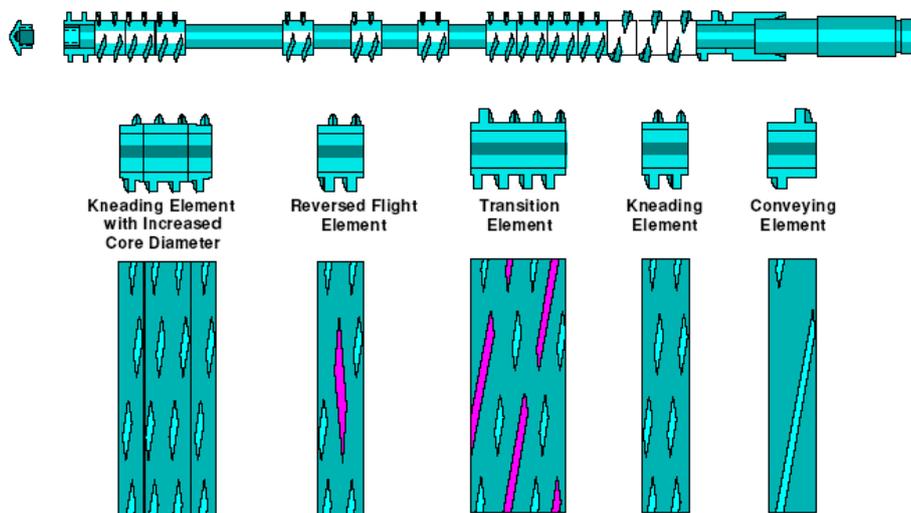


Figura III.21. Componentes que forman los husillos

Los diferentes elementos que componen el husillo de extrusión son ensamblados en un eje metálico, tal y como se muestra en la Figura III.22. De esta forma, variando la posición de los diferentes elementos es posible modificar el perfil del husillo de extrusión.



**Figura III.22.** Husillos ensamblados a los largo de un eje conformando el tornillo

### 3. Circuito de agua

La extrusora debe estar equipada con un sistema de refrigeración por agua capaz de estabilizar la temperatura del conjunto en el caso de que se alcancen temperaturas elevadas. El agua de refrigeración fluye desde el cabezal alimentador y es distribuida a las diferentes zonas de refrigeración. Las válvulas 2/2 del solenoide son accionadas automáticamente por el controlador. El vapor que se genera se reconduce de nuevo para ser reutilizado. Se hace uso de un cabezal de retorno para ello, que condensa el vapor en forma de agua caliente, la cual es enfriada nuevamente y entra otra vez en el circuito.

La unidad está compuesta por:

- un cabezal de alimentación.
- un cabezal de retorno.
- zona de enfriamiento permanente.
- zonas de control automático según especificaciones.
- sistema de conducción del agua.

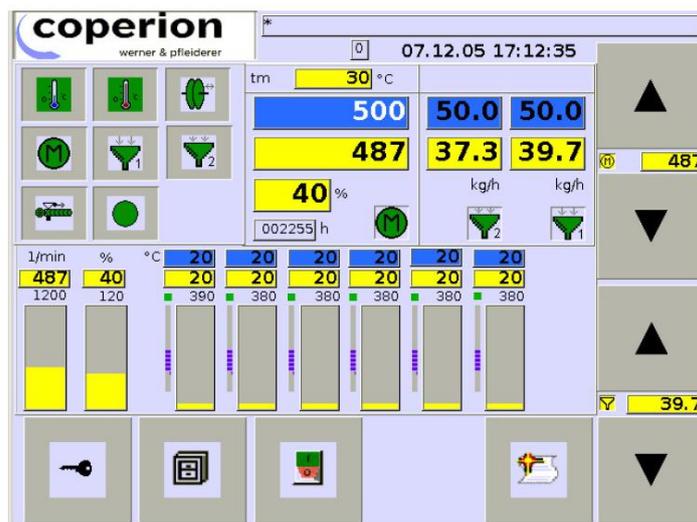
### 4. Sistema electrónico de la extrusora ZSK 18 MEGALab

Los elementos electrónicos esenciales del equipo son:

- Circuitos de medida de parámetros tales como la velocidad y el par de torsión, la presión y la temperatura.
- Control de temperatura de los tornillos mediante software, medición por medio de un par termoeléctrico Fe-CuNi.
- Interfaz de control mediante pantalla táctil y salida/entrada analógica.
- Circuitos de alimentación para calentamiento eléctrico.

- Circuitos auxiliares.
- Sistema de protección personal.
- Sistema para la conexión de accesorios externos.

Seguidamente se muestra una imagen de la pantalla táctil utilizada para manejar el equipo, un panel totalmente operativo mediante pulsaciones de la pantalla que ofrece información acerca de la extrusora y de las diversas unidades auxiliares conectadas a la misma.



**Figura III.23.** Pantalla táctil de control de la máquina

### 5. Entrada de alimentación lateral

Este elemento complementa a la unidad de alimentación principal y permite alimentar materia al equipo de una manera auxiliar a ésta. De esta manera se incrementa la funcionalidad del equipo al disponer de una segunda entrada de alimentación que permite introducir nano compuestos, aditivos en polvo, u otras sustancias.

### 6. Unidad de refrigeración del agua

Esta unidad se encarga de refrigerar el agua que enfría la sección de procesamiento. La unidad de refrigeración está montada sobre el marco de la extrusora, estando conectada eléctrica e hidráulicamente. Está compuesta por un intercambiador de calor, una bomba de circulación, un tanque de acero inoxidable, un sistema eléctrico y los elementos de seguridad.

### 7. Bomba de vacío rotativa

Este elemento de la máquina se utiliza para la eliminación de la materia volátil del producto. Está completamente ensamblada y conectada internamente. Se encuentra instalada en el marco de soporte de la extrusora. El sistema de control se encuentra ubicado en la cabina de la extrusora.

### 8. Válvula de inyección de líquidos

En la zona número 5 de la extrusora se ha habilitado una válvula para inyección de líquidos. Mediante un dosificador volumétrico de líquidos o una bomba de inyección de líquidos es posible adicionar nanopartículas en disolución como, por ejemplo, partículas de dióxido de titanio. Este tipo de compuestos son habitualmente generados in situ, es decir, en el seno de la disolución mediante una reacción de hidrólisis ácida o básica. Igualmente, durante el proceso de extrusión puede resultar conveniente emplear algún tipo de producto auxiliar en estado líquido, para lo cual se emplearía la válvula de inyección de líquidos.

## **2.1.3. Enfriamiento del fundido**

La función del baño de agua es enfriar los filamentos extruidos por el cabezal de hilatura, de manera que lleguen a la zona de corte lo más fríos posibles. Los filamentos se introducen en el baño de agua conducidos por medio de diferentes rodillos de nylon.

## **2.1.4. Peletizado o corte**

La peletizadora se utiliza para cortar los filamentos ya fríos y secos. Los filamentos son introducidos en el alimentador, y son agarrados por un par de bobinas y llevados al rotor de la peletizadora donde se procede a su corte. El rotor está sincronizado con las bobinas de entrada.

**Tabla III.7.** Valores en equipo de peletizado

<b>Capacidad máxima de rendimiento</b>	50 kg/h
<b>Velocidad</b>	6-30 m/min

## 2.2. Equipo de inyección

El equipo de inyección utilizado para esta investigación es el modelo Babyplast 610P-Standard para preparar las probetas cuadrada a partir de las mezclas preparadas y, posteriormente, proceder a su caracterización mediante TEM y difracción de rayos X.



**Figura III.24.** Inyectora Babyplast 610P-Standard

Los principales atractivos de este equipo de microinyección Babyplast 610P-Standard son los siguientes:

- Display LCD retroiluminado.
- Páginas de fácil consulta gracias a las teclas multifunción.
- Gestiona y memoriza los parámetros de producción de hasta 100 moldes. La máquina está controlada íntegramente por dos potentes microprocesadores que controlan y gestionan los movimientos, los tiempos y las temperaturas del ciclo productivo. Control de las posiciones de inyección y cierre mediante transductores lineales. Todos los movimientos de la máquina son realizados por un grupo motobomba de alto rendimiento colocado en el depósito de aceite, fácilmente controlable. Gracias a la hidráulica proporcional, las presiones durante las fases del ciclo son gestionadas y memorizadas por la máquina.
- Gestión del motor mediante variador de frecuencia.
- Platos de la máquina especiales. La original concepción de los platos de la máquina, que funcionan siempre como porta-moldes, permite el montaje únicamente de las placas de la figura, reduciendo claramente el tiempo y el coste de los moldes.
- Seguridad molde. Aproximación en baja presión.
- Gestión del enfriamiento. La cantidad del líquido de enfriamiento en los diversos puntos de la máquina, incluido el molde, se regula a través de un caudalímetro.

- Calefacción del molde o la cámara caliente. La máquina dispone de una zona de calefacción a 230Volt para el molde o la cámara caliente. Para el molde, es posible utilizar resistencias de cartucho y controlar el calentamiento en % o en °C (mediante un termopar). También se puede utilizar una boquilla o una cámara caliente gestionando la calefacción desde la máquina.
- Inyección descentrable. El grupo de inyección tiene dos posiciones. Una central y un 25 mm más baja. En el caso de una sola figura en el molde y que no sea posible inyectar centralmente (motivos estéticos), se puede mantener la cavidad centrada respecto al molde, inyectando por el lado inferior.

A continuación, Tabla III.8, se presentan las especificaciones técnicas de este equipo especialmente diseñado para acometer pruebas de moldeo por inyección a escala laboratorio.

**Tabla III.8.** Datos técnicos de la micro inyectora utilizada

Características	Unid.	Datos				
		10	12	14	16	18
Diámetro Pistón	mm	10	12	14	16	18
Volumen	cm <sup>3</sup>	4	6,5	9	12	15
Presión Inyección	bar	2650	1830	1340	1030	815
Fuerza Cierre	KN	62,5				
Fuerza Apertura	KN	4				
Carrera Apertura	mm	30 - 110				
Fuerza Expulsión	KN	7,5				
Carrera Expulsión	mm	45				
Presión Hidráulica	bar	130				
Capac. Depósito Aceite	l	16				
Ciclo en vacío	seg	2,4				
Potencia Instalada	KW	3				
Peso	Kg	150				
Nivel De Ruido	db	<70				

Para la inyección de las muestras a tracción, así como para otros ensayos, se ha utilizado una inyectora industrial, de la marca Mateu-Sole (Barcelona, España) modelo 800/270H.



**Figura III.25.** Inyectora Mateu-Sole 800/270H

En la Tabla III.9 se muestran las principales especificaciones técnicas de la inyectora Mateu-Sole 800/270H.

**Tabla III.9.** Especificaciones técnicas del equipo de inyección Mateu-Solo 800/270H

Características	Unid.	Datos		
<b>UNIDAD DE INYECCIÓN</b>				
Diámetro del usillo	mm	30	35	40
Presión máxima de inyección	bar	2365	1736	1330
Volumen teórico de inyección	cm <sup>3</sup>	113	155	201
Velocidad regulable del usillo	min <sup>-1</sup>	252		
Par de giro del usillo	Nm	696		
Zona de calefacción	nº	4+1		
Potencia de calefacción	kW	41191		
<b>UNIDAD DE CIERRE</b>				
Fuerza de cierre	kN (Tm)	800 (80)		
Carrera máxima de apertura	mm	450		
Espesor mínimo del molde	mm	150 – 350		
Paso entre columnas H x C	mm	410 x 410		
Fuerza máxima de expulsión	kN	44		
Carrera máxima de expulsión	mm	130		
<b>GENERAL</b>				
Ciclos de vacío (Euromap 6a)	min <sup>-1</sup>	40		
Potencia total instalada	kW	27.5 - 28.5 - 30.5		
Peso neto de la máquina	Kg	5100		

## 2.3. Sistema de extrusión de monofilamentos

El sistema de extrusión de monofilamentos utilizado en el presente trabajo de investigación se ha llevado a cabo utilizando la planta experimental de que dispone AITEX, con la cual se pueden desarrollar todo tipo de monofilamentos, tanto mono como bicomponentes.



**Figura III.26.** Planta experimental de extrusión de monofilamentos de AITEX

De forma general, la planta experimental de extrusión de monofilamentos de AITEX está conformada por los siguientes dispositivos o componentes:

- Controlador Lógico Programable (PLC) para el control y modificación de los distintos parámetros de máquina, y que consiste en una pantalla táctil, integrada en el cuadro de maniobra de la planta piloto.
- Extrusoras: la máquina dispone de dos extrusoras, con tornillo de 25 mm de  $\varnothing$  y un L/D de 24:1 cada una. Lo cual permite poder obtener tanto mono como bicomponentes.
- Bombas: cada extrusora dispone de una bomba independiente, que suministra el caudal y la presión que el polímero fundido necesita en cada instante, y que se establece según la velocidad de trabajo marcada.
- Cabezales: se dispone también de un bloque de extrusión preparado para mono o bicomponentes, con sus consiguientes “*spinnerets*”, siendo múltiples las secciones posibles a obtener, así como diámetros o medidas de estos.
- Baños: para la recepción del material fundido procedente del sistema de extrusión se disponen de dos tipos de baños de agua, a utilizar dependiendo del material con que se trabaje:
  - Baño de agua estándar para enfriamiento de monofilamentos.
  - Depósito de agua caliente para estirado inicial. Longitud: 1’5m. Temperatura máx.: 98°C.

- Tren de estiraje: una vez pasados los baños, se disponen de forma intercalada los godets (rodillos) y los hornos pertinentes, con la finalidad de dar la orientación y/o estirado a los monofilamentos producidos.
  - 7 Godets de baja velocidad y 100 mm de  $\varnothing$  cada uno. Rango de velocidad: 5 - 50 m/min.
  - Horno de orientación por aire caliente. Medidas: 2000x75 mm. Temperatura máx.: 200 °C
  - 7 Godets de alta velocidad y 100 mm de  $\varnothing$  cada uno. Rango de velocidad: 20 - 200 m/min.
  - Horno de orientación por aire caliente. Medidas: 2000x75 mm. Temperatura máx.: 200 °C
  - 7 Godets de alta velocidad y 100 mm de  $\varnothing$  cada uno. Rango de velocidad: 20 - 200 m/min.
  - Horno de endurecimiento por aire caliente. Medidas: 2000x75 mm. Temperatura máx.: 200 °C
  - 7 Godets de alta velocidad y 100 mm de  $\varnothing$  cada uno. Rango de velocidad: 20 - 200 m/min.
- Bobinado: por último y una vez obtenido el monofilamento final, se dispone de una estación de bobinado de cuatro posiciones.

## 2.4. Sistema de impresión 3D por deposición en fundido

La impresora 3D utilizada en el presente trabajo de investigación es una es una ULTIMAKER S5, la cual utiliza el método denominado Fabricación de Filamento Fundido (FFF) que consiste en ir añadiendo, capa por capa, filamento polimérico fundido hasta completar la pieza deseada ([82] Ultimaker, 2019).



Figura III.27. Impresora ULTIMAKER S5 utilizada

La Ultimaker S5 está diseñada para funcionar continuamente y maximizar el tiempo de actividad. Sus especificaciones técnicas de alto nivel garantizan un rendimiento en el que puede confiar. Diseñada para lograr el éxito, la Ultimaker S5 es parte de la solución de impresión 3D Ultimaker completa, en la que confían cientos de miles de profesionales de todo el mundo.

- Gran volumen de impresión: 330 x 240 x 300 mm (13 x 9,4 x 11.8 pulgadas).
- Compatible con filamentos de fibra de carbono y vidrio de alta resistencia.
- Resolución de capa de hasta 20 micras (0,001 pulgadas).
- Sistema de filamento abierto: imprima con cualquier material de 2,85 mm.
- Interfaz de pantalla táctil de 4,7 pulgadas.

### 3. Procedimientos y métodos

Durante el desarrollo del presente trabajo de investigación se han elaborado diversas mezclas de Nanotubos y Nanofibras de Carbono sobre matrices de Polipropileno con el objetivo de obtener las mejores proporciones de los distintos materiales y así poder desarrollar nuevos monofilamentos técnicos con capacidad de conducir la electricidad a partir de la hilatura por fusión y su transformación posterior en forma de placa a través de la impresión 3D.

#### 3.1. Desarrollo de nanocompuestos en base Polipropileno

Se han realizado diferentes procesados de mezclas sobre matrices de Polipropileno con Nanotubos de Carbono y Nanofibras de Carbono con el objetivo de analizar el comportamiento de los nano compuestos preparados, así como para la preparación del material necesario para el procesado y elaboración final de distintas fibras termoplásticas en forma de monofilamento que a su vez se reprocesaran a través de impresión 3D.



**Figura III.28.** Distintas granzas de Polipropileno funcionalizadas durante el trabajo

Las mezclas procesadas se utilizaron para preparar placas inyectadas sobre las que poder caracterizar diversas propiedades físicas y/o mecánicas. Los materiales utilizados se pueden ver en la Tabla III.10.

**Tabla III.10.** Materiales utilizados para la preparación de las mezclas

Mezclas	Polipropileno	Aditivo
	PP 561S	CNFs (GANF)
	PP 561S	CNTs (NC 7000)

### 3.1.1. Desarrollo de mezclas en base Polipropileno con CNTs

Con el objetivo de poder analizar las propiedades y comportamiento de los CNTs en las matrices de polipropileno se han realizado distintas mezclas. El contenido de nanotubos de carbono se ha variado dentro del rango de 0,2 al 20% en peso. El Polipropileno utilizado para la elaboración de las diferentes mezclas es el PP561S de Basell. Las diferentes mezclas preparadas se detallan en la Tabla III.11.

**Tabla III.11.** Composición de las mezclas realizadas de PP con CNTs

Material	% CNTs
PP Basell 561S	0%
PP-CNTs 0,2%	0,2%
PP-CNTs 0,5%	0,5%
PP-CNTs 1%	1%
PP-CNTs 2%	2%
PP-CNTs 3%	3%
PP-CNTs 4%	4%
PP-CNTs 5%	5%
PP-CNTs 10%	10%
PP-CNTs 20%	20%

Para la elaboración de las diferentes mezclas se ha utilizado una extrusora Coperion de doble husillo co-rotante, instalada en el Instituto Tecnológico AITEX, la cual dosifica el material de forma gravimétrica y controla de forma exhaustiva las temperaturas de la masa fundida, con el fin de evitar sobrecalentamientos que puedan producir degradaciones del material utilizado. A continuación, la Tabla III.12 detalla los principales parámetros controlados durante el proceso.

**Tabla III.12.** Condiciones de procesado para la obtención de los compuestos de PP con CNTs

Zona	1	2	3	4	5	6	7
Temperatura °C	190	190	190	200	200	200	200

Velocidad de trabajo (rpm)	500
Torque (%)	39
Temperatura del fundido (°C)	207
Die	1 orificio (30 mm)
Velocidad del alimentador (rpm)	250
Velocidad de corte de la peletizadora (m/min)	15

### 3.1.2. Desarrollo de mezclas en base Polipropileno con CNFs

Con el objetivo de poder analizar las propiedades y comportamiento de las CNFs en las matrices de Polipropileno se han realizado distintas mezclas. El contenido de nanofibras de carbono se ha variado dentro del rango de 0.2 al 20% en peso. El Polipropileno utilizado para la elaboración de las diferentes mezclas es el PP561S de Basell. Las diferentes mezclas preparadas se detallan en la Tabla III.13.

**Tabla III.13.** Composición de las mezclas realizadas de PP con CNFs

Material	% CNFs
PP Basell 561S	0%
PP-CNF 0,2%	0,2%
PP-CNF 0,5%	0,5%
PP-CNF 1%	1%
PP-CNF 2%	2%
PP-CNF 3%	3%
PP-CNF 4%	4%
PP-CNF 5%	5%
PP-CNF 10%	10%
PP-CNF 20%	20%

Para la elaboración de las diferentes mezclas se ha utilizado una extrusora Coperion de doble husillo co-rotante, instalada en el Instituto Tecnológico AITEX, la cual dosifica el material de forma gravimétrica y controla de forma exhaustiva las temperaturas de la masa fundida, con el fin de evitar sobrecalentamientos que puedan producir

degradaciones del material utilizado. A continuación, la Tabla III.14 detalla los principales parámetros controlados durante el proceso.

**Tabla III.14.** Condiciones de procesado para la obtención de los compuestos de PP con CNFs

Zona	1	2	3	4	5	6	7
Temperatura °C	190	190	190	200	200	200	200

Velocidad de trabajo (rpm)	500
Torque (%)	39
Temperatura del fundido (°C)	207
Die	1 orificio (30 mm)
Velocidad del alimentador (rpm)	250
Velocidad de corte de la peletizadora (m/min)	15

### 3.2. Desarrollo de probetas inyectadas

A partir de los diferentes materiales compuestos desarrollados en la fase previa de compounding se inyectaron varios tipos de probetas normalizadas, las cuales se utilizaron para realizar diferentes ensayos de caracterización físico-mecánicas como son tracción y dureza; térmicos como Vicat y/o DTMA; caracterizaciones eléctricas; así como distintos análisis micro y macroscópicos.



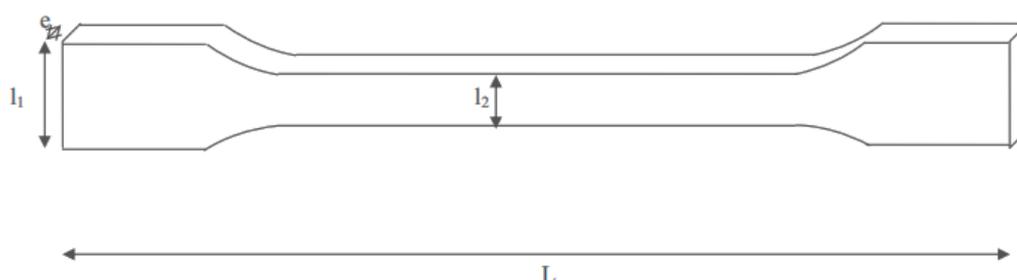
**Figura III.29.** Distintas probetas de tracción inyectadas.

Para la inyección de las diferentes probetas se utilizaron los equipos descritos en el apartado III.2.2 Equipo de inyección, siendo las mezclas utilizadas para el proceso de inyección las preparadas y descritas en la Tabla III.11 para Nanotubos de Carbono y en la Tabla III.13 para Nanofibras de Carbono.

**Tabla III.15.** Condiciones de procesado durante la inyección de probetas

Parámetro de inyección	Valor
Perfil de temperaturas (°C) [R1 (Plastificación)/R2 (Inyección)/R3 (Boquilla)/R4 (Molde fijo) / R5 (Molde móvil)]	215 - 220 - 230 - 45 - 45
Geometría del molde	Normalizadas
Recorrido del pistón de inyección (mm)	30
1ª Presión (bar)	125
2ª Presión (bar)	135
Tiempo de ciclo (s)	70

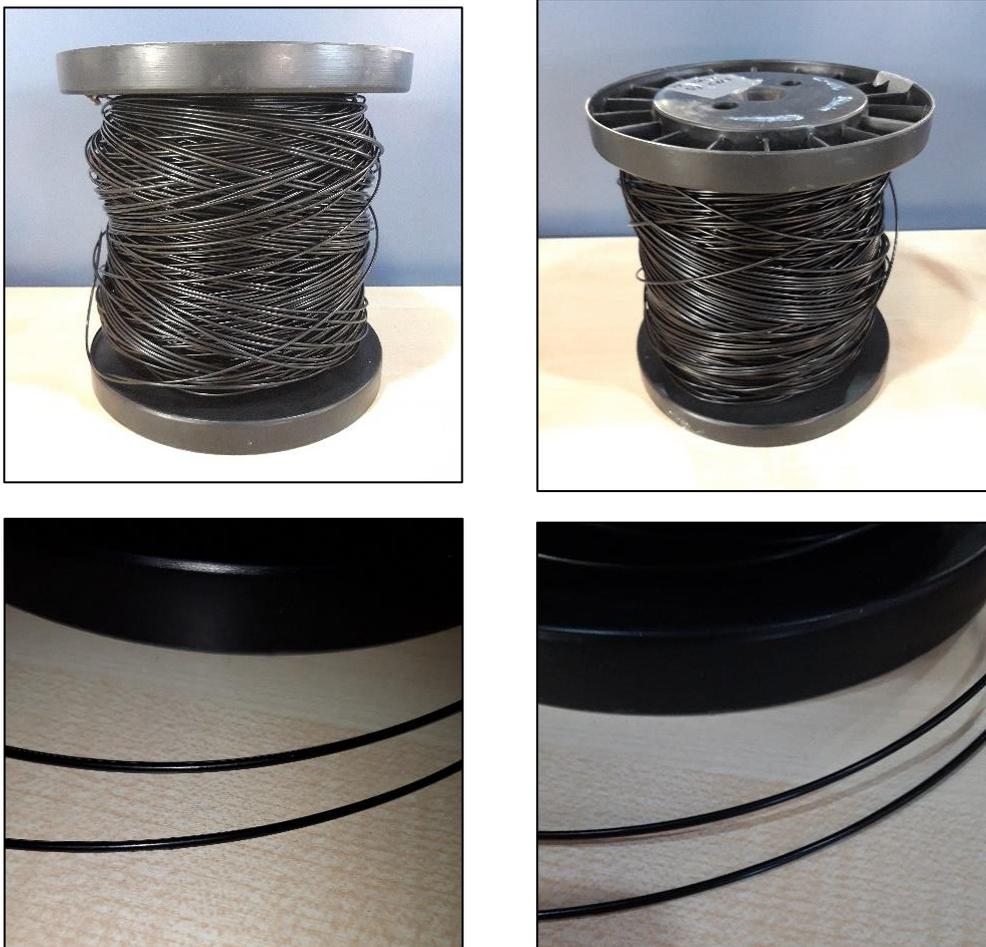
Las probetas inyectadas para los ensayos de tracción siguen la norma UNE EN ISO 527-1, la cual establece la forma y dimensiones descritas en la Figura III.30. Las dimensiones de las probetas inyectadas varían muy poco frente a lo establecido, y están exentas de torsión, rayaduras, oquedades, rechupes ni rebabas.



**Figura III.30.** Dimensiones de las probetas normalizadas inyectadas:  
e=4 mm;  $l_1=20$  mm;  $l_2=10$  mm;  $L=170$  mm.

### 3.3. Desarrollo de monofilamentos técnicos funcionalizados

Tras las distintas caracterizaciones realizadas y el análisis de la conductividad eléctrica de las distintas mezclas y probetas desarrolladas se opta por desarrollar monofilamentos a partir de los nanocompuestos óptimos según propiedades obtenidas. En concreto, para los Nanotubos de Carbono se ha utilizado la concentración del 1% y para Nanofibras de Carbono la del 5% de carga.



**Figura III.31.** Monofilamentos desarrollados durante el trabajo. Diámetro 2'85 mm

Para la extrusión de los monofilamentos descritos, se utilizó el equipo de que se dispone en AITEX y que está descrito en el apartado III.2.3 “Sistema de extrusión de monofilamentos” del presente trabajo de investigación, el cual consiste en una extrusora que funde el material para hacerlo pasar por un orificio (2.85 mm de diámetro) y posteriormente enfriarlo en un baño de agua, y ser estirado a través de unos rodillos y hornos de aire caliente.

Los principales parámetros de procesamiento utilizados durante el desarrollo de los monofilamentos se pueden ver en la Tabla III.16 para los Nanotubos de Carbono y en la Tabla III.17 para Nanofibras de Carbono.

**Tabla III.16.** Parámetros de procesamiento durante la extrusión del monofilamento PP-CNTs al 1%

<b>Cabezal</b>						
Cabezal de 2.85 mm de diámetro. Filtración 80mesh						
<b>Temperaturas (°C)</b>						
<b>Extrusora</b>			<b>Bomba</b>	<b>Cabezal</b>		
<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>T3</b>	<b>T4</b>	<b>T5</b>	<b>T6</b>	<b>T7</b>
225	235	240	235	235	235	235
<b>Bomba/cabezal</b>			<b>Godets</b>			
<b>P<sub>prepump</sub> (bar)</b>	<b>V<sub>pump</sub> (rpm)</b>	<b>P<sub>die</sub> (bar)</b>	<b>V<sub>godet1</sub> (m/min)</b>	<b>V<sub>godet2</sub> (m/min)</b>	<b>V<sub>godet3</sub> (m/min)</b>	<b>V<sub>godet4</sub> (m/min)</b>
50	6,1	51	12	66	65	64
<b>T<sub>Tank</sub> (°C)</b>		<b>T<sub>Draw Water</sub> (°C)</b>	<b>T Oven 1 (°C)</b>	<b>T Oven 2 (°C)</b>	<b>T Oven 3 (°C)</b>	
44		98	100	100	110	

**Tabla III.17.** Parámetros de procesamiento durante la extrusión del monofilamento PP-CNFs al 5%

<b>Cabezal</b>						
Cabezal de 2.85 mm de diámetro. Filtración 80mesh						
<b>Temperaturas (°C)</b>						
<b>Extrusora</b>			<b>Bomba</b>	<b>Cabezal</b>		
<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>T3</b>	<b>T4</b>	<b>T5</b>	<b>T6</b>	<b>T7</b>
220	230	235	230	235	235	235
<b>Bomba/cabezal</b>			<b>Godets</b>			
<b>P<sub>prepump</sub> (bar)</b>	<b>V<sub>pump</sub> (rpm)</b>	<b>P<sub>die</sub> (bar)</b>	<b>V<sub>godet1</sub> (m/min)</b>	<b>V<sub>godet2</sub> (m/min)</b>	<b>V<sub>godet3</sub> (m/min)</b>	<b>V<sub>godet4</sub> (m/min)</b>
48	7	54.5	11	55	54	53
<b>T<sub>Tank</sub> (°C)</b>		<b>T<sub>Draw Water</sub> (°C)</b>	<b>T Oven 1 (°C)</b>	<b>T Oven 2 (°C)</b>	<b>T Oven 3 (°C)</b>	
44		98	100	100	110	

### 3.4. Impresión 3D de piezas en base Polipropileno funcionalizado

Tras el desarrollo de los monofilamentos descritos en el apartado anterior, se procedió con los mismos a la impresión 3D de diferentes placas rectangulares de dimensiones 25x25x2 mm. En concreto, para los Nanotubos de Carbono se imprimió con un monofilamento cargado al 1% y para Nanofibras de Carbono con una carga del 5%.



**Figura III.32.** Placas rectangulares obtenidas por impresión 3D a partir de los nanocompuestos y monofilamentos desarrollados previamente (Izda. 5% CNFs; Dcha. 1% CNTs)

Para la impresión de las placas definidas con los monofilamentos desarrollados, se utilizó el equipo o impresora 3D descrita en el apartado III.2.4 “Sistema de impresión 3D por deposición en fundido” del presente trabajo de investigación, el cual consiste en un “mini-extrusor” (boquilla) que deposita el material fundido por capas y en tres dimensiones, y se alimenta a través del monofilamento polimérico de aporte.

Los principales parámetros de procesado utilizados durante el desarrollo de las placas se pueden ver en la Tabla III.18 para los Nanotubos de Carbono y en la Tabla III.19 para Nanofibras de Carbono.

**Tabla III.18.** Parámetros de procesado durante la impresión 3D del monofilamento PP-CNT 1%

<b>Extrusor</b>	PP-CNT 1%
<b>Boquilla</b>	Print Core AA 0.4 mm
<b>Calidad de Impresión</b>	Normal
<b>Relleno</b>	Denso. Triángulos.
<b>Altura de capa</b>	0.2 mm
<b>Ancho de línea</b>	0.3 mm
<b>Espesor de pared</b>	1 mm
<b>Temperatura</b>	230 °C
<b>Diámetro</b>	2.85 ± 0.10 mm
<b>Velocidad de impresión</b>	50 mm / seg

**Tabla III.19.** Parámetros de procesado durante la impresión 3D del monofilamento PP-CNF 5%

<b>Extrusor</b>	PP-CNF 5%
<b>Boquilla</b>	Print Core AA 0.4 mm
<b>Calidad de Impresión</b>	Normal
<b>Relleno</b>	Denso. Triángulos.
<b>Altura de capa</b>	0.2 mm
<b>Ancho de línea</b>	0.3 mm
<b>Espesor de pared</b>	1 mm
<b>Temperatura</b>	230 °C
<b>Diámetro</b>	2.85 ± 0.10 mm
<b>Velocidad de impresión</b>	50 mm / seg

## 4. Técnicas experimentales

Se ha llevado a cabo la realización de ensayos de caracterización térmica mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para evaluar el inicio de la degradación termo-oxidativa del material. Asimismo, se ha efectuado un análisis mediante termogravimetría analítica para estudiar los procesos de degradación y estabilidad térmica a altas temperaturas. Además, se han llevado a cabo de ensayos de tracción, que permiten determinar parámetros resistentes fundamentales como el módulo de elasticidad, el alargamiento a rotura y la tensión de rotura. Como medida adicional de las propiedades mecánicas se han realizado mediciones de dureza.

Se ha efectuado además un análisis térmico-mecánico para determinar la temperatura de reblandecimiento Vicat con el objeto de establecer la estabilidad térmica de las distintas mezclas de nano compuestos con Nanofibras y con Nanotubos de Carbono.

Por último, remarcar que también se ha llevado a cabo el análisis de conductividad eléctrica, tanto de las probetas inyectadas como de las impresas por 3D.

### 4.1. Calorimetría Diferencial de Barrido

Se ha utilizado la técnica de calorimetría diferencial de barrido para estudiar la estabilidad térmica de los compuestos desarrollados, así como la  $T^a$  de inicio de degradación de las distintas mezclas y materiales preparados.

#### 4.1.1. Fundamentos de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido puede ser de flujo de calor o de potencia compensada. En el primer caso, se mide la variación en el flujo de calor entre la muestra y la referencia cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. En el segundo caso se mide la potencia que hay que aportar o retirar del sistema para que muestra y referencia se mantengan a la misma temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. La DSC es una técnica cuantitativa que permite obtener información de la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y del calor involucrado en el proceso.

En los últimos años se está extendiendo el uso de equipos de DSC modulado (MDSC), cuya característica principal es que mediante la tecnología de modulación de la

temperatura (se superpone un programa de temperatura sinusoidal al perfil de temperatura lineal convencional) es posible separar el flujo total de calor en la componente cinética y la termodinámica ( $C_p$ ).

Aplicaciones de la Calorimetría Diferencial de Barrido:

- Estudio de transiciones de primer orden: fusión, solidificación, cristalización, etc...
- Estudio de polimorfismos.
- Identificación de polímeros.
- Estudios de polímeros: curado, transiciones vítreas, fusión, grado de cristalinidad.
- Estudios de oxidaciones.
- Determinación de purezas.
- Determinaciones de  $C_p$ .
- Estudios cinéticos.

#### 4.1.2. Equipos y técnicas empleadas

Los ensayos de caracterización de la estabilidad térmica y procesos de degradación de las mezclas de Polipropileno con nanofibras y con nanotubos de carbono se han llevado a cabo con un calorímetro diferencial de barrido DSC, con una célula de medida Mettler-Toledo 821 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland), perteneciente al conjunto de técnicas de análisis térmico-integrables de la serie STAR e-2000. En la Tabla III.20 se detallan las principales características técnicas del equipo utilizado.

**Tabla III.20.** Características del equipo DSC Mettler-Toledo 821 en la caracterización térmica

<b>Rango de temperatura</b>	$T_{amb}$ hasta 700 °C
<b>Precisión en temperatura</b>	$\pm 0,2$ °C
<b>Reproducibilidad temperatura</b>	$\pm 0,1$ °C
<b>Velocidad de calentamiento</b>	0 (condiciones isotérmicas) hasta 100 °C/min
<b>Velocidad de enfriamiento (aire)</b>	Máx. $T^a$ hasta 100 °C en 8-9 min
<b>Velocidad de enfriamiento (N<sub>2</sub> liq.)</b>	100 °C hasta -100 °C en 15 min
<b>Precisión medidas de entalpía</b>	$\pm 2$ %
<b>Tipo de sensor</b>	Cerámico
<b>Constante de tiempo de señal</b>	2,3 s
<b>Rango de medidas 100 °C</b>	$\pm 350$ mW
<b>Rango de medidas 300 °C</b>	$\pm 250$ mW
<b>Rango de medidas 700 °C</b>	$\pm 200$ mW
<b>Resolución</b>	0,04 $\mu$ W

Como crisoles de medida se han utilizado crisoles estándar de aluminio, de volumen neto 40 ml, con tapa de aluminio y con capacidad de sellado para evitar pérdidas de muestra. Se ha efectuado una calibración periódica de la célula DSC mediante el empleo de patrones de Indio y Zinc, con puntos y entalpías de fusión perfectamente conocidos. Las condiciones de ensayo utilizadas para cada una de las muestras se describen en la Tabla III.21.

**Tabla III.21.** Valores utilizados en los ensayos dinámicos DSC

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Cantidad de material	3-6 mg.
Tipo de atmósfera	aire
Rampa de temperatura	30-350 °C
Velocidad de calentamiento	5 °C·min <sup>-1</sup>

### **4.1.3. Ensayos realizados**

En la Tabla III.11 y Tabla III.13 para Nanotubos y Nanofibras de Carbono respectivamente se presentan las muestras ensayadas con el fin de determinar la estabilidad térmica de los nanocompuestos desarrollados.

## **4.2. Análisis termogravimétrico**

Empleando la técnica de Análisis Termogravimétrico se han analizado los procesos de degradación y estabilidad térmica a altas temperaturas de los distintos materiales compuestos desarrollados.

### **4.2.1. Fundamentos del análisis termogravimétrico (TGA)**

El análisis térmico se compone de una serie de técnicas instrumentales en las cuales se determinan parámetros físicos o químicos en función de la temperatura. En la técnica de TGA, se registran los cambios de peso de una muestra por efecto del cambio de temperatura, mediante rangos controlados de energía en una atmósfera específica.

Aplicaciones:

- Identificación de polímeros
- Determinación de humedad
- Aproximación del porcentaje en masa de mezclas
- Estabilidad térmica
- Descomposición térmica
- Cálculo de entalpías
- Análisis de composición

#### 4.2.2. Equipos y técnicas empleadas

El estudio de la estabilidad térmica de las mezclas a altas temperaturas se ha llevado a cabo con una termo balanza.

Los registros TGA se han realizado con una célula de medida Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 (*Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland*), perteneciente al conjunto de módulos de Análisis Térmico-integrables de la serie STAR e-2000. El horno empleado en este equipo es de tipo horizontal. Las principales características técnicas del equipo se detallan en la Tabla III.22.

**Tabla III.22.** Especificaciones del TGA modelo SDTA 851

<b>Rango de temperatura</b>	Tamb hasta 1100 °C
<b>Precisión de temperatura</b>	± 0,25 °C
<b>Reproducibilidad de temperatura</b>	± 0,15 °C
<b>Velocidad de calentamiento</b>	Tamb hasta 1100 °C en 5 min
<b>Velocidad de enfriamiento</b>	1000 °C hasta 100 °C en 20 min
<b>Rango de medidas balanza</b>	1 g o 5 g
<b>Resolución balanza</b>	1,0 µg
<b>Resolución SDTA</b>	0,005 °C
<b>Ruido SDTA</b>	0,01 °C
<b>Constante de tiempo de señal SDTA</b>	15 s

Los crisoles porta-muestras utilizados son de óxido de aluminio de 70 µl. Las condiciones de ensayo utilizadas para cada una de las muestras se muestran en la Tabla III.23.

**Tabla III.23.** Ciertas condiciones utilizadas en el ensayo TGA

Propiedad	Valor
Cantidad de material	8-10 mg.
Tipo de atmósfera	N <sub>2</sub>
Caudal	40 ml·min <sup>-1</sup>
Rampa de temperatura	50-900 °C
Velocidad de calentamiento	20 °C·min <sup>-1</sup>

### 4.2.3. Ensayos realizados

En la Tabla III.11 y Tabla III.13 para Nanotubos y Nanofibras de Carbono respectivamente se presentan las muestras ensayadas con el fin de determinar la degradación térmica de los nanocompuestos desarrollados.

## 4.3. Ensayos de Tracción

Para determinar los parámetros resistentes de las mezclas preparadas se han llevado a cabo distintos ensayos de tracción, lo que permite determinar parámetros resistentes fundamentales como el módulo de elasticidad, el alargamiento a rotura y la tensión de rotura.

### 4.3.1. Fundamentos del ensayo de tracción

El ensayo de tracción de un material consiste en someter a una probeta normalizada a un esfuerzo axial de tracción creciente hasta que se produce la rotura de la misma. Este ensayo mide la resistencia de un material a una fuerza estática o aplicada lentamente. Las velocidades de deformación en un ensayo de tensión suelen ser muy pequeñas.

### 4.3.2. Equipos y técnicas empleadas

El equipo utilizado ha sido una máquina electromecánica de tracción Elib 50 (Ibertest). El ensayo de tracción consiste en deformar una probeta a lo largo de su eje mayor, a

una velocidad constante y aplicando una fuerza determinada hasta que la probeta se rompa o hasta que el alargamiento alcance un valor previamente elegido. En el ensayo se miden la carga soportada por la probeta y el alargamiento de ésta.



**Figura III.33.** Equipo de tracción Elib 50 de Ibertest.

Las propiedades de tracción son las más importantes indicaciones de resistencia de un material. La fuerza necesaria para tirar de las probetas se determina juntamente con el alargamiento de rotura. Para la realización de los ensayos de tracción se ha seguido la norma UNE EN ISO 527-1, con una carrera constante de  $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

### 4.3.3. Ensayos realizados

En la Tabla III.11 y Tabla III.13 para Nanotubos y Nanofibras de Carbono respectivamente se presentan las muestras con las que se prepararon las probetas ensayadas con el fin de determinar las propiedades resistentes de los nanocompuestos desarrollados. Las condiciones del ensayo de tracción están especificadas en la Tabla III.24.

**Tabla III.24.** Condiciones del ensayo de tracción

Célula de carga (kN)	5
Velocidad de aplicación de la carga (mm/min)	10

## 4.4. Ensayos de Dureza

Utilizando los ensayos de dureza Shore se ha analizado la dureza de los distintos materiales compuestos desarrollados.

### 4.4.1. Fundamentos del ensayo de dureza

La dureza Shore es una escala de medida de la dureza elástica de los materiales, determinada a partir de la reacción elástica del material cuando se deja caer sobre él un objeto. Durante el ensayo, no destructivo, se mide la altura a la que rebota el proyectil. Esta depende de la cantidad de energía absorbida por el material de ensayo durante el impacto. Este tipo de ensayo se desarrolló en un principio para determinar la dureza de cauchos y gomas, sin embargo, debido a su versatilidad, se ha extendido como un ensayo sencillo y útil para la determinación de durezas en materiales plásticos. El ensayo, puede llevarse a cabo de dos maneras distintas, según las condiciones de este.

**Tabla III.25.** Especificaciones en los ensayos de dureza Shore

Método	Carga (N)	Morfología punta
Shore A	12,5	Plana
Shore D	50	Punta afilada

### 4.4.2. Equipos y técnicas empleadas

Los ensayos se han realizado con un equipo de J. Bot Instruments (Barcelona, España) modelo 673-D (Figura III.34) de la norma UNE-EN ISO 868: 2003 "Plásticos y ebonita. Determinación de la dureza de indentación por medio de un durómetro (dureza Shore)" ([83] ISO, 2003).

### 4.4.3. Ensayos realizados

En la Tabla III.11 y Tabla III.13 para Nanotubos y Nanofibras de Carbono respectivamente se presentan las muestras con las que se prepararon las probetas ensayadas con el fin de determinar la dureza de los nanocompuestos desarrollados.



**Figura III.34.** Equipo J. Bot Instruments para la medida de la dureza Shore de materiales

## 4.5. Temperatura de Reblandecimiento Vicat

Empleando la técnica conocida como VICAT o VST (*Vicat Softening Temperature*) y con el objetivo de establecer la estabilidad térmica a altas temperaturas de las distintas mezclas de Polipropileno con Nanotubos y Nanofibras de Carbono se ha realizado un análisis termo-mecánico para determinar su temperatura de reblandecimiento.

### 4.5.1. Fundamentos del Vicat

La prueba de Temperatura de Reblandecimiento Vicat (VST) permite al usuario medir la capacidad de su producto para retener las propiedades superficiales a estas altas temperaturas. Las propiedades mecánicas de alta temperatura en plásticos pueden limitar su aplicación generalizada. Algunos polímeros son capaces de soportar temperaturas de 200 °C o superiores, y sin embargo otros fracasan antes de llegar a 100.

### 4.5.2. Equipos y técnicas empleadas

Para evaluar la respuesta mecánica frente a condiciones térmicas extremas se ha utilizado la prueba de VST o VICAT, en concreto un equipo estándar VST/HDT de la

empresa Metrotec S.A. y siguiendo la norma europea UNE EN ISO 306:2005 utilizando el método B50 y con los parámetros mostrados en la Tabla III.26.

**Tabla III.26.** Parámetros vinculados al ensayo de VICAT (T<sup>a</sup> de reblandecimiento)

Método	Fuerza (N)	Velocidad de calentamiento (°C·h <sup>-1</sup> )
B50	50	50

### 4.5.3. Ensayos realizados

En la Tabla III.11 y Tabla III.13 para Nanotubos y Nanofibras de Carbono respectivamente se presentan las muestras con las que se prepararon las probetas ensayadas con el fin de determinar la temperatura de reblandecimiento a altas temperaturas de los nanocompuestos desarrollados.

## 4.6. Reología Capilar

La reología es la rama de la física que describe la deformación y el flujo de los materiales, interrelacionando así la fuerza, la deformación y el tiempo. El término "reología" se deriva de la palabra griega "*rheo*" que significa "flujo" y logia que indica "el estudio de". Este término fue acuñado por el profesor Bingham en 1920 a partir de una cita griega "*Panta rai*" que significa que todo fluirá. En 1678, Robert Hooke desarrolló la "Verdadera Teoría de la Elasticidad" y propuso que la tensión en un resorte es proporcional a su extensión ([84] Barnes *et al.*, 1989). Más tarde, en 1678, Sir Isaac Newton publicó "*Principia*" donde se prestaba la debida atención a los líquidos. Así, la reología abarca el comportamiento de los materiales líquidos perfectamente viscosos (fluido newtoniano) y los materiales sólidos ideales (sólido de Hook). La respuesta sólido/líquido de un material determinado depende de la escala temporal del experimento o del proceso de deformación.

El comportamiento del flujo de un material es uno de los puntos clave para estudiar el procesado de materiales en estado fundido, para analizar el comportamiento reológico del material en las condiciones de inyección se realiza utilizando el ensayo recogido en la norma ISO 11443:2014 ([85] ISO, 2014). En dicha norma se describe como determinar la viscosidad de un material a altas velocidades de cizalla en función de la velocidad de cizalla y de la temperatura utilizando un reómetro capilar. Utilizando estos valores de viscosidad es posible realizar análisis de la procesabilidad en estado fundido.

El presente capítulo de la tesis se centra en las técnicas y el equipo utilizados para caracterizar las propiedades reológicas y en qué medida el estado de dispersión y la morfología de las nanopartículas afectan al comportamiento reológico el cual es fundamental conocerlo para saber cómo se comporta un material en estado fundido. Por último, se hace hincapié en la teoría y los modelos que describen la reología a altas velocidades de cizalla que son las que se aplican al procesar un material mediante técnicas de inyección.

#### 4.6.1. Fundamentos de la reología capilar

En la reología se estudia la deformación y el flujo de un material cuando se le aplican esfuerzos externos ([86] Macosko, 1994). En la reología capilar las deformaciones y flujo que se analizan son las que sufre un material, principalmente un polímero termoplástico o un compuesto de matriz termoplástica al pasar a través de un capilar a una temperatura y velocidad controladas. La información que suministra este estudio es muy relevante para el análisis del procesado de polímeros termoplásticos o compuestos de matriz termoplástica. Los procesos de transformación de estos materiales se basan en el trabajo del material en estado fundido y forzar el flujo a través de una boquilla como ocurre en los procesos de inyección, extrusión e impresión 3D. Conocer el comportamiento del polímero en esas condiciones permite una correcta selección de los parámetros de procesado. La norma ISO 11443:14 ([85] ISO, 2014) regula las mediciones de la viscosidad utilizando la técnica de reología capilar.

Los polímeros termoplásticos en estado fundido se comportan como un fluido no-Newtoniano con un comportamiento pseudoplástico, es decir cuando se aumenta la velocidad de cizalla la viscosidad disminuye. La reología capilar se caracteriza por poder estudiar la viscosidad de un polímero cuando fluye a través de un capilar en un intervalo de velocidades de cizalla muy amplio que varía entre 100 y 10.000 s<sup>-1</sup>.

El proceso para determinar la viscosidad de un fluido utilizando esta técnica es muy sencillo, consiste en desplazar un pistón a una velocidad lineal ( $v$ ) constante dentro de un depósito cilíndrico de acero. El depósito de acero contiene el material que se desea ensayar. El pistón se desplaza hacia un extremo del depósito que tiene una boquilla con un diámetro ( $2R$ ) y longitud ( $L$ ) conocidos. Para realizar las mediciones es necesario fijar los tres parámetros descritos en función del material que se va a analizar. Se coloca un sensor de presión en el extremo del cilindro cercano a la boquilla para medir la diferencia de presión ( $\Delta P$ ) entre los dos flancos de la boquilla (presión interior del cilindro y la presión atmosférica) cuando se extruye la muestra de material a través del capilar.

Para determinar el efecto de la temperatura sobre la viscosidad, los ensayos reológicos se deben realizar al menos con dos temperaturas distintas. El rango de velocidades de cizalla a ensayar se establece en entre 100 y 10.000 s<sup>-1</sup>, los puntos intermedios de medida de la velocidad de cizalla se han fijado aplicando la regla 'log 1-2-5', por tanto, se realizarán 7 mediciones (100, 200, 500, 1.000, 2.000, 5.000, 10.000 s<sup>-1</sup>).

Para garantizar la integridad de los resultados es necesario repetir 5 veces las mediciones y trabajar con el valor medio de estas, además se repiten las mediciones en las que la diferencia entre los valores máximo y mínimo supere el 5% del promedio.

Utilizando las mediciones experimentales de la presión en el depósito de material antes de la boquilla y con las dimensiones de la boquilla se pueden determinar los valores aparentes de la tensión de cizalla y viscosidad a las velocidades de cizalla prefijadas anteriormente con las siguientes ecuaciones:

$$\tau_{app} = \frac{\Delta P \cdot R}{2 \cdot L} \quad (1)$$

$$\eta_{app} = \frac{\tau_{app}}{\gamma_{app}} \quad (2)$$

dónde:  $\tau_{app}$  [Pa], Tensión de cizalla aparente.  
 $\Delta P$  [bar], Variación de presión dentro de la boquilla.  
 $R$  [mm], Radio de la boquilla del reómetro.  
 $L$  [mm], Longitud de la boquilla del reómetro.  
 $\eta_{app}$  [Pa/s], Viscosidad aparente.

Como se dispone del valor de la velocidad de cizalla con la siguiente ecuación se puede determinar el caudal de fluido que pasa por la boquilla.

$$\gamma_{app} = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot R^3} \quad (3)$$

Siendo:  $\gamma_{app}$  [s<sup>-1</sup>], Velocidad de cizalla aparente.  
 $Q$  [mm<sup>3</sup>/s], Caudal de fluido que pasa por la boquilla.

Es necesario realizar dos correcciones a los valores conseguidos experimentalmente para obtener los valores reales de viscosidad. Las correcciones se aplican sobre los valores de velocidad de cizalla y de esfuerzo cortante, para posteriormente poder calcular la viscosidad real.

Para obtener el valor del esfuerzo cortante real es necesario cuantificar la sobrepresión que sufre el fluido al entrar en la boquilla. Este cálculo se conoce como corrección de

Bagley ([87] Bagley, 1957), en el que se equipara la sobrepresión que sufre el fluido con la que sufriría al entrar en una boquilla de mayor longitud. Para realizar esta corrección el ensayo debe repetirse al menos con 3 boquillas con diferentes ratios L/R. En el presente estudio se han utilizado tres boquillas con relaciones L/D de 10, 20 y 30.

La ecuación de Bagley que se muestra a continuación permite calcular el esfuerzo cortante real.

$$\tau_{corr} = \frac{\Delta P}{2 \cdot \left( \frac{L}{R} + e \right)} \quad (4)$$

Siendo:  $\tau_{corr}$  [Pa], Tensión de cizalla corregida.  
 $e$  [mm], Longitud aparente adicional de capilar

La velocidad de cizalla también debe ser corregida, ya que los polímeros o las matrices termoplásticos de los materiales compuesto en estado fundido no se comportan como fluidos Newtonianos, sino que presentan un comportamiento pseudoplástico. Para determinar la velocidad de cizalla real se aplica la corrección de Weissenberg–Rabinowitsch ([88] Eizenschitz et al., 1929) cuya expresión se muestra en la siguiente ecuación.

$$\gamma_{corr} = \left( 3 + \frac{1}{n} \right) \cdot \frac{\gamma_{app}}{4} \quad (5)$$

Siendo:  $\gamma_{corr}$  [s<sup>-1</sup>] Velocidad de cizalla corregida.  
 $n$  [-] Pendiente de la relación entre la velocidad de cizalla y el esfuerzo cortante.

La viscosidad real del fluido se puede determinar con la siguiente relación:

$$\eta = \frac{\tau_{corr}}{\gamma_{corr}} \quad (6)$$

#### 4.6.2. Modelo de evaluación del comportamiento reológico

La matriz de un material compuesto es la que determina el comportamiento pseudoplástico del compuesto, siendo este el comportamiento más común cuando se trata de un fluido no Newtoniano. El perfil reológico de los materiales pseudoplásticos

muestra tres regiones características. Una primera zona a muy bajas velocidades de cizalla en la que el material presenta un comportamiento Newtoniano con valores altos de viscosidad constante, llamada viscosidad en condiciones de cizalla nula ( $\eta_0$ ).

Esta zona está seguida por una zona en la que la viscosidad disminuye bruscamente a medida que aumenta la velocidad de cizalla, esta región llamada región de adelgazamiento de la cizalla puede ser descrita matemáticamente usando el modelo de la ley de energía. Si la velocidad de cizalla sigue aumentando la viscosidad tiende a estabilizarse de nuevo a valores bajos, este valor se conoce como viscosidad de cizalla infinita ( $\eta_\infty$ ).

El comportamiento pseudoplástico surge como consecuencia al reordenamiento microestructural que tiene lugar en la dirección de la cizalla aplicada.

Para el análisis del comportamiento reológico de materiales compuestos de matriz termoplástica a altas velocidades de cizalla se han propuesto varios modelos matemáticos que proporcionan la viscosidad del material en función de las condiciones físicas a las que se somete el material.

Los parámetros que influyen directamente sobre la viscosidad de un material son:

- $T_m$  [K], Temperatura del material.
- $\dot{\gamma}$  [ $s^{-1}$ ], Velocidad de cizalla a la que se somete el material.
- $P$  [Pa], Presión aplicada sobre el material.

Para evaluar la viscosidad de un material se han desarrollado varios modelos matemáticos que analizan la influencia de los parámetros anteriores. La aplicación de estos modelos en aplicaciones informáticas nos permite predecir el comportamiento de los materiales en condiciones diferentes a las ensayadas.

### **A) Modelo exponencial**

El modelo exponencial se caracteriza por únicamente considerar la influencia de la temperatura y de la velocidad de cizalla sobre la viscosidad, desestimando el efecto de la presión, tal y como se puede apreciar en la expresión del modelo.

$$\eta(\dot{\gamma}, T_m) = K \cdot e^{\left(\frac{T_{amb}}{T_m}\right)} \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (7)$$

Siendo:  $T_{amb}$  [K], la temperatura ambiente.  
 $K, n$ , constantes del modelo.

El modelo exponencial únicamente ofrece resultados fiables a en condiciones de cizalla elevadas. En condiciones de cizalla bajas, donde el material presenta un comportamiento newtoniano el modelo no opera correctamente, lo que corrobora que el modelo no es adecuado para el estudio.

## B) Modelo de Cross

El modelo de Cross ([89] Cross, 1965) se muestra en la siguiente expresión:

$$\eta(\dot{\gamma}, T_m, p) = \frac{\eta_0(T_m, p)}{1 + \left( \frac{\eta_0(T_m, p)}{\tau^*} \cdot \dot{\gamma} \right)^{1-n}} \quad (8)$$

Dónde:  $\eta_0$  [Pa·s], viscosidad cuando el esfuerzo de cizalla es cero.  
 $\tau^*$  [Pa], constante del modelo. Indica la tensión de cizalla a partir de la cual el material pasa a ser se pseudoplástico.  
 $n$  [-], constante del modelo que simboliza, con la forma  $(1-n)$ , la pendiente del comportamiento pseudoplástico del material.

El modelo de Cross analiza únicamente el tramo de comportamiento pseudoplástico, por lo que es dependiente de otro modelo para determinar el valor de la viscosidad en el tramo Newtoniano de bajas velocidades de cizalla en el que se estima que la velocidad de cizalla tiene valor nulo.

## C) Modelo de Cross-exponencial

Para determinar el valor de la viscosidad en condiciones de cizalla nula el modelo de Cross debe apoyarse en otros modelos. La primera aproximación es con el modelo exponencial, utilizando la siguiente expresión:

$$\eta_0(T_m, p) = \begin{cases} B \cdot e^{\left(\frac{T_b}{T_m}\right)} \cdot e^{(\beta \cdot p)}, & \text{si } T_m \geq T_{trans} \\ \infty, & \text{si } T_m < T_{trans} \end{cases} \quad (9)$$

Siendo:  $T_{trans}$  [K], temperatura de transición del material.  
 $T_b$  [K], constante del modelo que indica la sensibilidad de  $\eta_0$  frente a la temperatura.  
 $\beta$  [Pa], constante del modelo que indica la dependencia de  $\eta_0$  en relación con la presión.  
 $B$  [Pa·s], constante del modelo que muestra el valor inicial de  $\eta_0$ .

Esta combinación de modelos se comporta bien para valores altos de velocidades de cizalla como los que se producen en el llenado de un molde por inyección. En cambio,

presenta un ajuste más pobre para valores de velocidades de cizalla bajas como las que se producen en la compactación de un polímero tras ser inyectado. Esto es consecuencia de que la viscosidad  $\eta_0$  está muy influenciada por el parámetro  $T_b$  que considera constante la relación viscosidad-temperatura.

#### D) Modelo de Cross-WLF

Para mejorar los ajustes a velocidades de cizalla bajas que presenta el modelo de Cross se puede determinar la viscosidad de cizalla nula ( $\eta_0$ ) utilizando la expresión de Williams-Landel-Ferry ([90] *Williams et al., 1955*). El modelo obtenido de la combinación de los dos anteriores se conoce como modelo de Cross-WLF que se caracteriza por ofrecer resultados fiables en todo el rango de velocidades de cizalla presente en el procesado de un polímero, por lo que es adecuado su aplicación al estudio.

$$\eta_0(T_m, p) = \begin{cases} D_1 \cdot e^{\left(\frac{-A_1 \cdot (T_m - \tilde{T})}{A_2 + (T_m - \tilde{T})}\right)}, & \text{si } T_m \geq \tilde{T} \\ \infty, & \text{si } T_m < \tilde{T} \end{cases} \quad (10)$$

$$A_2 = \tilde{A}_2 + D_3 \cdot p$$

$$\tilde{T} = D_2 + D_3 \cdot p$$

Dónde:  $\tilde{T}$  [K], temperatura de transición vítrea del material.

$D_1$  [Pa·s], constante del modelo que determina la viscosidad del material para valores de cizalla nula, a presión atmosférica y a temperatura de transición del material.

$D_2$  [K], constante del modelo que establece la temperatura de transición del material a presión atmosférica.

$D_3$  [K/Pa], constante del modelo que cuantifica el efecto de la presión sobre la temperatura de transición vítrea del material.

$A_1$  [-],  $\tilde{A}_2$  [K], constantes del modelo.

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los materiales poliméricos es una característica física del material que se puede determinar utilizando un ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Este parámetro en el procesado de polímeros, en concreto en procesos como el de inyección o el procesado por deposición fundida ya que cuantifica una referencia para la extracción de las piezas. En los materiales a estudio la temperatura de transición vítrea viene fijada por la matriz polimérica de los materiales compuestos que es un polipropileno con un valor de  $T_g$  de 30°C.

Reig ([91] *Reig et al., 2005*) cuantificó que la variación de la  $T_g$  en función de la presión a la que está sometido un material se puede considerar constante e independiente del valor de la  $T_g$  a presión atmosférica con un valor de 0,25 K/MPa.

Los parámetros  $D_2$  y  $D_3$  del modelo de Williams-Landel-Ferry ([90] *Williams et al., 1955*) manifiestan el comportamiento del material relacionado con el fenómeno de transición

vítrea. Por lo tanto, se puede asociar el valor de transición vítrea al parámetro  $D_2$  y el parámetro  $D_3$  se vincula a la variación de la  $T_g$  en función de la presión, los dos parámetros han sido cuantificados anteriormente.

El parámetro  $\tilde{A}_2$  del modelo WLF tiene un valor prácticamente constante en el caso de los polímeros, por lo que es considerado como una constante del modelo. Los parámetros del modelo Cross-WLF se pueden clasificar en dos categorías:

- Parámetros intrínsecos de la matriz polimérica. Los parámetros  $D_2$ ,  $D_3$  y  $\tilde{A}_2$  se mantienen constantes independientemente del porcentaje de carga que tenga el material compuesto mientras se mantenga la misma matriz.
- Por otro lado, el modelo tiene otros parámetros, que en este estudio se denominan parámetros dependientes ( $n$ ,  $\tau^*$ ,  $D_1$ ,  $A_1$ ) que varían para cada diferente concentración del material compuesto.

Por lo tanto, se aplican los siguientes valores para los parámetros intrínsecos de la matriz polimérica:

$$\begin{aligned} \tilde{A}_2 &= 51,6K \\ D_2 &= \tilde{T}_g = -30^\circ C = 243,15K \\ D_3 &= \frac{\partial T_g}{\partial p} \cong 0,25K/MPa = 0,25 \cdot 10^{-6}K/Pa \end{aligned} \quad (11)$$

Con lo que el modelo WLF de los materiales compuestos con matriz de polipropileno queda como sigue:

$$\begin{aligned} \eta_0 &= \begin{cases} D_1 \cdot e^{\left(\frac{-A_1 \cdot (T - \tilde{T})}{A_2 + (T - \tilde{T})}\right)}, & \text{si } T \geq \tilde{T} \\ \infty, & \text{si } T < \tilde{T} \end{cases} \\ A_2 &= 51,6 + 0,25 \cdot 10^{-6} \cdot p \\ \tilde{T} &= 243,15 + 0,25 \cdot 10^{-6} \cdot p \end{aligned} \quad (12)$$

### 4.6.3. Equipos y técnicas empleadas

Para determinar la viscosidad de los compuestos en estado fundido se utilizó un reómetro capilar equipado con sistema pistón-cilindro-boquilla (reómetro de extrusión), modelo Rheoflizer (Thermo Haake, Karlsruhe, Germany). El equipo utilizado realiza las mediciones de acuerdo con la norma ISO 11443:2014. Para realizar las correcciones necesarias para obtener los valores reales de viscosidad el equipo dispone de tres boquillas, todas con un diámetro de 1 mm y con relaciones longitud/diámetro (L/D) de 10, 20 y 30.



**Figura III.35.** Reómetro modelo Rheoflizer

Las mediciones de presión en el interior del cilindro se han realizado para las velocidades de cizalla de 100, 200, 500, 1.000, 2.000, 5.000 y 10.000  $s^{-1}$ . Estas mediciones se han realizado a dos temperaturas distintas (210 y 220  $^{\circ}C$ ) para poder evaluar el efecto de la temperatura sobre la viscosidad. Una vez se dispone de las mediciones de la presión se calcula el valor de la viscosidad real utilizando las correcciones anteriores.

#### **4.6.4. Ensayos realizados**

En la Tabla III.11 y Tabla III.13 para Nanotubos y Nanofibras de Carbono respectivamente se presentan las muestras con las que se analizó el comportamiento reológico de los nanocompuestos desarrollados.

### **4.7. Microscopía electrónica de transmisión**

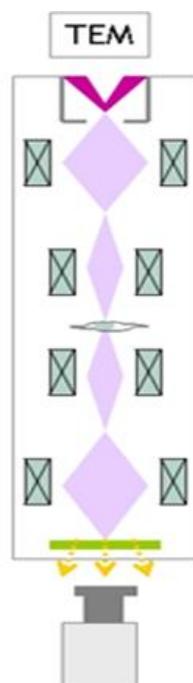
Para la determinación del nivel de dispersión de las partículas en la matriz polimérica se ha utilizado la técnica de Microscopía electrónica de Transmisión (TEM).

### 4.7.1. Fundamentos de la Microscopía Electrónica de Transmisión

En el microscopio electrónico de transmisión se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 a 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc.

Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.). El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.

Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea delgada, es decir, transparente a los electrones. Es recomendable no utilizar muestras de más de 100 nm de grosor ya que cuanto menor sea el espesor de la muestra mejor calidad de imágenes se puede obtener.



**Figura III.36.** Esquema de funcionamiento de un microscopio TEM.

Los electrones muestran características tanto de onda como de partícula. Cuando se atiende a su comportamiento ondulatorio se pueden observar variaciones tanto en la amplitud como en la fase de la onda al atravesar la muestra y ambos tipos de variación

dan lugar al contraste en la imagen. (Se define el contraste como diferencias en intensidad entre dos zonas adyacentes). Así, en TEM se hace una distinción fundamental entre contraste de amplitud y contraste de fase. En la mayoría de las situaciones ambos tipos contribuyen a la formación de la imagen, pero uno de ellos tiende a dominar.

En las imágenes de contraste de amplitud se obtienen imágenes de campo claro o campo oscuro seleccionando mediante diafragmas o aperturas, el haz directo o los haces dispersados, respectivamente. Dentro del contraste de amplitud existen dos tipos principales: contraste debido al grosor o masa de la muestra y el contraste debido a la difracción de los electrones. En el primer caso el contraste se produce debido a la dispersión incoherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y depende fuertemente del número atómico y del grosor de esta.

Este contraste es el más importante en el caso de muestras no cristalinas, como polímeros, y es el contraste crítico de las muestras biológicas. El contraste de difracción se produce debido a la dispersión coherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y está controlado por la estructura cristalina y la orientación de esta. Se da cuando la dispersión de los electrones se produce a un ángulo (de Bragg) determinado y por tanto sólo aparece en muestras cristalinas.

Las imágenes de contraste de fase se forman seleccionando más de un haz de electrones y generalmente se asocia con la microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) aunque a bajos aumentos también se produce este tipo de contraste. Este contraste se utiliza ampliamente de tres formas: a) imágenes que se relacionan directamente con la estructura periódica de una muestra cristalina; b) imágenes de franjas de Moiré; c) imágenes de contraste de Fresnel.

Como se ha señalado anteriormente los electrones, en su comportamiento ondulatorio, pueden ser difractados al atravesar una muestra cristalina dando lugar a un patrón de difracción que contiene información acerca de la estructura cristalina de ésta. Se pueden obtener dos tipos de patrones de difracción:

- Patrones de difracción de un área seleccionada (patrones SAD).
- Patrones de difracción de haz convergente (patrones CBED).

Los patrones SAD son diagramas de puntos muy nítidos que se forman usando un haz de electrones prácticamente paralelo y colocando una apertura en el plano de la imagen para seleccionar un área determinada. Los patrones CBED son un conjunto de discos que se forman enfocando el haz en un área pequeña de la muestra. Dependiendo de las características de ésta y atendiendo al tamaño de grano se utilizará SAD o CBED (siempre teniendo en cuenta que, si el tamaño de grano es muy pequeño, menor de 10 nm, no se puede analizar un grano individual).

El indexado posterior de los patrones de difracción asocia cada punto con un plano cristalino (hkl) y a partir de ahí se puede deducir la orientación del cristal en términos de los ejes de zona [UVW] a los cuales pertenecen los planos indexados.

Los electrones considerados como partículas son un tipo de radiación ionizante, es decir, son capaces de quitar electrones de las capas más internas de los átomos con los que interaccionan lo que produce la ionización de éstos. En este estado un electrón de una capa más externa salta inmediatamente a la capa deficitaria, y rellena el hueco producido. Este salto implica una liberación de energía, cuyo valor es igual a la diferencia entre las energías que tenía cada electrón en su orbital correspondiente.

Esta energía se manifiesta de dos formas: electrones Auger o rayos X y es única para cada elemento. Cuando se representa la intensidad de esta radiación electromagnética frente a su energía se obtiene un espectro de rayos X, constituido por una serie de picos, designados como líneas, de intensidad variable, a los que se denomina rayos X característicos, que está superpuesto a un fondo continuo de menor intensidad (Rayos X continuos). En algunos casos aparecen además unas líneas satélites, asociadas a las líneas características.

El microscopio JEOL JEM-2010 está equipado con un detector capaz de distinguir elementos de número atómico comprendido entre los del Be y el U lo que lo convierte en un microscopio analítico.



**Figura III.37.** Microscopio TEM marca JEOL modelo JEM-2010

Las aplicaciones de la técnica son muy numerosas tanto en Ciencia de Materiales, como en Ciencia Biomédica:

- Determinación de la morfología: forma dimensiones y posición de microcristales o partículas observadas en la muestra.
- Determinación de la cristalografía: posición de los planos cristalinos, estudio de los defectos, etc.
- Determinación de la composición: composición química de fases o mezcla de fases.

Como se ha señalado anteriormente es fundamental que las muestras que vayan a ser observadas en TEM sean lo más delgadas posible, por debajo de 100 nm de grosor. Además, las muestras deben tener 3.05 mm de diámetro o ir soportadas sobre una rejilla de dichas dimensiones. Para garantizar la estabilidad de la muestra durante el análisis, la rejilla sobre la que se soporte la muestra deberá llevar una película de formvar, parlodión o similar y además estar recubierta con carbono. Para el corte de determinadas muestras la unidad dispone de un ultra-microtomo.

#### **4.7.2. Equipos y técnicas empleadas**

El microscopio electrónico de transmisión que se ha utilizado es de la marca JEOL modelo JEM-2010 (Figura III.37). Puede trabajar en los modos de tensión de aceleración 100, 120, 160, 200 kV. Se obtiene una resolución entre líneas de 0.14 nm y entre puntos de 0.25 nm. El microscopio lleva acoplado un sistema de microanálisis (EDS) de la marca *OXFORD instruments* modelo INCA Energy TEM100.

#### **4.7.3. Ensayos realizados**

En la Tabla III.11 y Tabla III.13 para Nanotubos y Nanofibras de Carbono respectivamente se presentan las muestras ensayadas con el fin de determinar el nivel de dispersión de las partículas en la matriz polimérica de los nanocompuestos desarrollados. Las condiciones técnicas del microscopio TEM utilizado en el análisis de las diferentes muestras desarrolladas se muestran en la Tabla III.27.

**Tabla III.27.** Condiciones de ensayo con el TEM

Resolución	142 eV
Resolución máxima	1300 (h) x 1030(v) píxeles
Área de detección	30 mm <sup>2</sup>
Ventana	Tipo SATW

El detector es de Si(Li) con un área de detección de 30 mm<sup>2</sup> y una resolución de 142 eV. La ventana es del tipo SATW y el rango de detección es del Be al U. El microscopio está equipado con una cámara de adquisición de imágenes Mega View II de la marca SIS con una resolución máxima de 1300 (h) x 1030 (v) píxeles, que posee 4096 niveles de gris (12 bits), tiene alto rango dinámico y elevada sensibilidad, y está integrada dentro del programa de adquisición y tratamiento de imágenes analySIS. Para el corte de determinadas muestras la unidad cuenta con un ultra microtomo marca RMC, modelo MTXL y una máquina de hacer cuchillas de la misma marca.

## 4.8. Caracterización de propiedades eléctricas

En el análisis de las propiedades eléctricas se han utilizado fundamentalmente tres equipamientos. Un par de ellos analizan la resistividad del nanocompuesto, tanto la volumétrica como la superficial, y el tercero consiste en analizador de propiedades electroestáticas, el cual cuantifica el tiempo de decaimiento del potencial eléctrico en la superficie del material.

### 4.8.1. Equipos y técnicas empleadas

A continuación, se muestran los equipos que se han utilizado para la determinación de las propiedades eléctricas.

#### 4.8.1.1. Loresta-GP (MCP-T610)

El equipo Loresta de Mitsubishi Chemical se ha utilizado para la medición de la resistividad eléctrica volumétrica y superficial. El equipo tiene un rango de medición comprendido de  $10^{-3}$  hasta  $10^7$  Ohm, específicamente diseñado para la determinación de valores medios y altos de resistividad eléctrica. En la Tabla III.28 se pueden ver las principales especificaciones técnicas del Loresta-GP (Figura III.38).

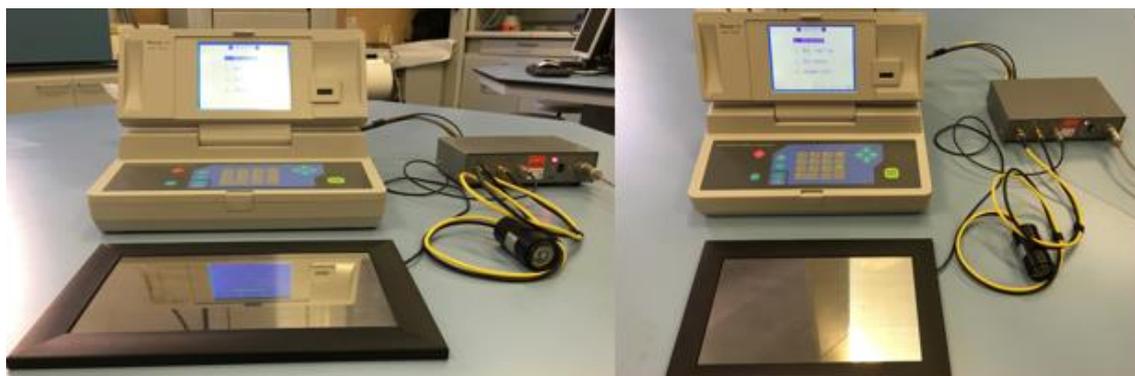
**Tabla III.28.** Principales especificaciones técnicas del Loresta-GP

Método de medida	Probeta de 4 pines, método de corriente continua
Pantalla	5,7" LCD, 320 x 240 pixeles
Suministro de Voltaje	AC 85-264V / 47-63Hz / 40VA
Tipos de probetas de 4 pines	ASP, ESP, LSP, PSP, BSP, QPP, TFP, NSCP, AP, BP
Dimensiones	330mm x 270mm x 88mm (W x D x H)
Peso	3,4 kg
Probeta utilizada	Probeta ASP RMH110 (probeta de 4 pines, 5mm de distancia entre pines, 0,37mm de radio de pin) calibrador de probeta RMH304 (1,0Ω)

**Figura III.38.** Mitsubishi Chemical Loresta-GP MCP-T610

#### 4.8.1.2. Hiresta-UP (MCP-HT450)

El equipo Hiresta de Mitsubishi Chemical se ha utilizado para la determinación de la resistividad eléctrica en compuestos con muy alta resistividad. El equipo (Figura III.39) tiene un rango de medición comprendido desde  $10^4$  hasta  $10^{13}$  Ohms.



**Figura III.39.** Equipo Hiresta (MCP-HT450) para la medición de la resistividad eléctrica

En la Tabla III.29 se pueden ver las principales especificaciones técnicas del Hiresta-UP (MCP-HT450).

**Tabla III.29.** Principales especificaciones técnicas del Hiresta-UP

Método de medida	Voltaje continuo / Pérdida de corriente			
Precisión (%)	±2,0	±3,0	±4,0	±5,0
Pantalla	5,7" LCD, 320 x 240 pixeles			
Suministro de potencia	AC 85-264V / 47-63Hz / 92VA			
Protección frente a descargas	Un pulsador de pie controla la conexión con la probeta			
Tipos de probetas circulares aceptadas	URS, UR, UR-SS, RU100, UA, tipo-U J-Box			
Salida de datos	RS232C			
Dimensiones	330mm x 270mm x 88mm (W x D x H)			
Peso	3,4 kg			
Probeta utilizada	Probetas URS (probeta circular, anillo interior $\varnothing 0,59$ mm, anillo exterior $\varnothing 1,1$ mm) calibrador de la probeta (500 M $\Omega$ )			

#### 4.8.1.3. Voltímetro electrostático Trek Model 520 Series

El equipo Trek model 520 Series, se ha utilizado para la medición de la carga electrostática de las muestras. Cabe destacar que el equipo utilizado es capaz de realizar mediciones en superficies relativamente pequeñas, con una precisión de la medida del 5 %. Las especificaciones técnicas del equipo se muestran en la Tabla III.30.

**Tabla III.30.** Principales especificaciones técnicas del Trek Model 520 Series

Rango dinámico	0 +/- 2 KV DC
Precisión	5% en todo el rango de distancias recomendadas de 30-60 mm
Dimensiones	31x59x173 mm
Peso	200 gr con pila
Pantalla	Pantalla cristal líquido de 3 ½ dígitos
Rango de mediciones	0 a +/- 1999 V
Resolución	1 V
Frecuencia de muestreo	2.5 muestras/s
Condiciones de funcionamiento	15 °C a 35 °C

#### 4.8.2. Ensayos realizados

En la Tabla III.11 y Tabla III.13 para Nanotubos y Nanofibras de Carbono respectivamente se presentan las muestras con las que se llevaron a cabo los ensayos de caracterización eléctrica. A estas concentraciones descritas en las tablas se incorporaron diluciones adicionales que oscilaron entre el 5 y 10% para CNTs y entre el 10 y 15% para CNFs, con el objetivo de poder determinar el % aproximado donde se producía un cambio brusco de pendiente de la curva utilizando la Teoría de Percolación.

### 4.9. Tratamiento térmico de Recocido

El tratamiento térmico de recocido de las distintas probetas desarrolladas se ha llevado a cabo en una estufa.

#### 4.9.1. Estufa

El proceso de recocido se ha realizado con una estufa Digiheat del fabricante J.P. Selecta (Figura III.40) para la realización de los procesos de recocido. Las características técnicas del equipo se muestran en la Tabla III.31.



**Figura III.40.** Estufa de recocido Digiheat.

**Tabla III.31.** Propiedades técnicas de la estufa Digiheat

Suministro de corriente	230 V AC / 50-60 Hz
Potencia máxima (W)	900
Rango de temperaturas (°C)	Ambiente - 250
Capacidad (L)	36

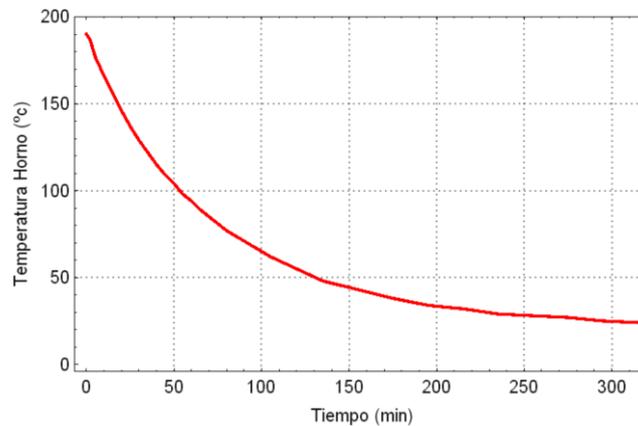
#### 4.9.2. Desarrollo del tratamiento de Recocido

En el análisis de las propiedades eléctricas de los distintos materiales compuestos desarrollados se procedió a la inyección de diferentes probetas cuadradas, para lo que se utilizó la mini inyectora Babyplast 610P-Standard. Posteriormente, estas probetas fueron sometidas a un tratamiento de recocido a una temperatura superior al punto de fusión del Polipropileno. Las condiciones del recocido son las que se presentan en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

**Tabla III.32.** Condiciones en el tratamiento de recocido

Tiempo de recocido (min)	30
Temperatura (°C)	190

Las probetas desarrolladas tras el tratamiento de recocido fueron enfriadas al aire, sin forzar nada, siendo la reducción de  $T^a$  en el horno con el tiempo la que nos muestra la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**



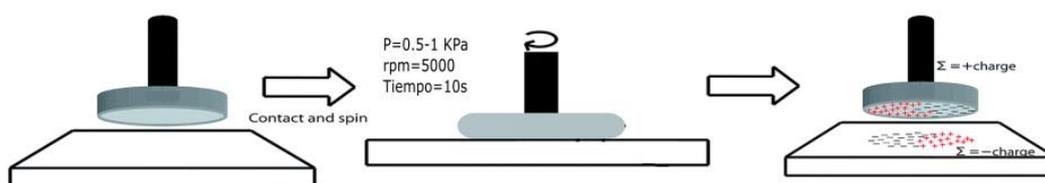
**Figura III.41.** Gráfico de Temperatura del horno frente al tiempo

### **Análisis del tiempo de decaimiento de un material cargado eléctricamente**

Se ha realizado la medición del tiempo de reducción (decaimiento) de la carga eléctrica en la superficie de las muestras consideradas. Para la realización de este ensayo, la muestra se carga eléctricamente mediante triboelectrificación, método en el cual se aporta una carga eléctrica sobre una superficie a través de aplicar fricción ([92] *Galembeck et al., 2014*).

En el momento que la superficie de la muestra está cargada eléctricamente, se realiza la medición de la carga electrostática remanente tras un tiempo de máximo 20 minutos. El esquema representativo del procedimiento de triboelectrificación utilizado se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

Las diferentes muestras analizadas se friccionaron sobre una espuma circular de Polipropileno, para lo cual se usó un taladro giratorio a una velocidad media de 5.000 revoluciones por minuto. La fuerza a la que se sometió la muestra estuvo comprendida entre 0'5 y 1 kPa durante 10 seg de tiempo.



**Figura III.42.** Mecanismo de triboelectrificación utilizado para cargar las muestras

En el caso de muestras aislantes, esta carga se mantiene en el tiempo hasta entrar en contacto con algún material conductor, tras lo que se produce la descarga eléctrica. Por

el contrario, en el caso de materiales parcialmente conductores, la carga electrostática superficial decaerá de forma rápida en un tiempo muy corto.

### **4.9.3. Ensayos realizados**

En la Tabla III.11 y Tabla III.13 para Nanotubos y Nanofibras de Carbono respectivamente se presentan las muestras con las que se llevaron a cabo los ensayos de caracterización termo-mecánica. A estas concentraciones descritas en las tablas se incorporaron otras diluciones que oscilaron entre 5 y 10% en CNTs y entre 10 y 15% en CNFs.

## **IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## **1. Estudio de las propiedades térmicas de los distintos materiales compuestos desarrollados, PP-CNTs y PP-CNFs**

Para el estudio de las propiedades térmicas de los distintos materiales compuestos desarrollados, en base Polipropileno y la adición de Nanotubos y Nanofibras de Carbono, se han llevado a cabo distintos ensayos de caracterización térmica mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) para evaluar el inicio de la degradación termo-oxidativa del material, así como un análisis mediante termogravimetría analítica (TGA) para estudiar los procesos de degradación y estabilidad térmica a altas temperaturas.

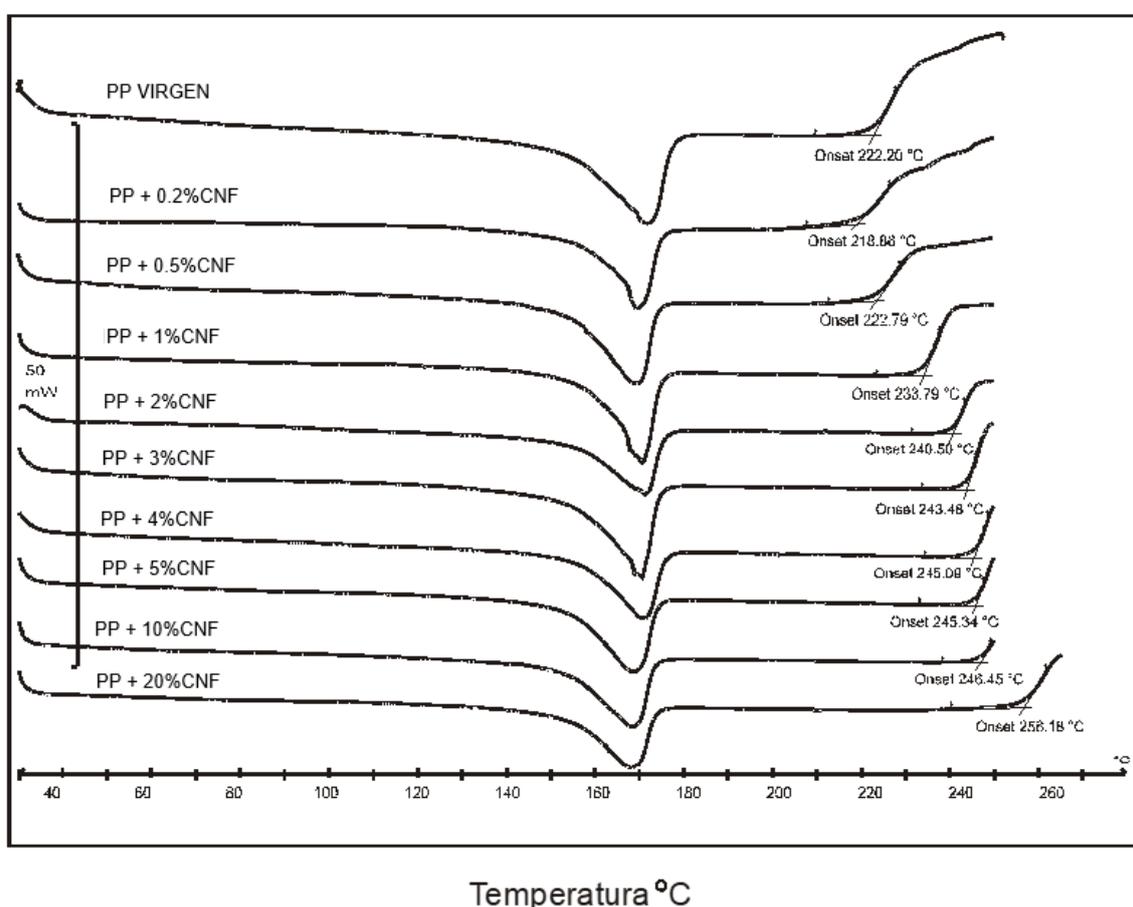
### **1.1. Análisis de las propiedades térmicas de las mezclas de Polipropileno con CNFs**

En primer lugar, se ha llevado a cabo un análisis térmico mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) para evaluar y cuantificar el comportamiento termo-oxidativo que presentan los distintos materiales en función de la cantidad de carga añadida tanto de nanotubos como de fibras de carbono. El Polipropileno es un material especialmente sensible a los procesos de degradación termo-oxidativos. Por ello, es necesario incorporar una serie de aditivos estabilizantes de proceso que permitan procesar el material con garantía de que no se produce degradación oxidativa. La degradación oxidativa (el comienzo) no provoca una pérdida significativa de propiedades globales (sobre todo mecánicas) pero sí que provoca un oscurecimiento del material resultado de las reacciones de oxidación superficial en contacto con atmósfera oxidante.

Los procesos de degradación de materiales poliméricos son muy complejos ya que se corresponde con un conjunto de reacciones paralelas que tienen lugar a elevadas temperaturas. No obstante, el comienzo de la degradación es un parámetro suficientemente clarificador sobre la estabilidad de los materiales a temperaturas altas. En este sentido, se ha evaluado la estabilidad térmica de los composites PP con nanocompuestos derivados del carbono (CNFs y CNTs) a través de la estimación del punto de inicio (OnSet) de la degradación. Este punto se identifica como el comienzo de las reacciones exotérmicas asociadas a un proceso de degradación por combustión y, se trata de una transición irreversible. Una vez se han iniciado las reacciones oxidativas a temperaturas moderadas-altas, es imposible devolver al material a un estado estable, de ahí que se ha visto conveniente evaluar la estabilidad térmica a través de este punto de inicio.

La temperatura de inicio de degradación del polipropileno virgen se sitúa en torno a los 190 °C, lo cual da un margen de procesabilidad muy estrecho; incluso en algunas ocasiones, el material se degrada a temperaturas algo inferiores. La incorporación de estabilizantes (por ejemplo, estabilizantes de tipo fenólico que actúan como captadores de radicales libres) permite estabilizar la degradación del material y situarla en valores en torno a 220 °C. Este representa el punto de partida a superar mediante la incorporación de nanocompuestos derivados del carbono.

En la Figura IV.1, quedan representadas las diferentes curvas calorimétricas obtenidas mediante DSC de las mezclas de PP con las distintas cantidades de nanofibras de carbono CNF, variando en el rango de entre 0.2% y 20% en peso.

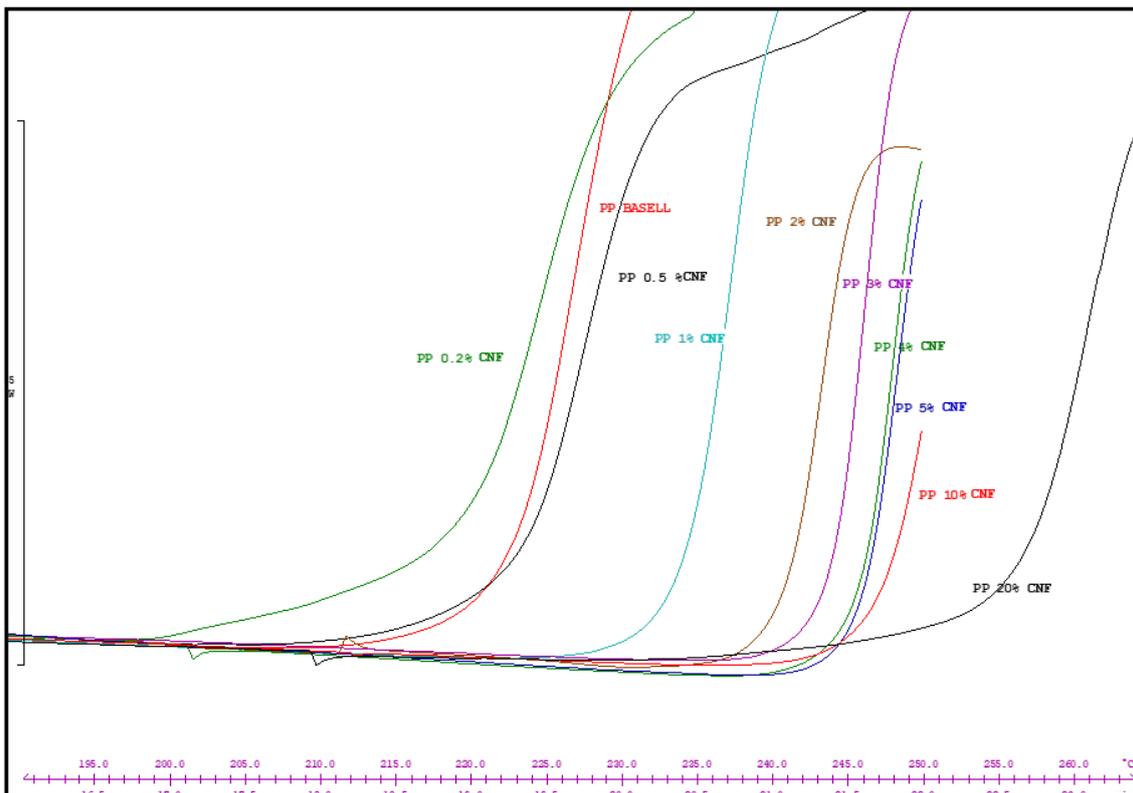


**Figura IV.1.** Curvas calorimétricas DSC del sistema PP-CNFs. Influencia de la adición de nanofibras de carbono en el comportamiento térmico termo-oxidativo de los composites PP-CNFs

Tal y como podemos observar en la Figura IV.1, se produce un incremento significativo de la temperatura de inicio de los procesos termo-oxidativos con la adición de nanofibras de carbono.

Como se ha descrito anteriormente, el PP virgen, presenta una temperatura de inicio de termo-oxidación en torno a los 222°C. Con la adición de pequeñas cantidades de nanofibras (comprendidas entre 0,2% y 0,5% en peso), la temperatura de inicio de la degradación termo-oxidativa desciende ligeramente, debido a que el efecto de la adición de las nanofibras no consigue compensar la degradación provocada en el material durante el proceso de mezclado en la extrusora. De cualquier manera, esta disminución no es significativa.

Para cantidades superiores, a partir de 1% en peso de nanofibras de carbono, el incremento se produce de forma gradual, hasta llegar a los 256 °C cuando se aumenta la cantidad hasta el 20 % en peso. Este incremento de casi 30 °C en el inicio de la degradación representa un incremento significativo de la estabilidad térmica de los composites PP-CNFs a temperaturas elevadas. Como vemos, se trata de un aumento notable, de más de 30 °C en el retraso de la degradación termo-oxidativa. En la Figura IV.2 se resumen las temperaturas significativas obtenidas en la realización del análisis DSC de los compuestos PP-CNFs.



**Figura IV.2.** Ampliación de la zona de inicio de la degradación termo-oxidativa para composites PP-CNFs

A pesar del incremento que se consigue con cantidades elevadas de nanofibras de carbono, merece la pena destacar los excelentes resultados que se consiguen con

cantidades intermedias-bajas entre 1 y 5 % en peso) ya que alcanzamos valores de inicio de la degradación entre 234 °C y 245 °C respectivamente. Cantidades superiores conducen a valores algo superiores, pero realmente se trata de cantidades que desde un punto de vista industrial no son viables en tanto en cuanto la dispersión de las partículas es más compleja y, sobre todo, el coste final del material se incrementa de forma significativa.

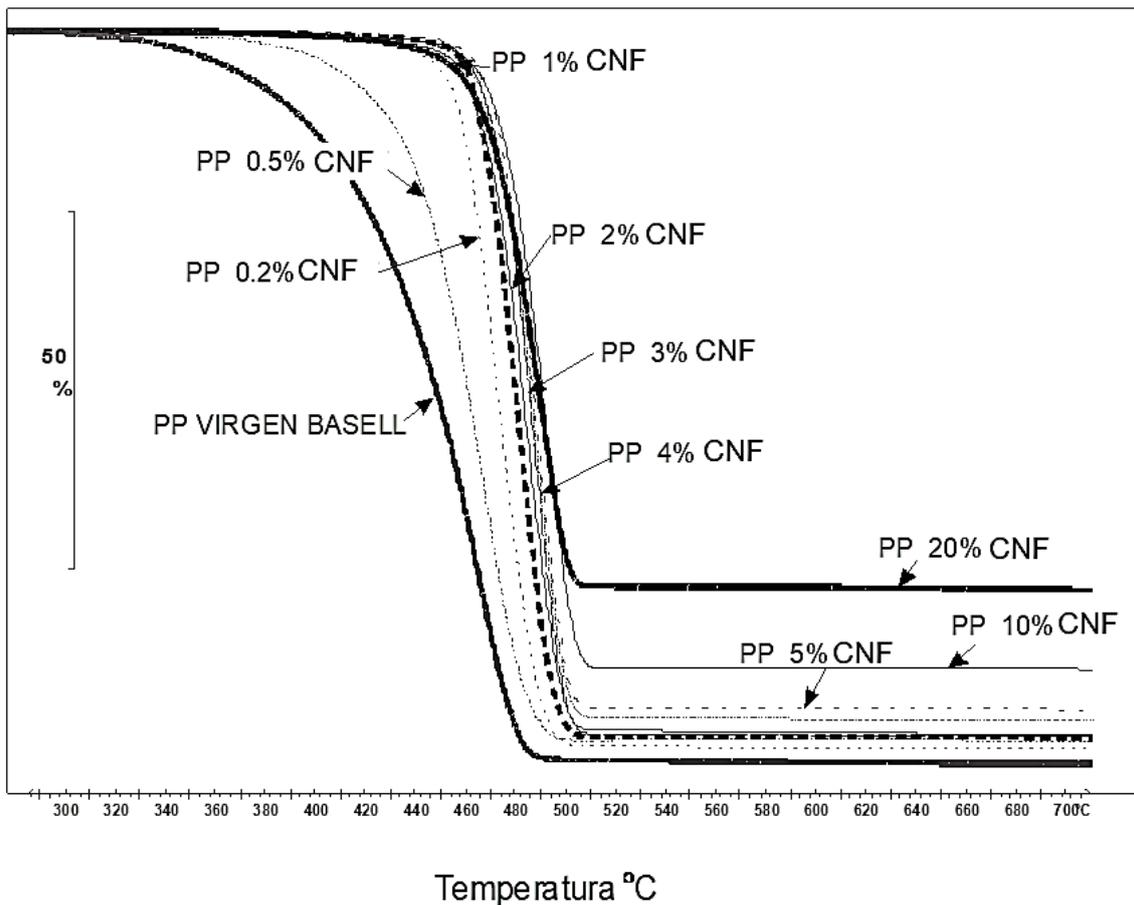
**Tabla IV.1.** Propiedades térmicas de nanocomposites PP-CNFs obtenidas mediante DSC (calorimetría diferencial de barrido)

MATERIAL	Proceso de fusión				Proceso de degradación
	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	Norm (J·g <sup>-1</sup> )	Onset (°C)
PP BASELL	161,6	176,9	171,7	65,8	222,2
PP 0.2% CNF	163,9	174,6	168,9	54,4	218,9
PP 0.5% CNF	156,6	173,8	169,1	67,8	222,8
PP 1% CNF	153,4	174,5	163,9	63,2	233,8
PP 2% CNF	155,3	175,2	170,8	64,9	240,6
PP 3% CNF	163,6	174,0	169,9	63,8	243,5
PP 4% CNF	156,9	175,0	170,4	63,9	245,1
PP 5% CNF	154,9	173,7	168,3	63,5	245,3
PP 10% CNF	153,4	172,9	169,3	57,4	246,5
PP 20% CNF	156,6	173,3	167,9	52,0	256,1

### 1.1.1. Propiedades térmicas a altas temperaturas de las mezclas de Polipropileno con CNFs

Como se ha visto, la incorporación de nanofibras de carbono produce un incremento significativo de la estabilidad del material a temperaturas moderadas relacionadas con el comienzo de las reacciones de oxidación superficial. No obstante, la presencia de nanocompuestos de carbono también puede favorecer de forma significativa la estabilidad de estos compuestos a temperaturas elevadas en las que se produce la total degradación del material. En cuanto a la estabilidad térmica a altas temperaturas, el análisis termogravimétrico (TGA) ha sido la técnica analítica utilizada ya que permite realizar un seguimiento completo de la degradación a través del peso de la muestra en cada momento del ciclo térmico. La pérdida de peso se relaciona directamente con la cantidad de material que ha pasado a la fase vapor/gas y, en consecuencia, se ha degradado completamente.

En la Figura IV.3 se muestra una representación gráfica de las curvas termogravimétricas de los compuestos PP-CNFs. Estas curvas, son útiles para llevar a cabo una primera aproximación cualitativa sobre el efecto de estabilización que produce la incorporación de nanofibras de carbono. El Polipropileno virgen experimenta un proceso de degradación en un amplio rango de temperaturas que va desde 290 °C hasta 450 °C. La incorporación de pequeñas cantidades de nanofibras de carbono produce un desplazamiento de la zona correspondiente al comienzo de la degradación hasta valores de temperatura más elevados.



**Figura IV.3.** Influencia de la cantidad de nanofibras de carbono en el comportamiento térmico a altas temperaturas de los composites PP-CNFs

Además, los puntos correspondientes al final de la degradación también se desplazan de forma notable hacia valores de temperatura superiores. Este hecho es representativo de que las nanofibras de carbono incorporadas ejercen un buen poder estabilizante a elevadas temperaturas. Otro hecho observable de forma cualitativa a través de las curvas termogravimétricas es que el residuo después del proceso de degradación también se incrementa a medida que se incrementa la cantidad de nanofibras de

carbono incorporada a la matriz de Polipropileno ya que las estructuras nanométricas de carbono requieren temperaturas más elevadas para que se degraden.

Al igual que se ha observado anteriormente, el salto cualitativo en la mejora de las propiedades térmicas se produce con pequeñas adiciones de nanofibras de carbono. Evidentemente, los compuestos con mayor contenido en nanofibras de carbono muestran las curvas más desplazadas hacia la derecha; así pues, desde un punto de vista técnico presentan cierto interés en cuanto mejora de propiedades, pero desde un punto de vista industrial, el sobrecoste que implica el incremento de la cantidad de nanofibras no justifica la mejora de propiedades que se puede conseguir.

Los resultados para las mezclas de PP con nanofibras de carbono revelan un incremento sustancial en el inicio de degradación y pérdida de peso a altas temperaturas. El PP virgen presenta un inicio de degradación sobre los 290 °C, medido como temperatura en la que se produce la caída del 1% del peso sobre la caída de peso total. Este valor aumenta a medida que se incrementa la cantidad de nanofibras CNF, hasta alcanzar un valor máximo de 443 °C para el contenido de nanofibras del 5% en peso. Para cantidades mayores, 10 y 20% en peso, esta temperatura desciende ligeramente, produciéndose un efecto contrario al deseado. Hay que destacar el residuo de material que queda después de llevar el material hasta los 800 °C. A esta temperatura, el PP se ha volatilizado totalmente, con lo que el único residuo posible es la carga de nanofibras. Como podemos observar a la vista de la Tabla IV.2, el valor del residuo se corresponde, de manera bastante aproximada, a la cantidad de carga de nanofibras adicionadas.

**Tabla IV.2.** Propiedades térmicas a altas temperaturas de nanocomposites de Polipropileno con CNFs

MATERIAL	Proceso de degradación- Temperatura (°C)					
	Pérdida peso 1%	Pérdida peso 5%	Pérdida peso 50%	Pérdida peso 95%	Pérdida peso 99%	Residuo %
PP BASELL	290	330	463	440	450	0,02
PP 0.2% CNF	310	348	466	458	464	0,20
PP 0.5% CNF	371	403	468	486	493	1,39
PP 1% CNF	407	404	472	480	490	1,55
PP 2% CNF	420	462	480	477	499	2,13
PP 3% CNF	431	459	484	499	500	1,76
PP 4% CNF	429	464	484	500	502	3,72
PP 5% CNF	443	464	486	500	501	4,97
PP 10% CNF	436	464	490	500	503	10,89
PP 20% CNF	402	449	486	499	501	21,62

Los resultados que se muestran en esta tabla son interesantes en tanto en cuanto nos permiten estudiar el efecto de las nanofibras de carbono en las distintas etapas del proceso de degradación. Así pues, se han considerado diferentes puntos en la degradación de los composites:

#### **COMIENZO DE LA DEGRADACIÓN**

##### 1% pérdida de peso

Representa el cambio de peso apreciable en el cual se empieza a degradar el material.

##### 5% pérdida de peso

Representa un cambio significativo de peso en el comienzo de la degradación.

#### **FINAL DE LA DEGRADACIÓN**

##### 95% pérdida de peso

Representa un grado avanzado en la degradación del material.

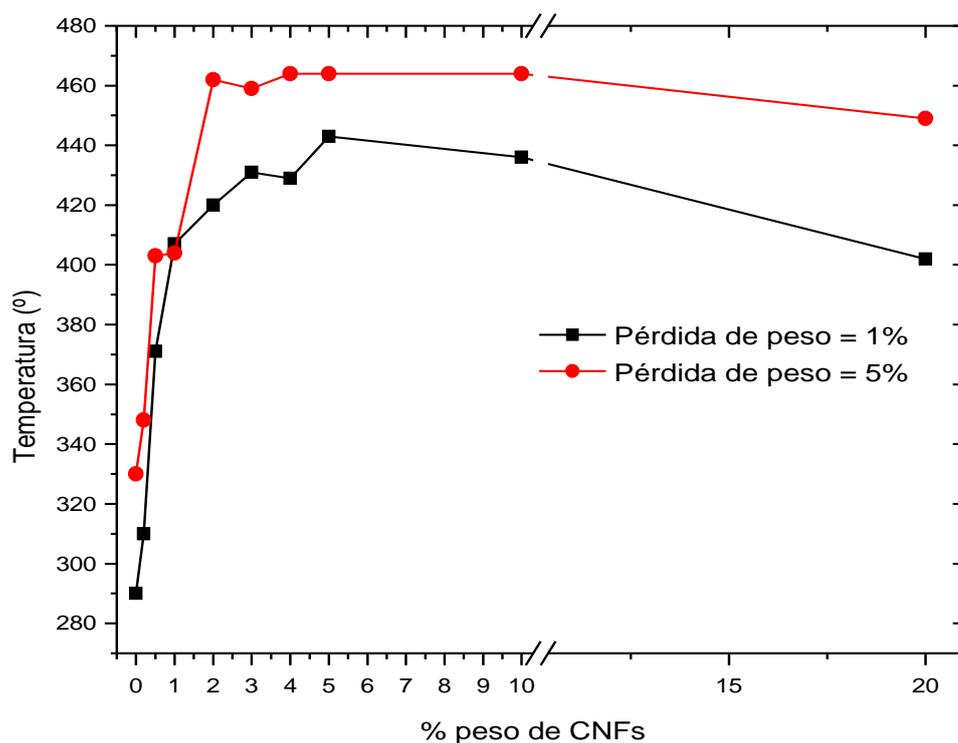
##### 99% pérdida de peso

Representa un punto en el que prácticamente se ha completado la degradación térmica del material

Además de estos puntos, también se ha considerado el punto en el cual la pérdida de peso se corresponde con el punto medio de la degradación (50% pérdida de peso).

En la Figura IV.4, se muestra una representación gráfica de los puntos correspondientes al comienzo de la degradación (1% y 5% de pérdida de peso). Las temperaturas correspondientes al 1% y 5% de pérdida de peso en el Polipropileno virgen sin aditivar se sitúan en torno 290 °C y 330 °C. Como se puede apreciar en la figura, pequeñas adiciones de nanofibras de carbono producen un desplazamiento significativo (incremento) de estas temperaturas características del comienzo de la degradación hasta valores en torno a 440 °C y 460 °C. Este hecho es indicativo de que la presencia de las nanofibras de carbono produce un efecto de estabilización muy elevado sobre todo en las etapas iniciales de la degradación de los compuestos PP-CNFs.

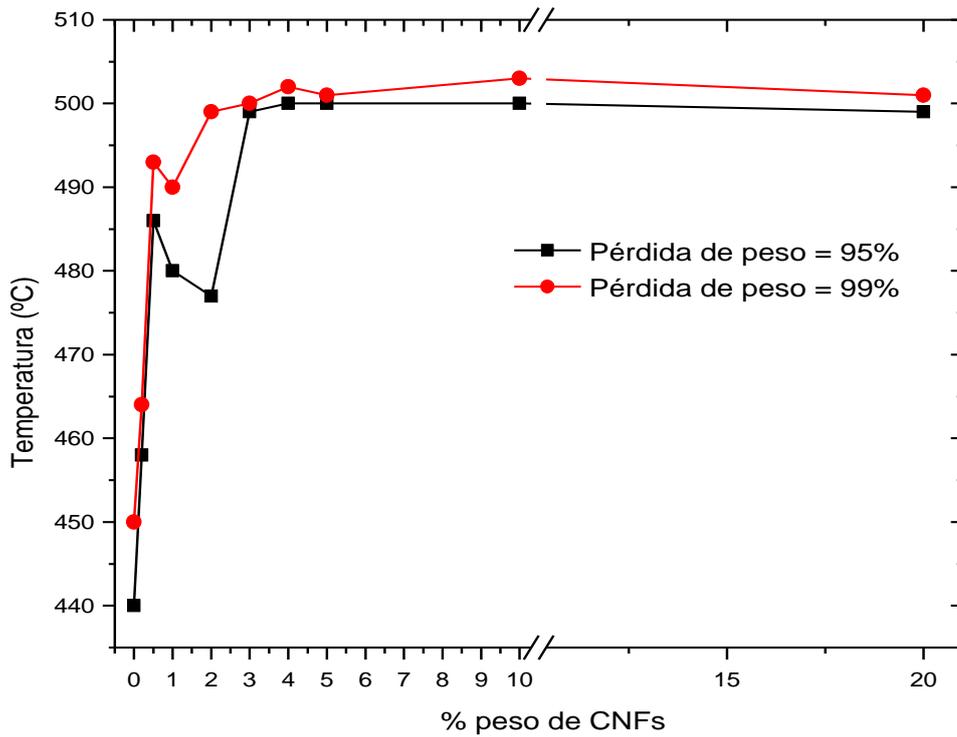
Un análisis más detallado de los datos presentes en la Figura IV.4 muestra que con pequeñas adiciones de CNFs se consigue este incremento. Incluso con un 0,2% y un 0,5% en peso de CNFs se consigue una estabilización significativa, aumentando las temperaturas características del comienzo de la degradación hasta valores del orden de 310 °C y 370 °C para el 1% de pérdida de peso (0,2% y 0,5% de pérdida de peso respectivamente) y de 350 °C y 405 °C para un 5% de pérdida de peso (0,2% y 0,5% de pérdida de peso respectivamente). El mejor equilibrio de propiedades térmicas se consigue con porcentajes de nanofibras de carbono entre 1% y 5% en peso que prácticamente alcanzan los máximos observados en la figura.



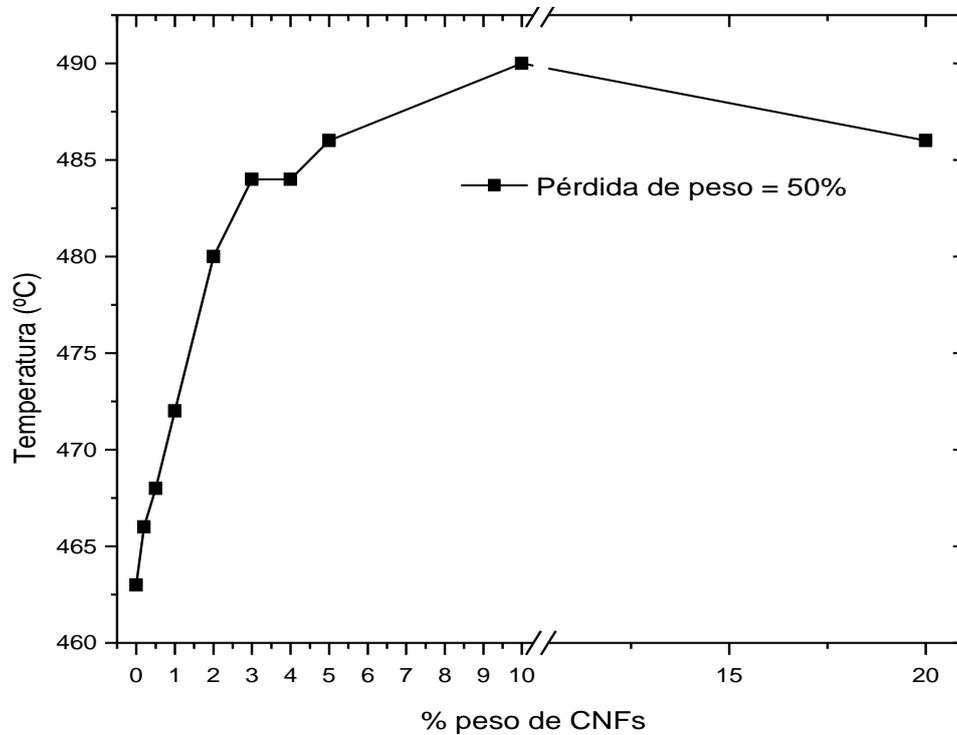
**Figura IV.4.** Evolución de las temperaturas representativas del comienzo de la degradación (1% y 5% de pérdida de peso) para composites PP-CNFs en función de la cantidad de nanofibras

El análisis de los resultados experimentales en el final de la degradación (puntos correspondientes al 95% y 99% de pérdida de peso) muestra, al igual que se ha descrito anteriormente, un desplazamiento de las temperaturas características hacia valores superiores (Figura IV.5); no obstante, el salto de temperaturas es inferior al observado en el comienzo de la degradación; así, por ejemplo, para un 1% de pérdida de peso, el salto de temperaturas era de 290 °C (Polipropileno virgen) hasta 443 °C (5% de nanofibras de carbono), lo cual representa un salto de 153 °C. Por su parte, para un 99% de pérdida de peso, como punto representativo del final del proceso de degradación térmica, el salto térmico es significativo, pero no de tanta magnitud como el descrito para el comienzo de la degradación; así pues, el salto se produce desde 450 °C (Polipropileno virgen) hasta 501 °C (5% de nanofibras de carbono), lo cual representa un salto de 51 °C.

En este sentido, los resultados experimentales muestran que la presencia de nanofibras de carbono produce un efecto global positivo sobre la estabilización térmica de los composites PP-CNFs. No obstante, esta estabilización se produce con 3 veces mayor intensidad en los comienzos de los procesos de degradación (salto térmico de aproximadamente 150 °C) que en la fase final de la degradación (con un salto térmico en torno a los 50 °C).



**Figura IV.5.** Evolución de las temperaturas representativas del final de la degradación (95% y 99% de pérdida de peso) para composites PP-CNFs en función de la cantidad de nanofibras

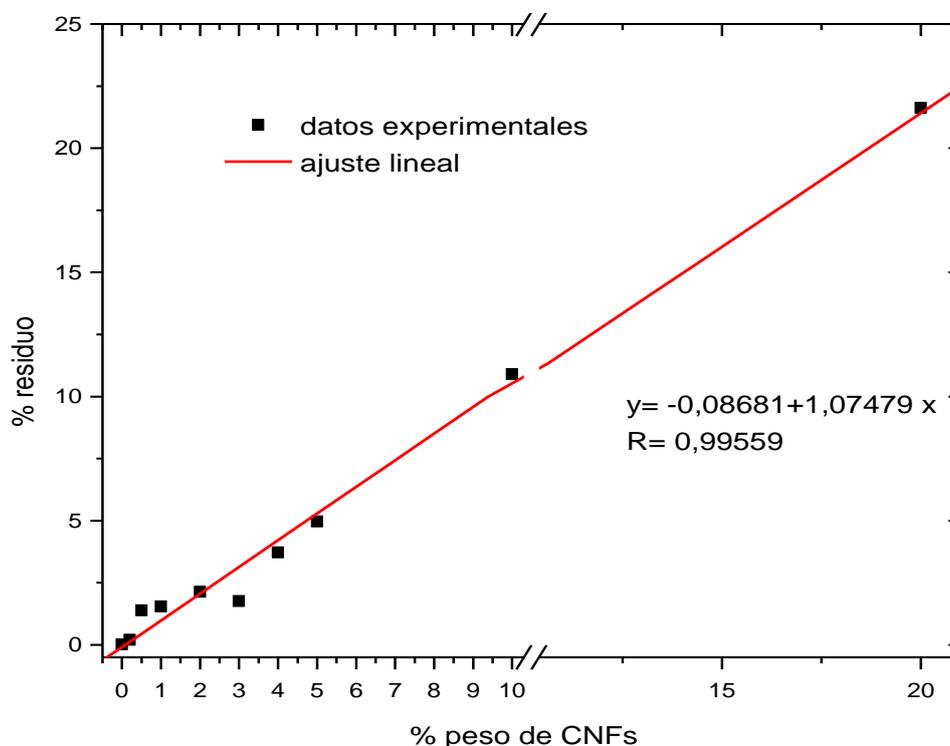


**Figura IV.6.** Evolución de la  $T^a$  correspondiente a la mitad del proceso de degradación (50% pérdida de peso) para composites PP-CNFs en función de la cantidad de nanofibras

En la zona correspondiente al 50% de pérdida de peso, el comportamiento es similar (Figura IV.6) al observado en las fases iniciales y finales de la degradación. No obstante, como puede apreciarse, el salto térmico es todavía menos significativo (en torno a 30 °C). A pesar de esto, se aprecia que la presencia de pequeñas cantidades de nanofibras de carbono (CNFs) produce una mejora significativa en la estabilidad térmica de los compuestos.

Además de la información que se ha descrito anteriormente sobre la estabilización térmica producida por la presencia de nanofibras de carbono, es importante destacar la utilidad de la técnica de termogravimetría para llevar a cabo una estimación del contenido en nanofibras de carbono de este tipo de compuestos ya que existe una relación prácticamente lineal entre el % de nanofibras incorporado a la matriz de Polipropileno y el % de residuo al final del ensayo.

En la Figura IV.7 se muestra una representación gráfica de la variación del % de residuo en función del contenido en nanofibras de carbono. El ajuste lineal de los datos experimentales es muy bueno ( $R > 0,99$ ). Este ajuste podría emplearse como patrón en este tipo de compuestos para la determinación cuantitativa del contenido en nanofibras de carbono.

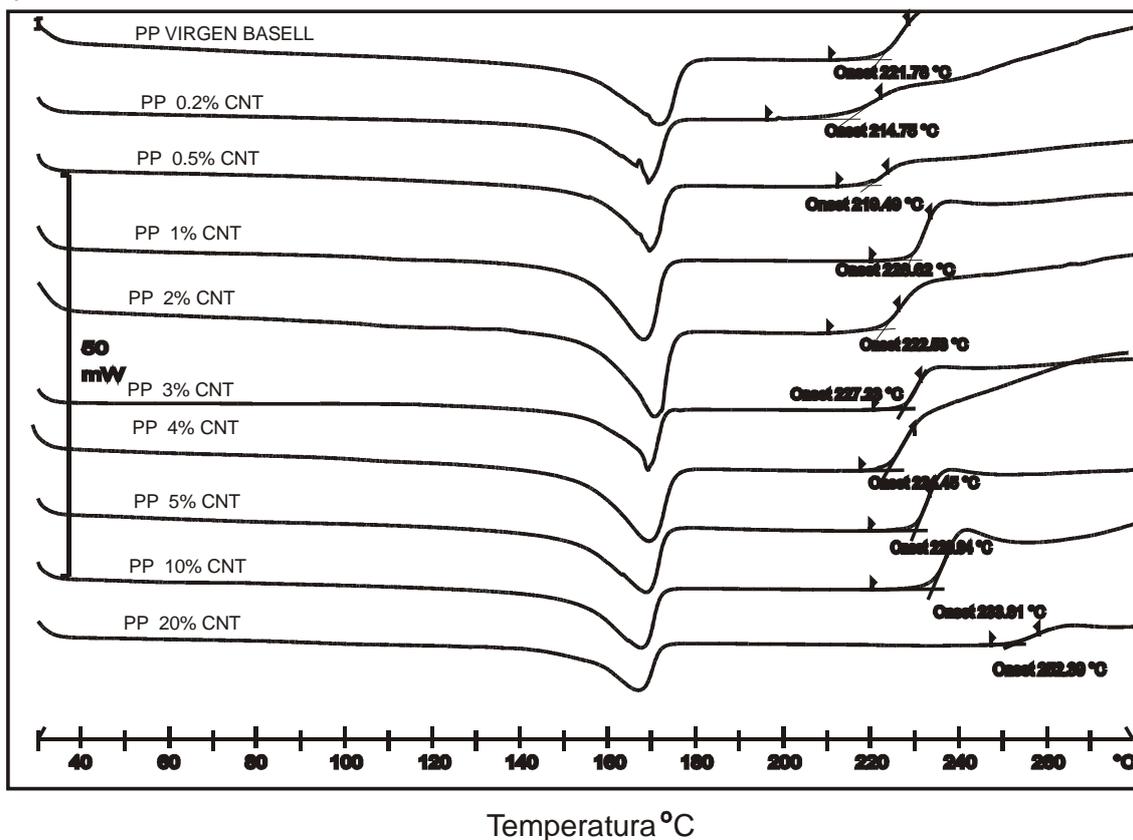


**Figura IV.7.** Relación entre la cantidad de residuo (%) y la cantidad de CNFs para composites PP-CNFs

## 1.2. Análisis de las propiedades térmicas de las mezclas de Polipropileno con CNTs

En cuanto a los resultados del análisis térmico realizado a las mezclas de PP con nanotubos de carbono, los resultados son similares a los obtenidos con las Nanofibras de Carbono. De forma análoga a lo que sucede con la adición de nanofibras, con cantidades bajas de nanotubos, (0.2% y 0.5%) se produce un ligero descenso en la temperatura de inicio de degradación, debido a los efectos de la cizalla y degradación por tiempo de permanencia a altas temperaturas en el proceso de extrusión. Al igual que antes, se trata de una disminución poco significativa.

Para cantidades mayores, se produce un incremento de esta temperatura, sin embargo, este incremento no se produce de manera lineal ni acusada, fluctuando entre valores que van desde 225°C-233°C. Hay que destacar que, para la máxima cantidad adicionada de nanotubos de carbono, la temperatura de inicio de degradación termo-oxidativa experimenta un importante incremento hasta alcanzar los 252 °C. No obstante, este calor se consigue para cantidades extremadamente altas del aditivo de tal manera que no es viable su uso a escala industrial.

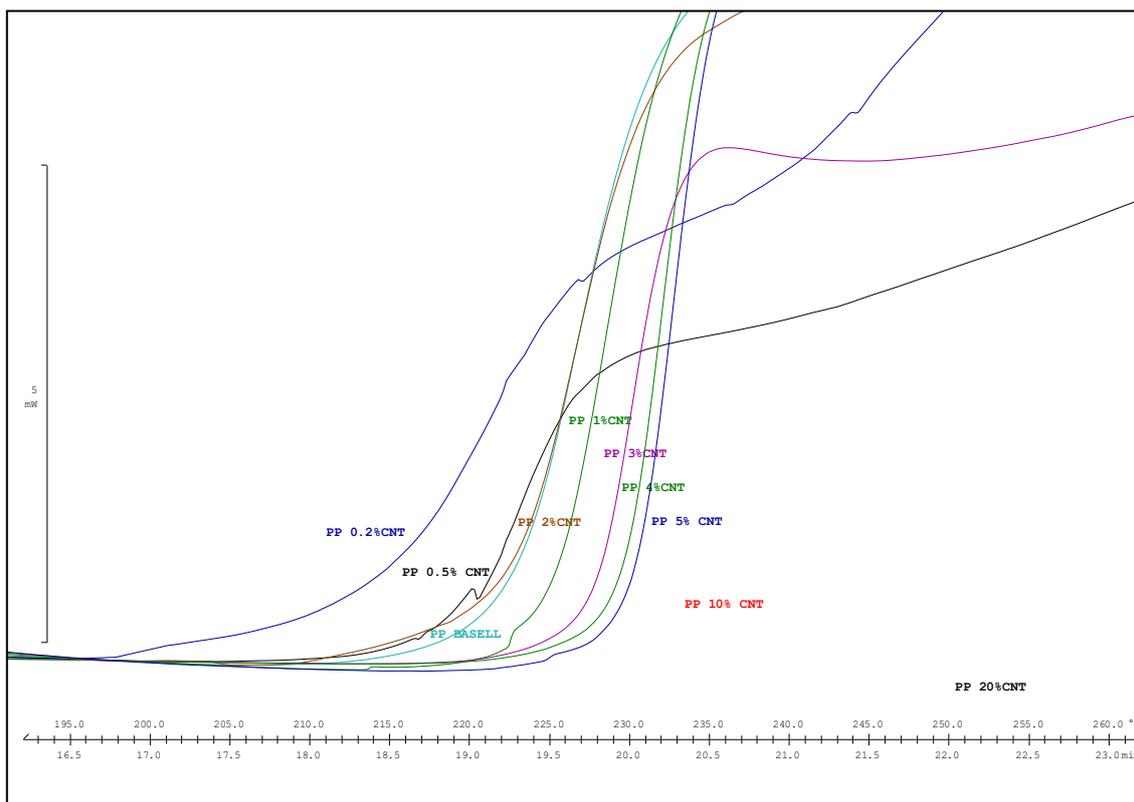


**Figura IV.8.** Curvas calorimétricas DSC del sistema PP-CNTs. Influencia de la adición de CNTs en el comportamiento térmico termo-oxidativo de estos composites

Con cantidades relativamente pequeñas de nanotubos de carbono entre 1% y 5% la temperatura de inicio de la degradación se incrementa hasta valores que oscilan en torno a 230 °C. Este incremento de la estabilidad térmica es significativo, pero, como se ha podido comprobar, algo inferior al conseguido mediante el empleo de nanofibras de carbono.

En este sentido, podemos concluir que según los resultados obtenidos mediante caracterización DSC del proceso de inicio de la degradación, las nanofibras de carbono ofrecen resultados algo superiores a los obtenidos con los nanotubos de carbono.

Como puede apreciarse en la Figura IV.9, hay un ligero desplazamiento de la temperatura de inicio de la degradación hacia valores superiores; no obstante, es inferior al observado con el empleo de nanofibras de carbono. Ello puede estar relacionado con los niveles de dispersión de las diferentes partículas. Las nanofibras, al tener tamaños algo superiores no requieren una dispersión tan extensa como en el caso de los nanotubos de carbono.



**Figura IV.9.** Ampliación de la zona de inicio de la degradación termo-oxidativa para composites PP-CNTs

En la Tabla IV.3 se muestra un resumen de los parámetros más importantes obtenidos mediante la caracterización calorimétrica de los compuestos PP-CNTs. La temperatura del pico se mantiene en el rango 167 °C - 170 °C y la cristalinidad varía ligeramente a medida que aumenta el contenido en nanotubos de carbono.

**Tabla IV.3.** Propiedades térmicas de nanocomposites PP-CNTs obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

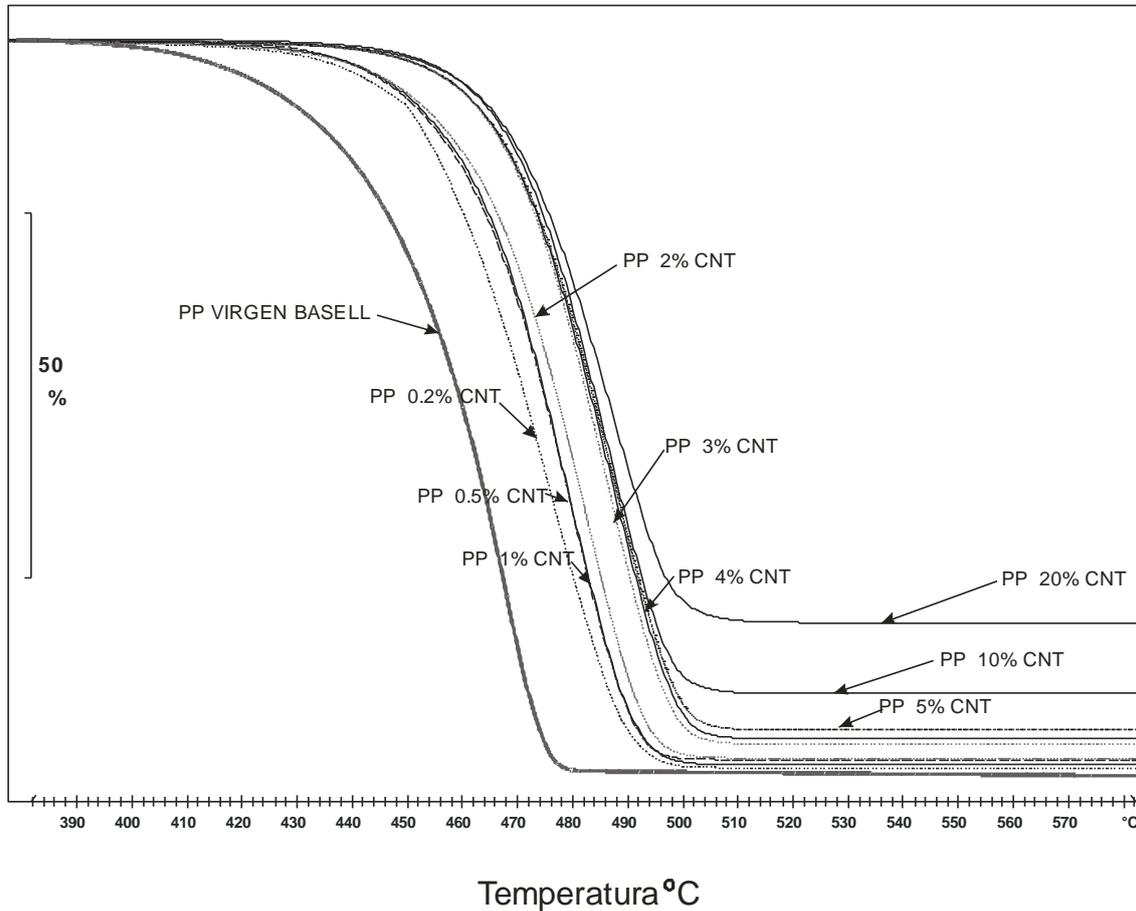
MATERIAL	Proceso de fusión				Proceso de degradación
	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	Norm (J·g <sup>-1</sup> )	Onset (°C)
PP BASELL	161,6	176,9	171,7	65,8	222,2
PP 0.2% CNT	163.3	174.0	168.7	61.2	214.7
PP 0.5% CNT	154.8	172.8	167.7	60.7	219.5
PP 1% CNT	161.5	173.4	168.9	61.3	228.6
PP 2% CNT	159.9	174.2	170.2	65.1	222.5
PP 3% CNT	164.3	172.8	168.5	55.6	227.2
PP 4% CNT	156.8	175.8	170.1	65.1	224.4
PP 5% CNT	154.7	172.9	168.4	56.2	229.9
PP 10% CNT	154.1	171.8	167.3	54.8	233.8
PP 20% CNT	154.9	171.8	166.9	42.8	252.4

### 1.2.1. Propiedades térmicas a altas temperaturas de las mezclas de Polipropileno con CNTs

La presencia de nanofibras de carbono conduce a una mejora notable de la estabilidad térmica de los compuestos con matriz de Polipropileno a elevadas temperaturas (en el rango de la descomposición). De la misma manera, la incorporación de nanotubos de carbono produce un efecto de estabilización similar al observado también con las Nanofibras.

En la Figura IV.10 se muestran los termo gramas característicos de los diferentes compuestos PP-CNTs. Cuanto más a la izquierda se encuentra la curva de degradación, menor es la estabilidad térmica del material. Así pues, la simple observación de las curvas termogravimétricas muestra claramente de forma cualitativa una mejora en la estabilización térmica ya que globalmente se produce un desplazamiento de las curvas de degradación hacia la derecha, lo cual es representativo de un retardo en la degradación del material; además, de forma cualitativa también se puede apreciar que

cuanto mayor es el contenido de nanotubos de carbono, mayor es el desplazamiento de la curva hacia la derecha.



**Figura IV.10.** Influencia de la cantidad de CNTs en el comportamiento térmico a altas temperaturas de los composites PP-CNTs

En cuanto a los nanotubos de carbono, los resultados vuelven a ser similares. En lo que se refiere al inicio de la degradación (1% de la pérdida de peso total), los resultados van desde los 290°C del PP virgen Basell, a los 415°C con únicamente un 0,2% de CNT. Se trata, como podemos observar, de un incremento muy significativo, teniendo en cuenta que únicamente la cantidad de nanotubos CNT es de 0,2%.

Este valor alcanza la temperatura máxima con un 10% de carga de nanotubos, con una temperatura de 449°C, volviendo a descender ligeramente con la carga de 20% CNT. Los valores de temperatura en los que la pérdida de peso es de del 5, 50, 95 y 99% sobre la pérdida de peso total, la tendencia que sigue es similar a la experimentada con el 1%. Sin embargo, los cambios en el caso del 1%, sobre todo para porcentajes pequeños de carga, son mucho más elevados.

Si bien de forma cualitativa podemos constatar la mejora en la estabilización térmica de los compuestos con CNTs, el análisis detallado de los valores numéricos correspondientes a diferentes momentos en el proceso de degradación (1%, 5%, 50%, 95% y 99% de pérdida de peso) permite cuantificar la mejora obtenida. En la Tabla IV.4 se resumen los valores correspondientes a la temperatura característica de cada uno de estos puntos relativos a diferentes pérdidas de peso, así como el peso del residuo final.

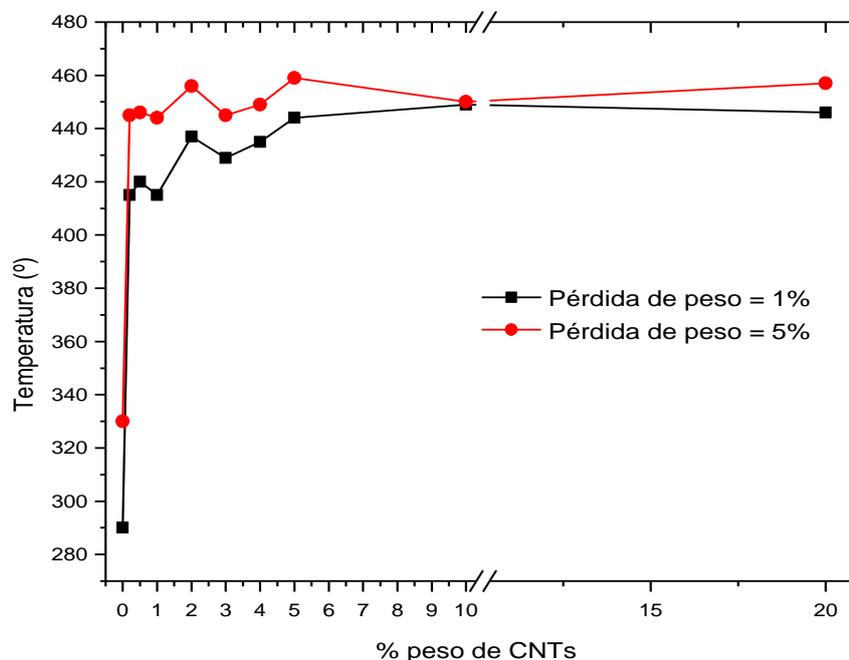
**Tabla IV.4.** Propiedades térmicas a altas temperaturas de nanocomposites PP-CNTs

MATERIAL	Proceso de degradación- Temperatura (°C)					
	Pérdida peso 1%	Pérdida peso 5%	Pérdida peso 50%	Pérdida peso 95%	Pérdida peso 99%	Residuo %
<b>PP BASELL</b>	290	330	463	440	450	0,02
<b>PP 0.2% CNTs</b>	415	445	470,9	491	497	0,30
<b>PP 0.5% CNTs</b>	420	446	475,8	493	498	0,76
<b>PP 1% CNTs</b>	415	444	475,4	493	499	1,33
<b>PP 2% CNTs</b>	437	456	477,8	498	502	1,15
<b>PP 3% CNTs</b>	429	445	482,1	498	503	3,29
<b>PP 4% CNTs</b>	435	449	482,9	499	503	3,95
<b>PP 5% CNTs</b>	444	459	483,3	499	507	5,37
<b>PP 10% CNTs</b>	449	450	483,3	497	500	10,06
<b>PP 20% CNTs</b>	446	457	483,1	497	506	19,77

En la Figura IV.11 se muestra una representación gráfica de la variación de las temperaturas características del comienzo de la degradación (1% y 5% de pérdida de peso) en función del contenido en nanotubos de carbono (CNTs). Se aprecia un incremento elevado de las temperaturas características. En este sentido, para el 1% de pérdida de peso, la temperatura pasa de 290 °C hasta valores superiores a 440 °C lo cual representa un salto térmico >150 °C (para un 10% de CNTs, este salto térmico alcanza 160 °C). A pesar de que el salto térmico es similar al observado con las nanofibras de carbono, es importante destacar que, con el empleo de nanotubos de carbono, este salto térmico se consigue con muy pequeñas cantidades de compuesto aditivado mientras que con las nanofibras se requieren cantidades algo superiores.

En relación con la evolución de las temperaturas para un 5% de pérdida de peso, el salto térmico que se consigue está en torno 129 °C (330 °C para el Polipropileno virgen y 459 °C para un PP+5% de CNTs).

Con esta información podemos concluir que la presencia de pequeñas cantidades de nanotubos de carbono produce una mejora importante de la estabilidad térmica de los composites PP+CNTs en el comienzo de la degradación.



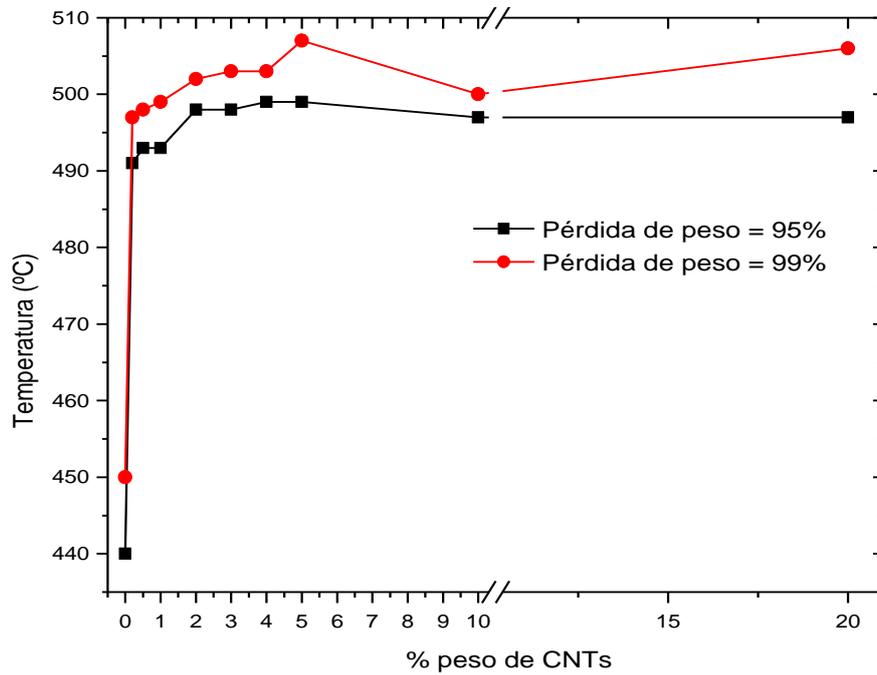
**Figura IV.11.** Evolución de las temperaturas representativas del comienzo de la degradación (1% y 5% de pérdida de peso) para composites PP-CNTs en función de la cantidad de nanotubos.

En análisis de los resultados experimentales en las fases finales de la degradación también es interesante en tanto en cuanto se observa un desplazamiento notable de las temperaturas correspondientes al 95% y 99% de pérdida de peso (ver Figura IV.12). No obstante, el salto térmico que se consigue es de menor magnitud que el descrito anteriormente para las fases iniciales de la degradación.

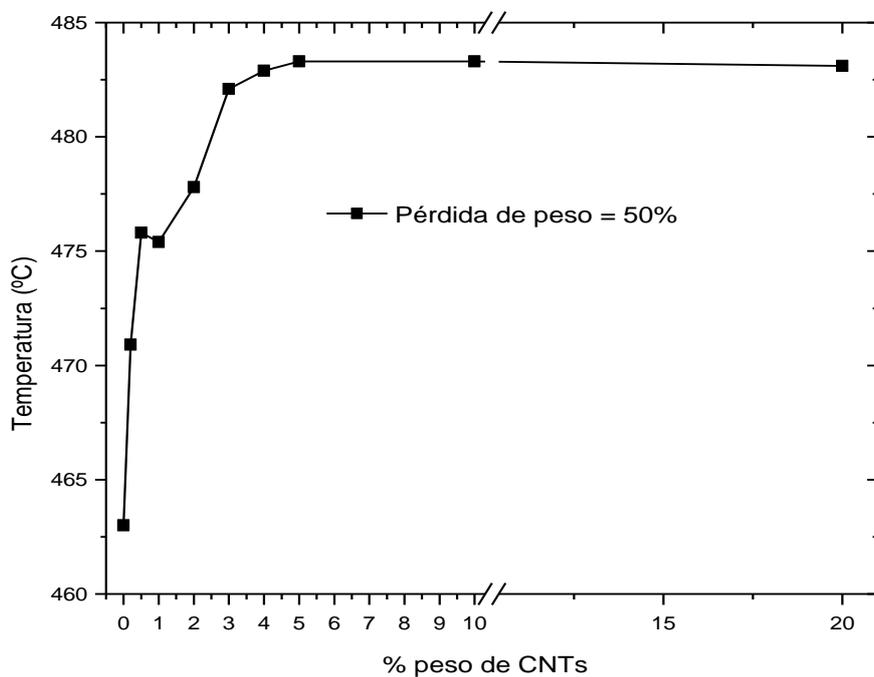
Así, por ejemplo, para una pérdida de peso del 95% la temperatura pasa de 440 °C (Polipropileno virgen) hasta valores cercanos a 500 °C (valor promedio de las distintas composiciones), lo cual representa un salto térmico de 60 °C.

En lo relativo al 99% de pérdida de peso el salto térmico está en torno a 55 °C (desde 450 °C para el Polipropileno virgen hasta 505 °C como valor promedio de las distintas composiciones).

También merece la pena destacar que la mejora se consigue para porcentajes bajos de nanotubos de carbono y prácticamente se mantiene invariable con el contenido en nanotubos.



**Figura IV.12.** Evolución de las temperaturas representativas del final de la degradación (95% y 99% de pérdida de peso) para composites PP-CNTs en función de la cantidad de nanotubos

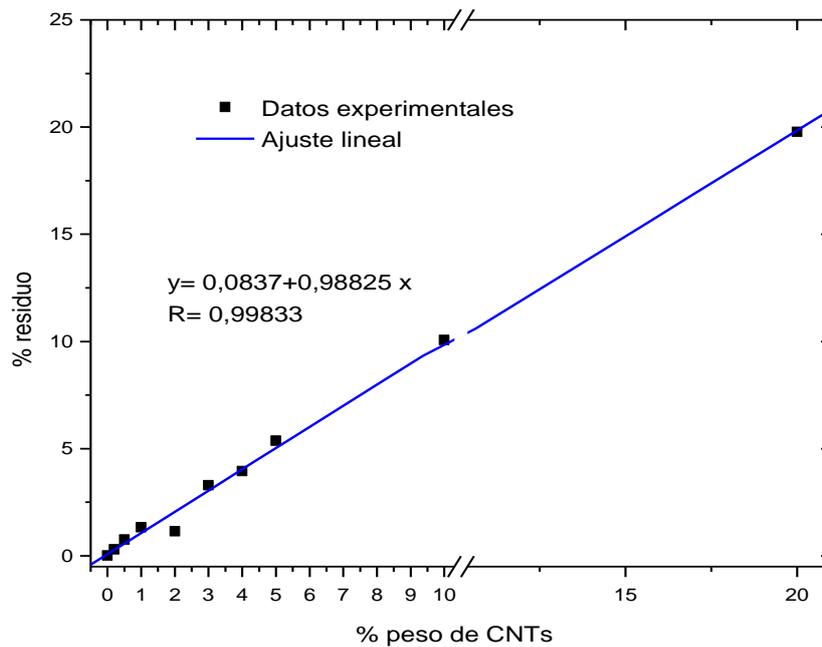


**Figura IV.13.** Evolución de las temperaturas correspondientes a la mitad del proceso de degradación (50% pérdida de peso) para composites PP-CNTs en función de la cantidad de nanofibras

En análisis de las temperaturas características en el punto medio de la degradación (pérdida de peso en torno al 50%) muestra una tendencia similar: ligero crecimiento con

el contenido en CNTs hasta alcanzar un valor asintótico que se mantiene invariable con el contenido en CNTs.

Por otro lado, es posible definir una herramienta para la determinación cuantitativa del contenido en nanotubos de carbono en este tipo de compuestos ya que existe una relación completamente lineal entre el contenido en nanotubos de carbono y el porcentaje de residuo final (Figura IV.14). Como puede apreciarse, la relación lineal es muy buena con un  $R > 0,99$ .

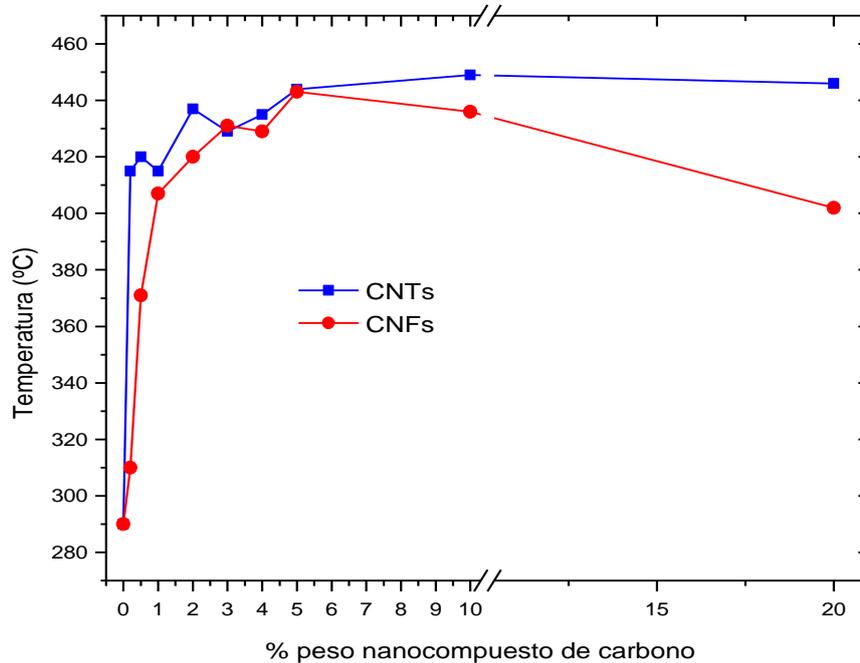


**Figura IV.14.** Relación entre la cantidad de residuo (%) y la cantidad de nanotubos de carbono, CNTs para composites PP-CNTs

### 1.3. Análisis de la estabilización térmica a temperaturas elevadas de las mezclas de Polipropileno con CNFs y CNTs

Como se ha podido comprobar anteriormente, la incorporación de nanofibras de carbono y nanotubos de carbono produce un incremento notable de la estabilidad térmica en las matrices de Polipropileno con nanocompuestos derivados del carbono. Además, se ha podido comprobar que tanto con el empleo de CNFs como con CNTs la mejora importante se produce en las fases iniciales de la degradación. De manera global el comportamiento de ambos aditivos derivados del carbono es similar, si bien se han observado ciertas diferencias de comportamiento.

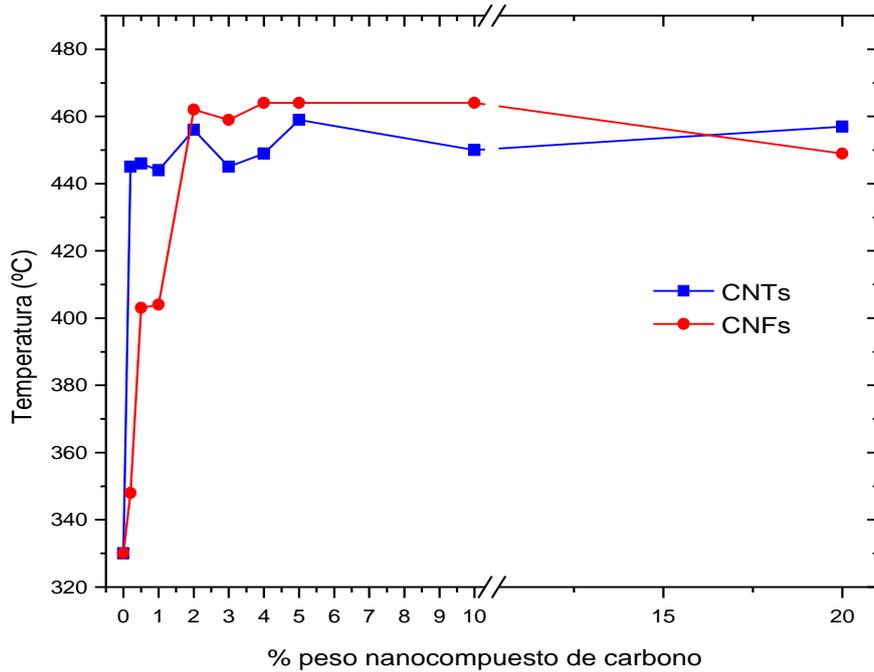
Por ejemplo, en las curvas comparativas correspondientes a una pérdida de peso del 1% (Figura IV.15), se aprecia un comportamiento similar para valores comprendidos entre 1-5 % de CNTs y CNFs; la temperatura de degradación para este punto concreto (1% pérdida de peso) es de 290 °C para el Polipropileno virgen y alcanza valores en torno a 430-440 °C para los diferentes compuestos aditivados. No obstante, es posible identificar una diferencia importante. En el caso de los nanotubos de carbono la mejora se produce incluso para porcentajes muy bajos (entre 0,2% y 1%) mientras que para las nanofibras de carbono esta mejora se produce de forma gradual y es a partir del 3-4% cuando conseguimos el nivel adecuado.



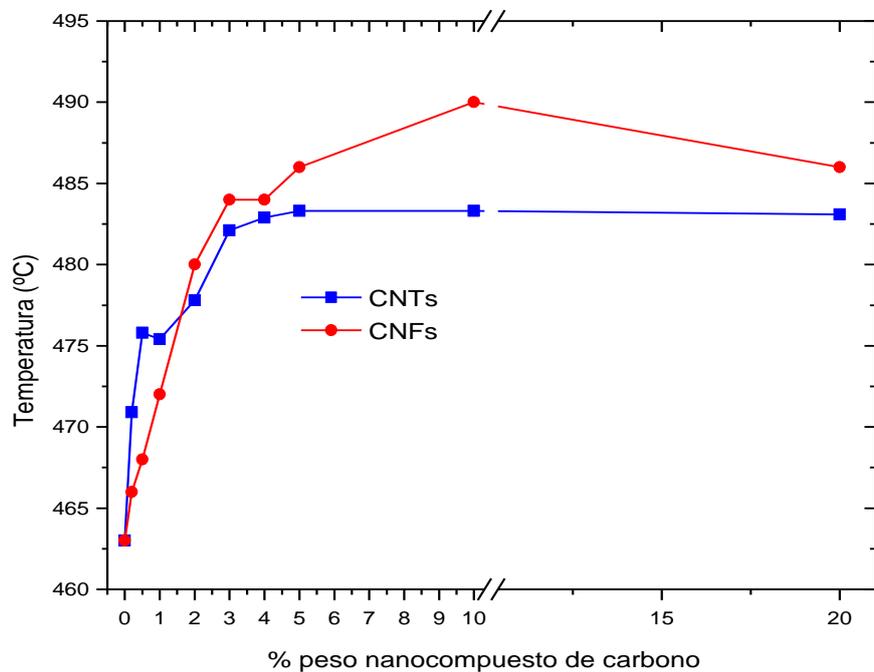
**Figura IV.15.** Comparativa sobre la estabilización de los composites desarrollados en el comienzo de la degradación (1% pérdida de peso) en función del % en peso

En las figuras siguientes se muestra de forma comparativa la evolución de las temperaturas de degradación en función del contenido del nanocompuestos de carbono

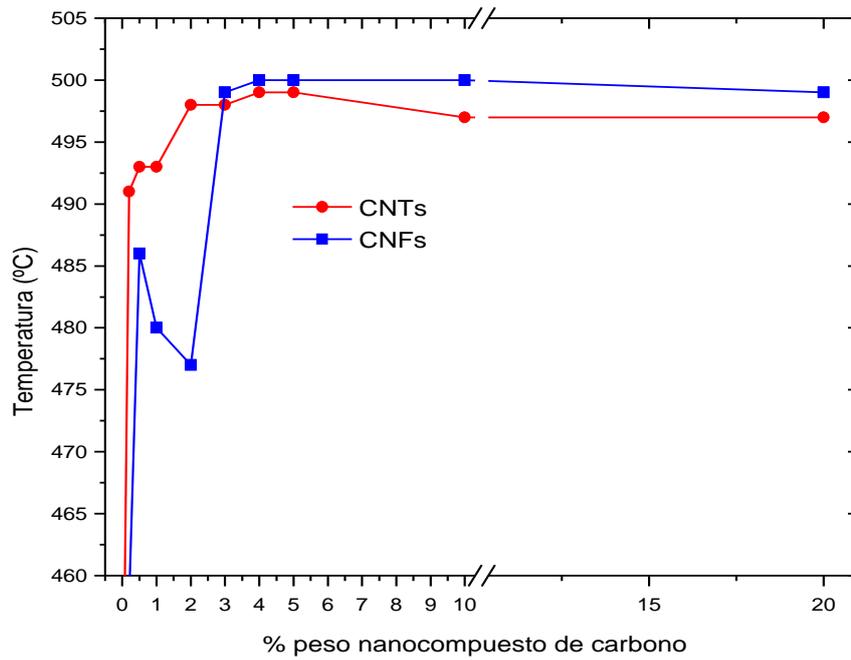
para diferentes momentos en la degradación (5%, 50%, 95% y 99% de pérdida de peso) y se puede apreciar un comportamiento similar al descrito previamente.



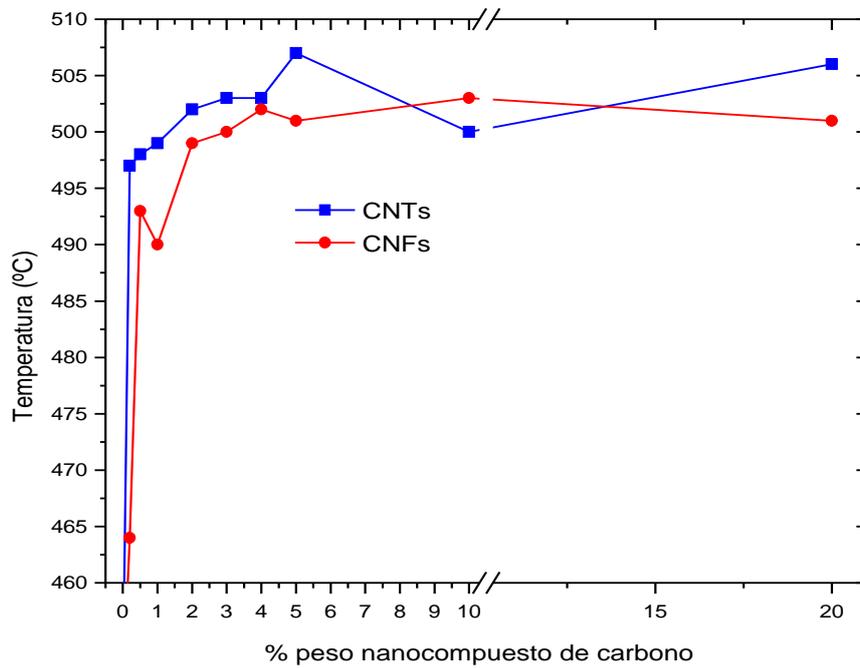
**Figura IV.16.** Comparativa sobre la estabilización de los composites desarrollados en el comienzo de la degradación (5% pérdida de peso) en función del % en peso



**Figura IV.17.** Comparativa sobre la estabilización de los composites desarrollados en la mitad del proceso de degradación (50% pérdida de peso) en función del % en peso



**Figura IV.18.** Comparativa sobre la estabilización de los composites desarrollados en el final de la degradación (95% pérdida de peso) en función del % en peso del nanocompuesto



**Figura IV.19.** Comparativa sobre la estabilización de los composites desarrollados en el final de la degradación (99% pérdida de peso) en función del % en peso del nanocompuesto

## **2. Análisis de las propiedades mecánicas de los distintos materiales compuestos desarrollados, PP-CNTs y PP-CNFs**

Para el estudio de las propiedades mecánicas de los distintos materiales compuestos desarrollados, en base Polipropileno y con la adición de Nanotubos y Nanofibras de Carbono, se han llevado a cabo distintos ensayos de tracción, los cuales permiten determinar parámetros resistentes fundamentales como el módulo de elasticidad, el alargamiento a rotura y la tensión de rotura. Como medida adicional de las propiedades mecánicas se han realizado mediciones de Dureza.

Por último, cabe citar que adicionalmente se ha efectuado un análisis térmico-mecánico para determinar la temperatura de reblandecimiento Vicat con el objeto de establecer la estabilidad térmica de las distintas mezclas de nanocompuestos con Nanofibras y con Nanotubos de Carbono.

### **2.1. Estudio de la resistencia mecánica de las mezclas de Polipropileno con CNTs y CNFs**

Para la evaluación de las propiedades mecánicas, tanto para los nanotubos de carbono como para las nanofibras, se han llevado a cabo ensayos de tracción. Las propiedades que se han evaluado han sido la tensión de rotura, el módulo de elasticidad y el alargamiento a la rotura.

Como ya se ha visto anteriormente, la incorporación de nanocompuestos derivados del carbono (CNTs y CNFs) produce una mejora notable en la estabilidad térmica del material tanto en los comienzos de las etapas termo-oxidativas como a elevadas temperaturas. Este hecho justifica el enorme interés que han adquirido los nanocompuestos de carbono a nivel industrial ya que la temperatura es una de las limitaciones más grandes que presentan los materiales poliméricos. No obstante, la incorporación de estos nanocompuestos de carbono en matrices poliméricas también puede contribuir de forma positiva a la mejora de las propiedades mecánicas globales y abrir, de esta manera, nuevas posibilidades de uso de materiales de uso común en sectores tecnológicos.

En la Tabla IV.5 se muestran los valores numéricos correspondientes a la variación de la tensión de rotura de los compuestos de Polipropileno con diferentes tipos de nanocompuestos de Carbono.

**Tabla IV.5.** Variación de la tensión de rotura de compuestos de Polipropileno (PP) con diferentes nanocompuestos de carbono.

% Nanocompuesto de Carbono	PP + CNFs	PP + CNTs
	Tensión de rotura (MPa)	Tensión de rotura (MPa)
0	27,9	27,9
0,2%	32,4	31,6
0,5%	32,2	32,5
1,0%	32,0	34,3
2,0%	31,9	34,3
3,0%	33,2	34,3
4,0%	32,7	34,5
5,0%	32,6	34,7
10,0%	31,9	36,9
20,0%	26,9	32,9

De manera general podemos comprobar que la incorporación de nanocompuestos derivados de carbono produce una mejora en las propiedades mecánicas de los compuestos, en particular de la tensión de rotura. La tensión de rotura es un parámetro mecánico representativo de la cohesión en la estructura interna del material. La incorporación de cargas puede provocar un doble efecto en las matrices poliméricas:

- Disminución de la tensión de rotura.

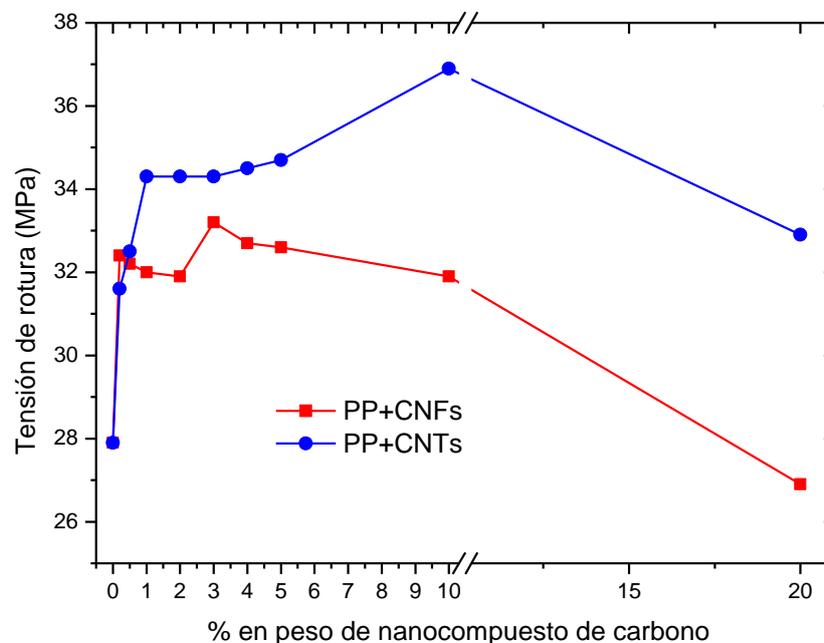
Por un lado, es posible que la tensión de rotura disminuya al incorporar una carga; ello se debe a que la carga no establece ningún tipo de interacción con la matriz polimérica y de esta manera actúa como un concentrador de tensiones dando lugar a un material con peores prestaciones. En estas condiciones, la matriz y la carga no establecen ningún tipo de interacción y de esta manera, no se produce una transmisión de esfuerzos entre matriz-carga lo cual da lugar a una rotura prematura del material.

- Aumento de la tensión de rotura.

Por otro lado, es posible que la incorporación de la carga o aditivo dé lugar a una mejora en la tensión de rotura del compuesto. Este hecho es representativo de que se ha conseguido una elevada cohesión en la estructura interna del material. En este sentido, cabe esperar una buena interacción entre la matriz polimérica y las partículas de carga incorporadas dando lugar a una estructura homogénea y de gran cohesión. En estas condiciones es posible la transmisión de esfuerzos entre la matriz y la carga. Las diferentes partículas de carga actúan como puntos

de entrecruzamiento en la estructura que restringen la movilidad de las cadenas poliméricas y ello se traduce en una mejora de la tensión de rotura del material.

En la Figura IV.20 se muestra un gráfico comparativo sobre la variación de la tensión de rotura de los compuestos de Polipropileno con nanocompuestos de carbono. Se puede apreciar claramente un incremento de la tensión de rotura a medida que aumenta el contenido en nanocompuesto de carbono. Esta tendencia se produce tanto con los nanotubos de carbono (CNTs) como con las nanofibras de carbono (CNFs). Este hecho es indicativo, como se ha descrito anteriormente, de una buena cohesión entre la matriz y los diferentes nanocompuestos añadidos. En este sentido, se puede considerar que los nanocompuestos incorporados, realmente no trabajan como cargas inertes, sino que permiten ciertos niveles de interacción con la matriz y ello repercute en un incremento de las propiedades resistentes.



**Figura IV.20.** Gráfico de la evolución de la tensión de rotura de los composites PP con diferentes nanocompuestos de carbono

La tensión de rotura inicial del Polipropileno, en torno a 27,9 MPa, se incrementa de forma apreciable hasta valores en torno a 32-33 MPa con el empleo de diferentes contenidos en nanofibras de carbono (CNFs) comprendidos entre 0,2% y 5%. A partir de este contenido, se aprecia una disminución de la tensión de rotura. Ello puede ser debido a que el empleo de grandes contenidos de nanofibras de carbono da lugar a la formación de agregados o "clústers" en los que no se dispersa de forma adecuada el aditivo y, de esta manera, es imposible una óptima interacción de las partículas de las nanofibras con las cadenas poliméricas de la matriz plástica. Efectivamente, con un 10% de CNFs la tensión de rotura ya no mejora, sino que disminuye ligeramente y sobre todo

es con un 20% donde se aprecia la mayor reducción de la tensión de rotura que alcanza incluso valores inferiores a los iniciales de la matriz de Polipropileno.

En relación con el comportamiento de los compuestos con nanotubos de carbono (CNTs), la evolución es similar. La incorporación de pequeñas cantidades mejora ligeramente la tensión de rotura (con un 0,2% se consigue incrementar la tensión de rotura hasta valores cercanos a 32 MPa) y realmente para valores comprendidos entre 1% y 5% se consigue una tensión de rotura en torno a 34 MPa. En este caso, la tendencia creciente se mantiene hasta el 10% de CNTs que permite alcanzar una tensión de rotura en torno a 37 MPa. En este sentido, existe una buena cohesión – interacción entre la matriz y los nanotubos de carbono hasta un 10% en peso. A partir de esta composición, se produce un deterioro de la tensión de rotura debido a la dificultad de procesado de estos materiales en tanto en cuanto el volumen específico de los nanotubos es muy elevado y aunque en peso represente solo un 20%, en volumen representa unos niveles muy elevados y ello da lugar a la formación de agregados no coherentes con la matriz polimérica.

En cuanto al módulo elástico, en la Tabla IV.6 se muestran los valores numéricos comparativos de los compuestos de Polipropileno con diferentes nanocompuestos de carbono.

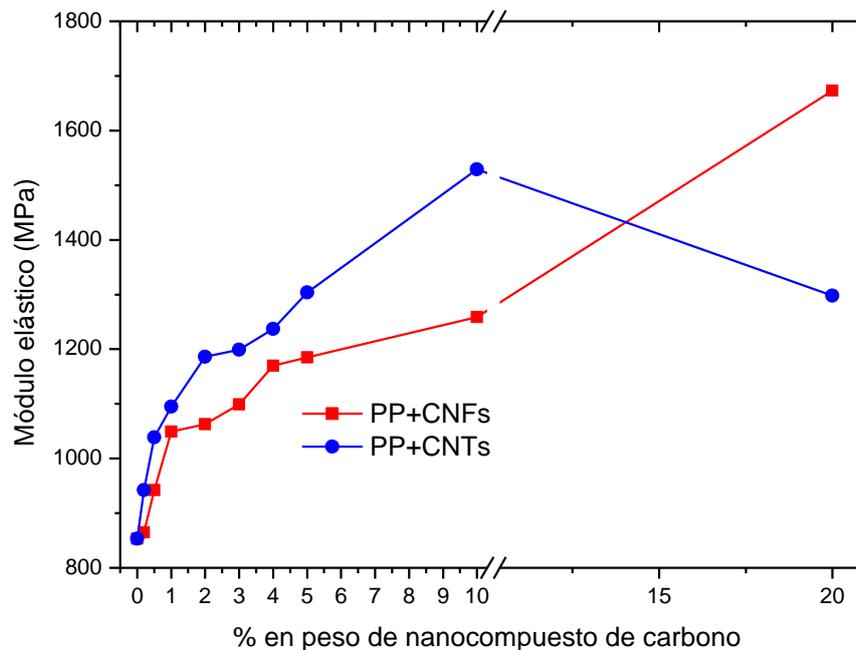
**Tabla IV.6.** Variación del módulo elástico de compuestos de Polipropileno (PP) con diferentes nanocompuestos de carbono

% Nanocompuesto de Carbono	PP + CNFs	PP + CNTs
	Módulo Elástico (MPa)	Módulo Elástico (MPa)
0	853	853
0,2%	865	942
0,5%	942	1039
1,0%	1049	1095
2,0%	1063	1186
3,0%	1099	1199
4,0%	1170	1237
5,0%	1185	1304
10,0%	1259	1529
20,0%	1673	1298

El módulo elástico es otra de las propiedades resistentes que mejora con la incorporación de nanocompuestos de carbono. No obstante, es importante destacar que no es tan sensible al grado de cohesión interna en la estructura. Así pues, es bastante habitual que la incorporación de cargas provoque un incremento en el módulo de

elasticidad del material tanto si se establece una buena cohesión entre la matriz y la carga como si no. En este sentido, se aprecia un resultado bastante lógico y esperable.

El módulo elástico del Polipropileno virgen se sitúa en torno a 850 MPa (Figura IV.21). En el caso relativo a la incorporación de nanofibras de carbono (CNFs) el módulo elástico mejora de forma notable a medida que aumenta el contenido en nanofibras. El incremento más significativo se produce en el rango de composiciones comprendido entre 1-4% ya que se alcanzan valores cercanos a 1200 MPa con cantidades relativamente bajas mientras que para un 20% se consigue un módulo elástico superior (casi 1700 MPa) pero con una cantidad extremadamente elevada desde un punto de vista industrial. Tal y como hemos comentado, el módulo elástico no es tan sensible al grado de cohesión de tal manera que es lógico que a medida que aumenta el porcentaje de nanofibra de carbono aumenta el módulo elástico.



**Figura IV.21.** Gráfico de la evolución del módulo de elasticidad de los composites PP con diferentes nanocompuestos de carbono.

En relación con los compuestos que incorporan nanotubos de carbono (CNTs) el comportamiento es similar al descrito anteriormente. La mejora en el módulo elástico es superior a la obtenida con las nanofibras de carbono. El módulo elástico del propileno (en torno a 850 MPa) se incrementa hasta valores comprendidos entre 1200-1300 MPa para cantidades de carga relativamente bajas (entre 2% y 5% en peso). Con un 10% en peso se consigue el valor máximo de módulo (en torno a 1600 MPa) y a continuación disminuye el módulo probablemente debido a la presencia de numerosos agregados que no se han dispersado adecuadamente en la matriz de Polipropileno.

En cuanto al alargamiento a rotura, los resultados son muy similares en el caso de los nanotubos y en el de las nanofibras de carbono (Tabla IV.7). Un aumento de las propiedades mecánicas resistentes, como el módulo de elasticidad, lleva asociado un decrecimiento de las propiedades dúctiles, por lo que el alargamiento a la rotura desciende a medida que aumentamos la cantidad de carga de nanopartículas de carbono. De los valores iniciales de 16 % de alargamiento, se produce un descenso lineal de dicha propiedad a medida que se produce un aumento de la cantidad de nanotubos y nanofibras de carbono, quedando el valor final del alargamiento con carga máxima cercano a los 5 MPa.

**Tabla IV.7.** Variación del alargamiento a la rotura de compuestos de Polipropileno (PP) con diferentes nanocompuestos de carbono

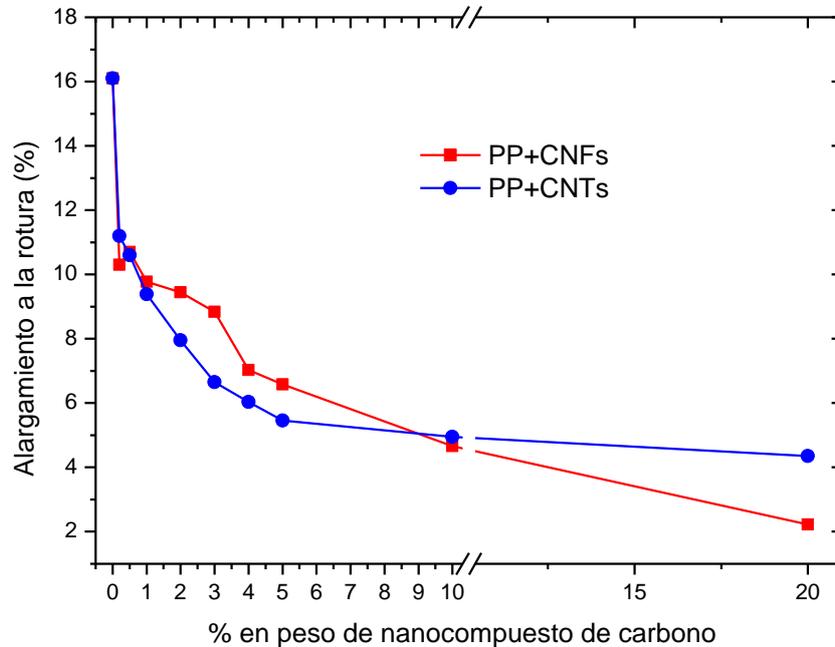
% Nanocompuesto de Carbono	PP + CNFs	PP + CNTs
	Alargamiento a Rotura %	Alargamiento a Rotura %
0	16,1	16,1
0,2%	10,3	11,2
0,5%	10,7	10,6
1,0%	9,77	9,39
2,0%	9,45	7,95
3,0%	8,84	6,65
4,0%	7,03	6,03
5,0%	6,58	5,46
10,0%	4,66	4,95
20,0%	2,22	4,35

En la Figura IV.22 se muestra de forma comparativa el efecto de la incorporación de diferentes tipos de nanocompuestos de carbono sobre el alargamiento a la rotura. Si bien la tensión de rotura y el módulo elástico son, como se ha descrito anteriormente, propiedades de naturaleza resistente, el alargamiento es una propiedad totalmente ligada a las propiedades dúctiles del material. La evolución de las propiedades mecánicas resistentes y dúctiles es siempre contraria, de tal manera que un incremento en las propiedades resistentes da lugar a una pérdida de propiedades dúctiles y viceversa.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, el comportamiento del sistema formado por PP como matriz y diferentes nanocompuestos de carbono, es el esperado teniendo en cuenta la mejora de propiedades mecánicas resistentes descrita con anterioridad.

En el caso de las nanofibras de carbono, el alargamiento inicial del Polipropileno, en torno a 16%, va disminuyendo de forma progresiva a medida que aumenta el contenido

en nanofibras de carbono hasta alcanzar valores en torno al 2%. En cuanto a los compuestos que contienen nanotubos de carbono (CNTs), el comportamiento es similar y está en concordancia con el incremento de propiedades mecánicas resistentes observado previamente.



**Figura IV.22.** Gráfico de la evolución del alargamiento a la rotura de los composites PP con diferentes nanocompuestos de carbono

## 2.2. Análisis de las propiedades de dureza de las mezclas de Polipropileno con CNTs y CNFs

Una propiedad mecánica muy sencilla de estimar es la dureza. La dureza es una propiedad resistente al igual que la tensión de rotura y el módulo elástico; en este sentido, evoluciona igual que el resto de propiedades resistentes.

En lo que se refiere a la influencia que las distintas cantidades de nanofibras de carbono tienen sobre la dureza del material, se han realizado mediciones de la dureza en las escalas Shore A y Shore D. Las diferencias observadas son mínimas de tal manera que no es posible encontrar una función suficientemente significativa para contrastar la mejora de las propiedades mecánicas a través de la determinación de la dureza.

En las Figura IV.23 y Figura IV.24 se muestran los gráficos de evolución de la dureza (Shore A y D) de los compuestos de Polipropileno con nanocompuestos de carbono (CNFs y CNTs). Como puede observarse, la variación de la dureza no es significativa y

se mantiene en valores prácticamente constantes en el rango de composiciones estudiado.

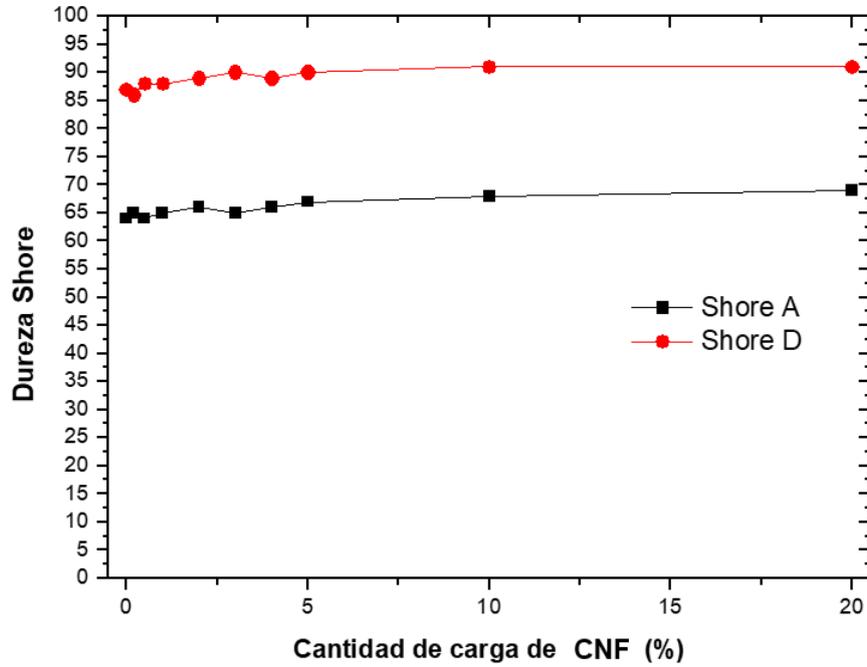


Figura IV.23. Gráfico de la evolución para la dureza Shore A y la dureza Shore D de los compuestos PP + CNFs

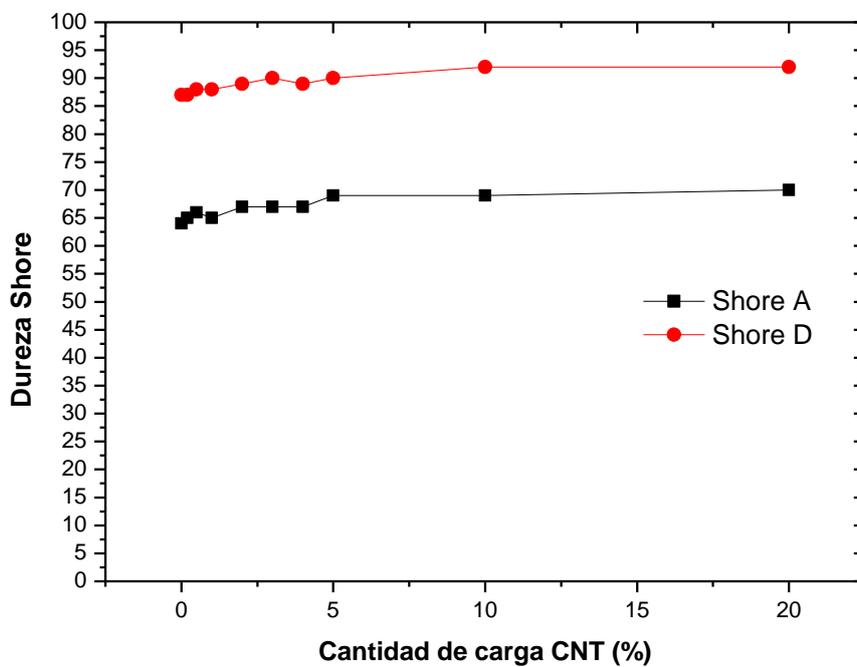


Figura IV.24. Gráfico de evolución para la dureza Shore A y dureza Shore D de los compuestos PP + CNTs

En cuanto a la dureza en función de la cantidad de carga, tenemos que se dan diferencias poco significativas. En la escala de dureza A, la evolución va desde 64 Shore A hasta 67 para cantidades del 20%. Se produce un incremento, pero de poca magnitud. En la escala Shore D tenemos resultados análogos. En este caso, el incremento va desde los 86 Shore A hasta los 89, nuevamente incrementos prácticamente inapreciables.

Con las mediciones de dureza de las mezclas realizadas con nanotubos, la dureza obtenida es muy similar a la obtenida con las nanofibras, siendo los incrementos de la misma magnitud. Las mediciones de dureza no nos dan información demasiado significativa.

### **2.3. Estudio de la Temperatura de Reblandecimiento Vicat en las mezclas de Polipropileno con CNTs y CNFs**

Como se ha visto anteriormente, la presencia de nanocompuestos de carbono (nanofibras y nanotubos) produce una mejora notable de la estabilidad térmica de los compuestos. Además, se ha podido comprobar que la incorporación de CNFs y CNTs también produce una mejora significativa en las propiedades mecánicas resistentes (sobre todo tensión de rotura y módulo de elasticidad). En los apartados previos del informe se ha llevado a cabo la caracterización individual de estos aspectos. No obstante, en ocasiones, los materiales poliméricos están sometidos a esfuerzos mecánicos a temperaturas elevadas y, en estas ocasiones, se exige una buena durabilidad de la estabilidad térmica-mecánica. Para evaluar esta propiedad pueden emplearse técnicas complejas como análisis térmico mecánico-dinámico (DTMA) o ensayos más sencillos como la determinación de la temperatura de reblandecimiento Vicat (VST) que en cierta manera es representativa del valor de dureza en condiciones térmicas agresivas.

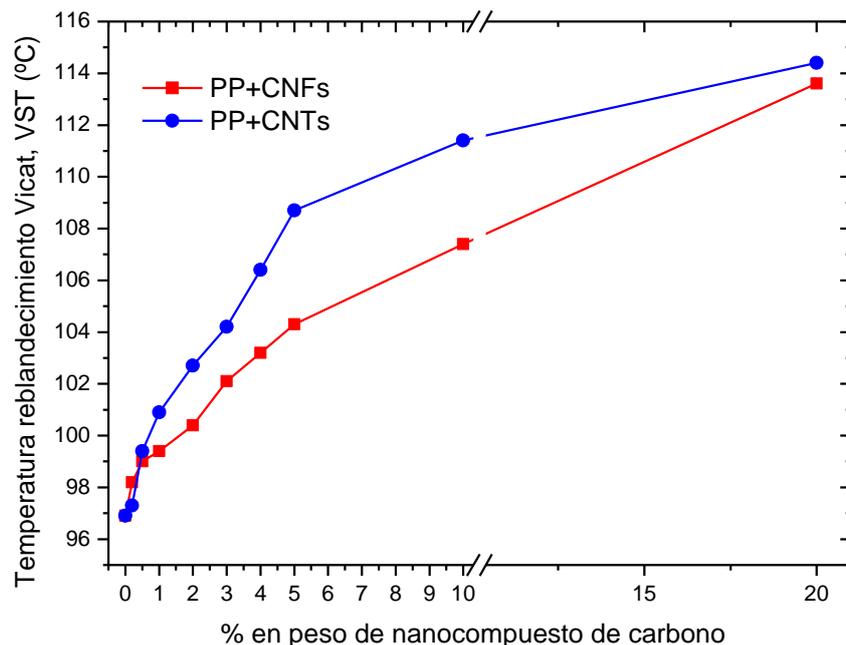
En la Tabla IV.8 se muestra un resumen de los valores numéricos correspondientes a la temperatura de reblandecimiento Vicat (VST) de los compuestos de Polipropileno con diferentes tipos de nanocompuestos de carbono. El valor de la VST para la matriz de Polipropileno se sitúa en torno a 96 °C; con la presencia de pequeñas cantidades tanto de nanofibras CNFs como de nanotubos CNTs, ya se obtiene una mejora de la estabilidad dimensional a altas temperaturas tal como revelan los valores de VST.

**Tabla IV.8.** Variación de la temperatura de reblandecimiento Vicat (VST) de compuestos de Polipropileno (PP) con diferentes nanocompuestos de carbono

% Nanocompuesto de Carbono	PP + CNFs	PP + CNTs
	VST (°C)	VST (°C)
0	96,9	96,9
0,2%	98,2	97,3
0,5%	99,0	99,4
1,0%	99,4	100,9
2,0%	100,4	102,7
3,0%	102,1	104,2
4,0%	103,2	106,4
5,0%	104,3	108,7
10,0%	107,4	111,4
20,0%	113,6	114,4

La Figura IV.25 muestra un gráfico comparativo de la evolución de la temperatura de reblandecimiento Vicat (VST) de los compuestos de Polipropileno con CNFs y CNTs. Tanto para los compuestos basados en nanofibras de carbono (CNFs) como los basados en nanotubos de carbono (CNTs) se observa un crecimiento de la temperatura VST lineal hasta un 5% en peso. Este crecimiento es más acusado en los nanotubos de carbono que en el caso de las nanofibras de carbono, lo cual es coherente con los resultados descritos anteriormente ya que los nanotubos confieren mejores propiedades mecánicas y térmicas de forma individual. En este sentido, teniendo en cuenta que la temperatura Vicat considera tanto las propiedades mecánicas como térmicas, es lógico que los mejores resultados se obtengan con los nanotubos de carbono.

Así pues, la temperatura Vicat inicial del Polipropileno, en torno a 97 °C, se incrementa hasta valores del orden de 109 °C (un salto térmico de 12 °C) y de 104 °C (un salto térmico de 7°C) para un 5% en peso de nanotubos y nanofibras respectivamente. A partir del 5%, se produce un aumento más suavizado la temperatura Vicat hasta alcanzar valores en torno a 113 - 114 °C.



**Figura IV.25.** Evolución de la  $T^a$  de reblandecimiento Vicat (VST) de los composites PP con diferentes nanocompuestos de carbono

Este comportamiento puede explicarse si se tiene presente el papel que desempeñan las nanofibras y los nanotubos de carbono estableciendo interacciones con las cadenas poliméricas de la matriz de Polipropileno. La existencia de estas interacciones provoca la aparición de nexos de unión que impiden o retrasan el deslizamiento de las cadenas, generando un efecto de refuerzo interno de la estructura que necesita valores superiores de  $T^a$  para conseguir el deslizamiento de las cadenas, y por tanto el reblandecimiento de la estructura.

Como se ha descrito anteriormente, la naturaleza orgánica de los nanocompuestos de carbono permite el establecimiento de interacciones con las cadenas poliméricas de la matriz de Polipropileno. Estas interacciones actúan como puntos de anclaje mecánico entre las cadenas, restringiendo la movilidad y disminuyendo el deslizamiento entre estas. Teniendo en cuenta que los mecanismos de deformación están ligados al deslizamiento de cadenas poliméricas, la presencia de nanocompuestos de carbono en la estructura va a restringir la deformación en estos materiales y, en consecuencia, va a mejorar las propiedades mecánicas y térmicas.

### 3. Análisis de las propiedades reológicas de los distintos materiales compuestos desarrollados, PP-CNTs y PP-CNFs

El efecto de las cargas de nanotubos y nanofibras de carbono sobre la estructura interna y las propiedades de procesabilidad del Polipropileno Basell se ha estudiado analizando las propiedades reológicas de los compuestos en estado fundido. En el presente capítulo se analizan los valores de la viscosidad real de los compuestos tras haber sido obtenidos experimentalmente y haber aplicado las correcciones de Bagley y Rabinowitch. Las mediciones reológicas son muy sensibles a la forma, el tamaño, la superficie, la estructura cristalina y a la dispersión de los rellenos en los nanocompuestos por lo que resulta interesante realizar un estudio concienzudo dada la importancia de las propiedades reológicas en la procesabilidad de los compuestos.

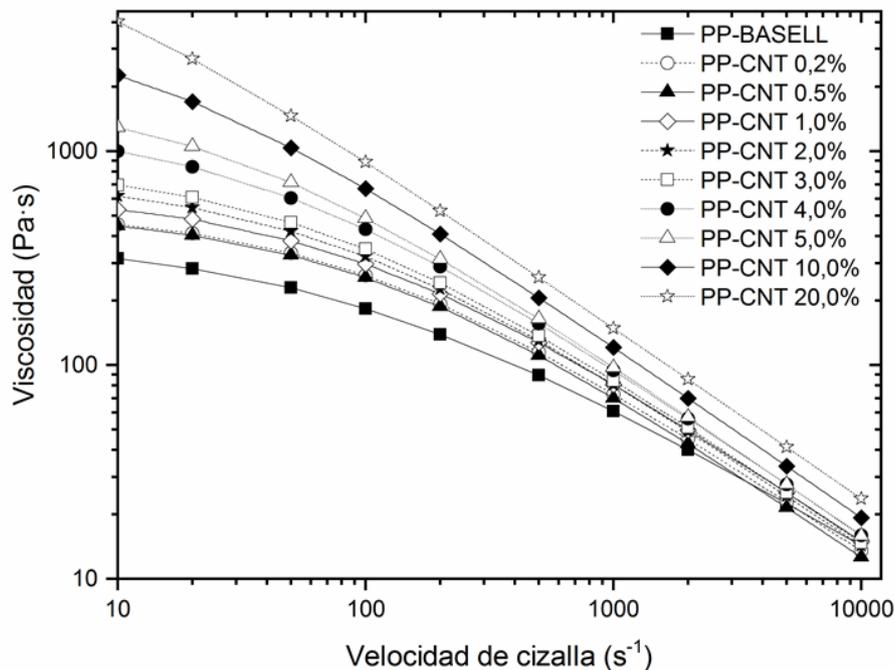
Para profundizar en el análisis se ha analizado la influencia de la cantidad de carga y el tipo de esta sobre los parámetros dependientes del modelo de Cross al que se han modelizado los resultados obtenidos

En la Figura IV.26 se muestran las curvas de viscosidad del polipropileno Basell virgen y de los compuestos de PP con los diferentes niveles de carga de fibras de carbono (CNF). Los resultados muestran los valores de viscosidad obtenidos para una temperatura de 210°C y para una velocidad de cizalla, que oscila entre  $10^2$  y  $10^4$  s<sup>-1</sup>. Las curvas de viscosidad de los compuestos PP-CNT en estado fundido muestran un comportamiento no Newtoniano en todo el rango de velocidad de cizalla analizado, siendo acusadamente pseudoplástico, lo que muestra una gran dependencia de la viscosidad de la velocidad de cizalla.

La curva de la viscosidad de PP sin carga muestra a bajas velocidades de corte un comportamiento poco pseudoplástico (a medida que disminuye la velocidad de cizalla la pendiente disminuye); este comportamiento tiende a desaparecer a medida que aumenta el contenido de CNTs. Es decir, a medida que aumenta la carga el comportamiento de adelgazamiento por corte se extiende a velocidades de corte más bajas. El comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento del material puede asociarse a la alineación de los tubos a lo largo de la dirección del flujo. A medida que aumenta la carga también lo hace la viscosidad como consecuencia a la interacción entre la matriz de PP y los nanotubos. El efecto de los nanotubos sobre la viscosidad es más pronunciado a bajas velocidades de cizalla y disminuye con el aumento de la velocidad de cizalla debido al adelgazamiento por cizallamiento. El valor de la viscosidad en condiciones de cizalla nula ( $\eta_0$ ) de los compuestos PP/CNT aumenta de 386,5 a 12087,9 Pa·s para una temperatura de 210°C a medida que la carga de los CNT aumenta de 0 a 20 % en porcentaje de carga.

La viscosidad de las mezclas aumenta a medida que aumenta el contenido de CNTs debido a la elevada superficie específica, la rigidez de las cargas, la porosidad y los aglomerados de los CNTs que impiden que el compuesto en estado fundido fluya. Por lo tanto, el procesado en estado fundido de los compuestos de CNT/PP altamente concentrados es difícil debido a la viscosidad extremadamente alta, ya que la viscosidad de la fusión del compuesto de PP/CNT es sensible a la carga de CNTs ([31] Lee et al., 2008).

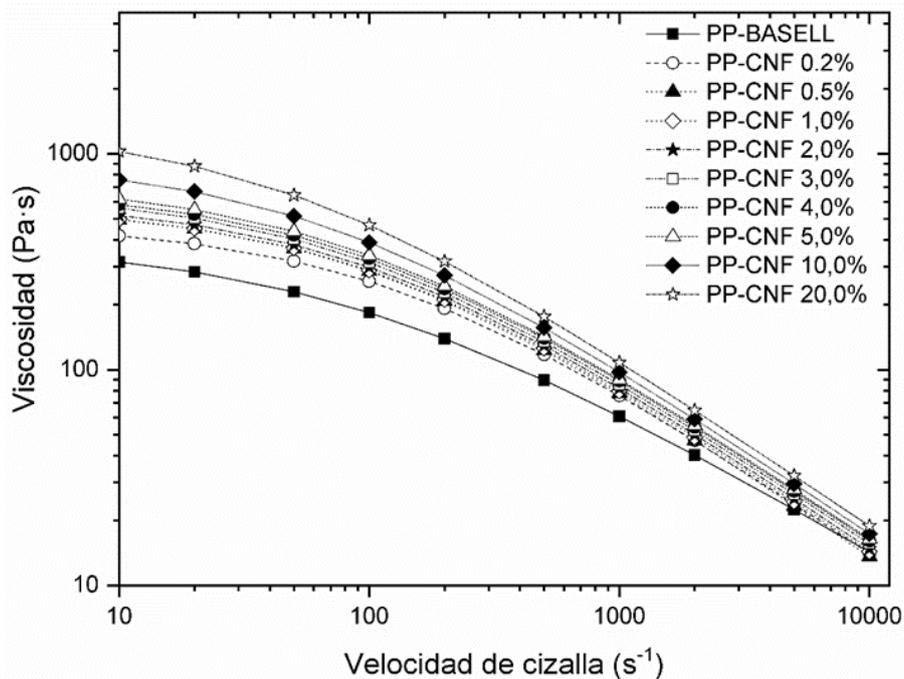
Este efecto es más pronunciado en los procesos de transformación que trabajan a bajas tasas de cizallamiento como el moldeo rotacional o el termoformado. Sin embargo, el efecto es menos importante en los procesos de transformación que trabajan con tasas de cizallamiento muy altas, como el moldeo por inyección, ya que las diferencias de los valores de viscosidad disminuyen rápidamente a medida que aumenta la tasa de cizallamiento debido al acusado comportamiento pseudoplástico.



**Figura IV.26.** Representación gráfica de la viscosidad de los composites PP-CNT a 210°C

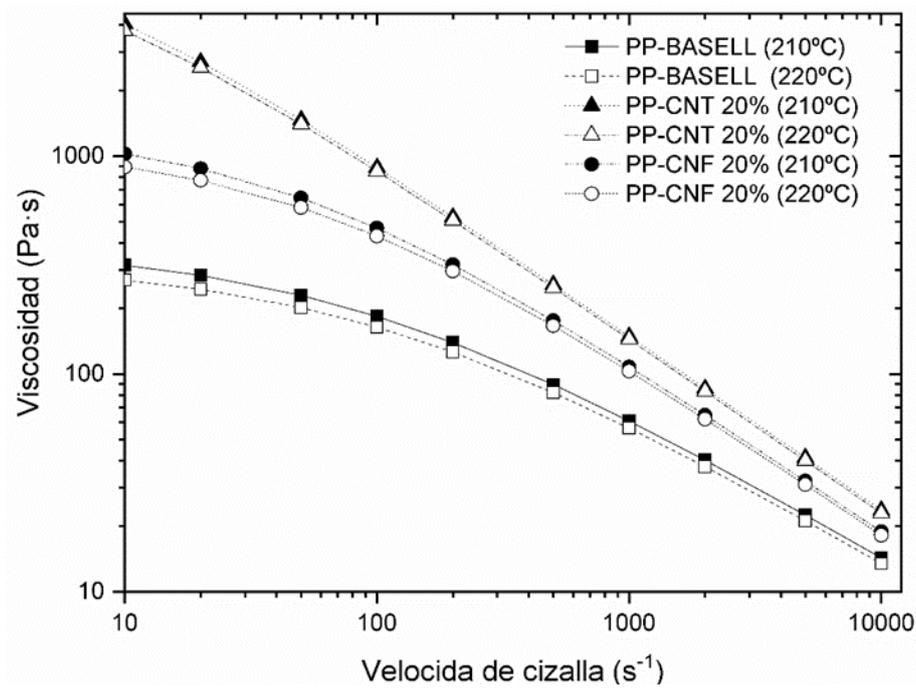
También se han realizado pruebas reológicas en compuestos de CNF con las mismas cargas por peso que se han aplicado a los compuestos de CNT. La Figura IV.27 muestra la viscosidad de los compuestos de PP/CNF en función de la velocidad de cizalla a 210°C. A bajas velocidades de cizalla, la viscosidad de las mezclas de PP/CNF con altas concentraciones presentan valores más bajos que la misma mezcla de CNTs, ya que la superficie específica y la relación de aspecto de los CNFs son menores que los CNTs.

También hay que tener en cuenta la estructura cristalina del relleno, la estructura cilíndrica de los CNT también aumenta las mezclas de viscosidad en comparación con las mezclas de CNF para la misma concentración de relleno. Aunque se puede observar un aumento de la viscosidad cuanto mayor es la carga de CNF, el efecto de adelgazamiento por cizallamiento observado no parece depender en gran medida de la cantidad de fibras. La cuestión del procesamiento de los sistemas nano reforzados desaparece a altas tasas de cizallamiento a medida que se reduce la magnitud de la viscosidad, y la viscosidad del nanocompuesto tiende a la viscosidad de la matriz.



**Figura IV.27.** Evolución de la viscosidad de los composites PP-CNF a 210°C

La Figura IV.28 confirma la influencia de la temperatura en la viscosidad. La viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizallamiento a temperatura constante. A medida que aumenta la temperatura, la viscosidad de corte de los compuestos se reduce. Es importante comprender la sensibilidad de la viscosidad a la temperatura, ya que influye en gran medida en las condiciones de procesado y en la calidad de los productos finales. El aumento de la temperatura provoca una disminución de la resistencia intermolecular o intramolecular asociada a la viscosidad y produce un mayor movimiento térmico de las moléculas y, por tanto, un mayor volumen libre en el polímero ([90] Williams et al., 1955).



**Figura IV.28.** Curvas de viscosidad que muestran la influencia de la temperatura

### 3.1. Análisis del modelo Cross-WLF

En la Tabla IV.9 se muestran los valores de los cuatro parámetros dependientes del modelo Cross obtenidos y el valor calculado de la viscosidad en condiciones de cizalla nula ( $\eta_0$ ) a 210°C para todos los compuestos estudiados. El parámetro  $D_1$  no se ha considerado un parámetro relevante ya que representa la viscosidad a la temperatura de transición vítrea y las condiciones de esfuerzo de cizalla cero, que es una condición de proceso muy diferente de la aplicada en este estudio. Sin embargo,  $D_1$  se ha determinado para calcular  $\eta_0$  aplicando la expresión de Williams-Landel-Ferry.

Tabla IV.9. Valores intervinientes en el modelo de Cross-WLF

	$A_1$	$D_1$	$\tau$	$n$	$\eta_0 [210^\circ\text{C}]$
	[-]	[Pa·s]	[Pa]	[-]	[Pa·s]
<b>PP-BASELL</b>	29,97	$1,993 \cdot 10^{13}$	$3,354 \cdot 10^4$	0,3138	386,5
<b>PP-CNT 0,2%</b>	29,04	$1,270 \cdot 10^{13}$	$5,199 \cdot 10^4$	0,2114	529,4
<b>PP-CNT 0,5%</b>	30,54	$4,278 \cdot 10^{13}$	$5,067 \cdot 10^4$	0,2021	517,9
<b>PP-CNT 1,0%</b>	28,95	$1,417 \cdot 10^{13}$	$5,368 \cdot 10^4$	0,2192	635,0
<b>PP-CNT 2,0%</b>	29,69	$3,058 \cdot 10^{13}$	$5,213 \cdot 10^4$	0,2068	748,1
<b>PP-CNT 3,0%</b>	29,54	$3,066 \cdot 10^{13}$	$5,401 \cdot 10^4$	0,2014	848,8
<b>PP-CNT 4,0%</b>	27,82	$1,173 \cdot 10^{13}$	$5,304 \cdot 10^4$	0,2023	1328,9
<b>PP-CNT 5,0%</b>	27,64	$1,418 \cdot 10^{13}$	$5,124 \cdot 10^4$	0,1930	1865,7
<b>PP-CNT 10,0%</b>	27,52	$2,777 \cdot 10^{13}$	$5,419 \cdot 10^4$	0,1927	4044,5
<b>PP-CNT 20,0%</b>	25,94	$2,269 \cdot 10^{13}$	$5,114 \cdot 10^4$	0,1976	12087,9
<b>PP-CNF 0,2%</b>	29,19	$1,283 \cdot 10^{13}$	$5,845 \cdot 10^4$	0,2072	473,6
<b>PP-CNF 0,5%</b>	29,42	$1,870 \cdot 10^{13}$	$5,743 \cdot 10^4$	0,1930	571,1
<b>PP-CNF 1,0%</b>	29,37	$1,811 \cdot 10^{13}$	$5,821 \cdot 10^4$	0,2022	575,1
<b>PP-CNF 2,0%</b>	29,23	$1,682 \cdot 10^{13}$	$5,904 \cdot 10^4$	0,2045	601,1
<b>PP-CNF 3,0%</b>	29,34	$2,025 \cdot 10^{13}$	$5,840 \cdot 10^4$	0,2132	660,2
<b>PP-CNF 4,0%</b>	29,17	$1,831 \cdot 10^{13}$	$6,104 \cdot 10^4$	0,2107	685,5
<b>PP-CNF 5,0%</b>	29,04	$1,761 \cdot 10^{13}$	$6,027 \cdot 10^4$	0,2134	733,7
<b>PP-CNF 10,0%</b>	28,89	$1,968 \cdot 10^{13}$	$6,128 \cdot 10^4$	0,2113	927,6
<b>PP-CNF 20,0%</b>	28,60	$2,227 \cdot 10^{13}$	$6,084 \cdot 10^4$	0,2128	1332,9

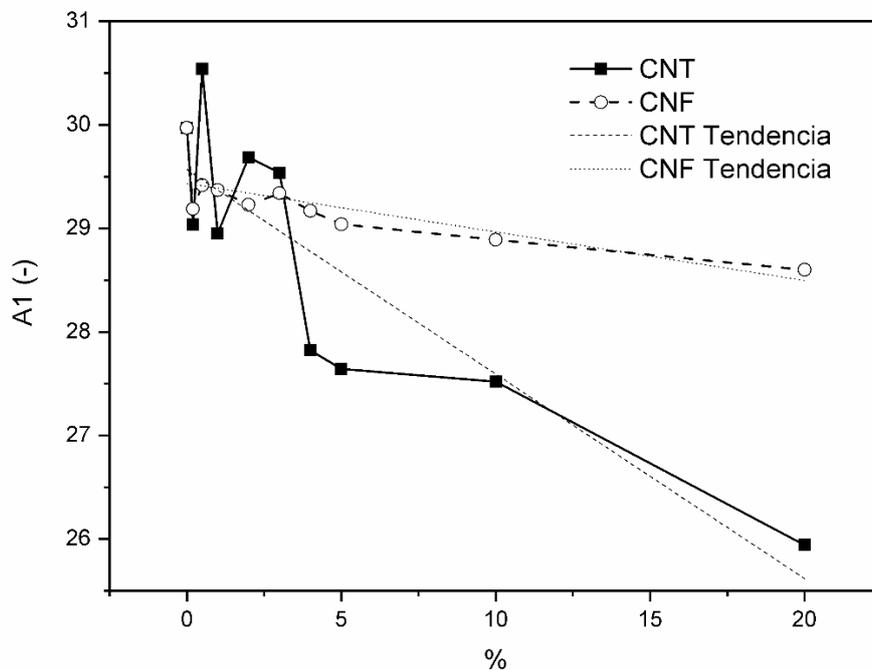
El parámetro  $A_1$  muestra la sensibilidad de la viscosidad a la temperatura. Los materiales con un alto valor de  $A_1$  muestran una mayor sensibilidad de la viscosidad a la temperatura. La evolución del comportamiento de  $A_1$  frente a la cantidad de los dos aditivos se muestra en la Figura IV.29. En ambos casos, hay una tendencia a la baja en el valor  $A_1$  cuando la cantidad de aditivo en el compuesto aumenta. Así, el aumento de relleno reduce la sensibilidad a la temperatura, especialmente cuando el material se refuerza con nanotubos. El compuesto PP/CNT muestra un descenso sostenido en el parámetro  $A_1$  con un creciente contenido de refuerzo.

El rango para los CNT entre el valor máximo (material virgen) y el mínimo es de 4,60 en el valor  $A_1$ , por lo que hay una pérdida de sensibilidad con el aumento de la cantidad de refuerzo. Los compuestos de PP/CNF presentan una muy ligera disminución de este valor; sólo hay una diferencia de 1,37 en el valor  $A_1$  entre el PP puro y la mezcla con el mayor porcentaje de refuerzo (20%), por lo que la variación de la sensibilidad a la temperatura en el PP/CNF es insignificante. El efecto de la sensibilidad a la temperatura no puede apreciarse en la Figura IV.29, ya que el parámetro  $A_1$  presenta valores bajos, y la diferencia de temperatura aplicada no es lo suficientemente alta como para manifestar la sensibilidad al CNT.

La Tabla IV.10 confirma que el efecto de la temperatura sobre la viscosidad es mayor con bajos niveles de refuerzo. Por lo tanto, la cantidad de relleno reduce la sensibilidad a la temperatura especialmente para el relleno de CNT. De todos modos, la pérdida de sensibilidad es insignificante ya que sólo hay una diferencia del 2% entre el PP sin carga y el PP con carga del 20% de CNT

**Tabla IV.10.** Variación de la viscosidad al variar la temperatura de 210 a 220°C

CANTIDAD DE REFUERZO	CNT	CNF
0%	-16,12	-16,12
0,2%	-15,67	-15,74
0,5%	-16,41	-15,85
1,0%	-15,62	-15,83
2,0%	-15,99	-15,76
3,0%	-15,91	-15,81
4,0%	-15,06	-15,73
5,0%	-14,97	-15,67
10,0%	-14,91	-15,59
20,0%	-14,12	-15,45

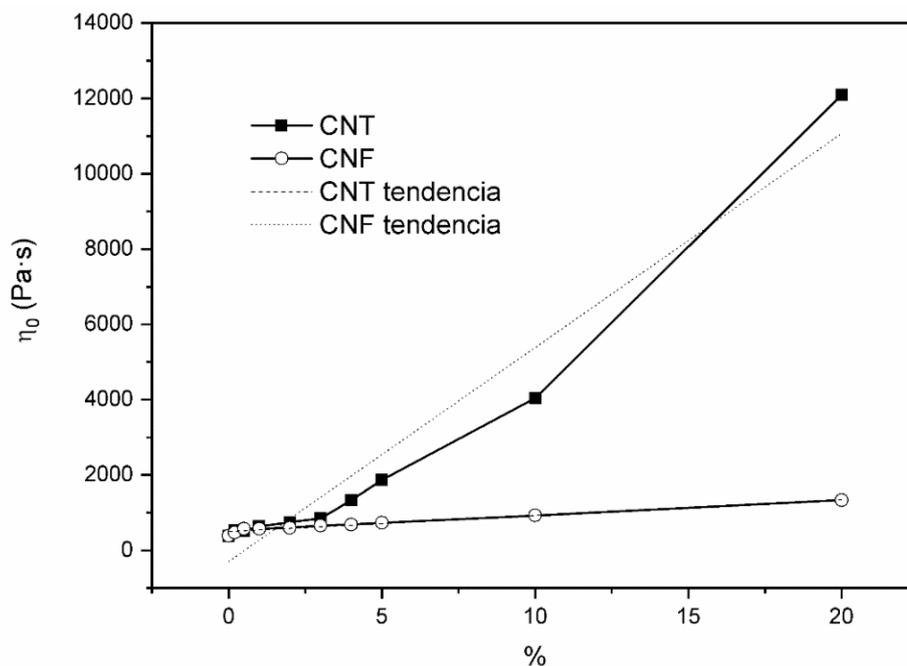


**Figura IV.29.** Evolución del parámetro A1 del modelo de Cros-WLF con el % de carga

La viscosidad en condiciones de cizalla nula ( $\eta_0$ ) se ha considerado un parámetro consistente, aunque se ha calculado utilizando los parámetros  $A_1$  y  $D_1$  y se ha calculado

a 210°C que es una temperatura de procesado.  $\eta_0$  es un parámetro importante en la fase de enfriamiento de los procesos de inyección y de impresión 3D en los que el material no fluye. La Figura IV.30 muestra la tendencia al alza del  $\eta_0$  con el creciente contenido de material de refuerzo. Hay un comportamiento muy diferente para los dos tipos de refuerzo. Los valores de  $\eta_0$  para niveles bajos de refuerzo son similares, pero cuando las concentraciones exceden el 4 % en peso los valores de las mezclas de CNTs aumentan exponencialmente.

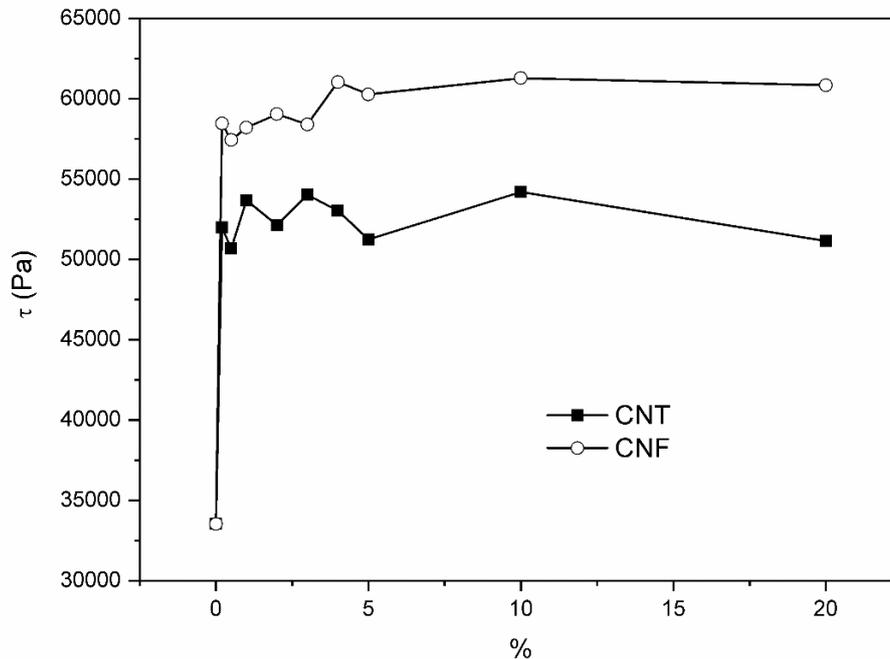
En contraste con las mezclas de PP/CNF, el aumento de la viscosidad es más sostenido y se ajusta a una línea. El valor de la viscosidad de cizalla nula para concentraciones del 20% es 9 veces mayor al de PP/CNT que la de PP/CNF, lo que corrobora la diferencia de viscosidad entre las curvas de la Figura IV.26 y Figura IV.27. Esta diferencia se debe a la mayor superficie específica de los nanotubos de carbono, que aumentan la viscosidad de la suspensión debido a las altas interacciones hidrodinámicas entre las partículas.



**Figura IV.30.** Evolución del parámetro  $\eta_0$  del modelo de Cros-WLF con el % de carga

El parámetro  $\tau$  representa el esfuerzo cortante a partir del cual se produce el inicio del comportamiento pseudoplástico. Es un parámetro importante ya que determina la transición entre el régimen newtoniano y el de adelgazamiento por cizalla típico de los materiales pseudoplásticos. La Figura IV.31 muestra claramente que  $\tau$  aumenta con la adición del material de refuerzo a la matriz de PP, ya sea CNT o CNF. El aumento de  $\tau$  extiende el régimen newtoniano, por lo que hay una región más grande donde la velocidad de cizalla no afecta a la viscosidad y en consecuencia la viscosidad es mayor

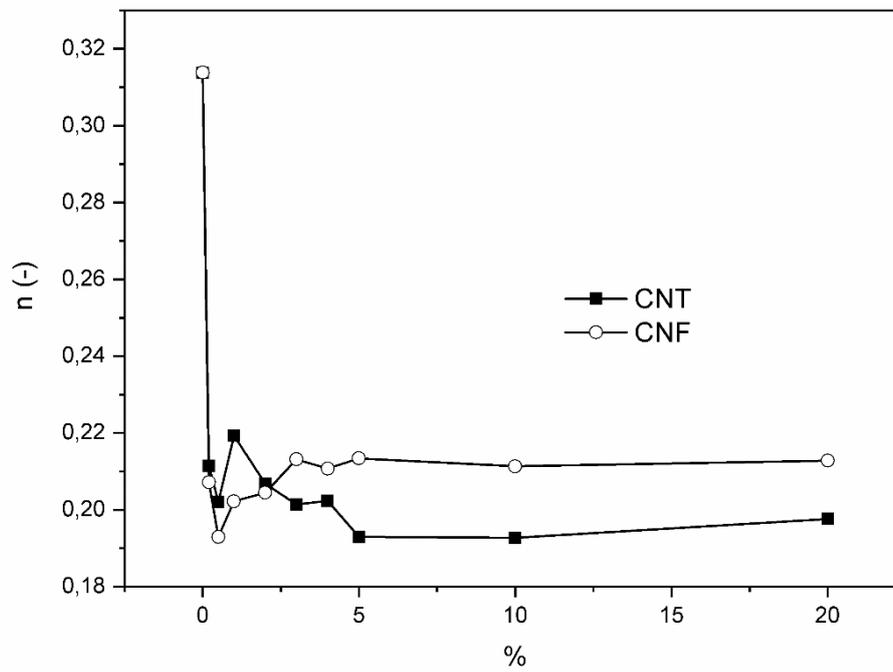
lo que perjudica su procesado. Los PP con carga tienden a estabilizar el valor de  $\tau$ , independientemente del nivel de carga. Las curvas de PP/CNT presentan un valor medio de 52.454 Pa, mientras que en las mezclas de PP/CNF el promedio es de 59.439 Pa.



**Figura IV.31.** Evolución del parámetro  $\tau$  del modelo de Cros-WLF con el % de carga.

El valor de  $(1-n)$ , donde  $n$  es el exponente en el modelo Cross, representa la pendiente de la región pseudoplástica del comportamiento de los termoplásticos. Los fluidos newtonianos presentan un valor de  $n$  igual a 1. Desde el punto de vista de la procesabilidad es interesante manejar valores bajos de  $n$  para obtener viscosidades más bajas a la misma velocidad de corte.

La Figura IV.32 muestra que el PP puro tiene valores más altos que las mezclas estudiadas. El valor de  $n$  en las mezclas tiende a estabilizarse en torno a un valor medio, como en el parámetro, esto denota que el comportamiento pseudoplástico no se ve afectado por la cantidad de nanotubos o nanofibras, sólo se modifica por la presencia de ellas. Los CNT afectan más el comportamiento del PP, ya que reduce más el valor de  $n$ . El valor de  $n$  en el material virgen es 0,314 y disminuye a un valor medio de 0,203 en las mezclas de PP/CNT mientras que en las mezclas de PP/CNF el valor medio es 0,208.



**Figura IV.32.** Evolución del parámetro  $n$  del modelo de Cros-WLF con el % de carga.

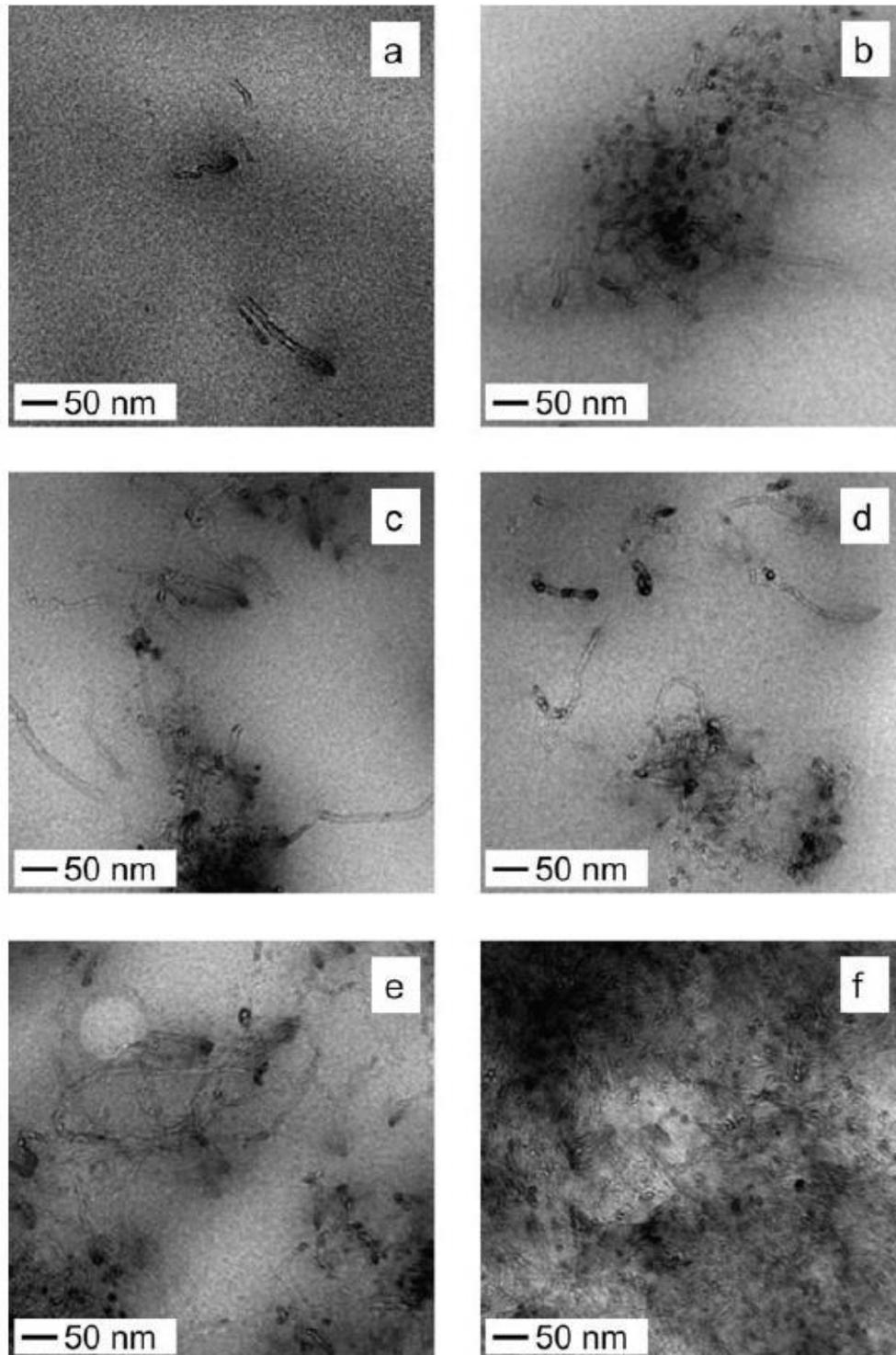
## **4. Análisis de las propiedades microscópicas de los distintos materiales compuestos desarrollados, PP-CNTs y PP-CNFs**

Para el estudio de las propiedades microscópicas de los distintos nanocompuestos desarrollados, PP-CNTs y PP-CNFs, se ha llevado a cabo un análisis TEM de los mismos con un microscopio JEOL modelo JEM-2010. Como el Polipropileno es un material blando, para la caracterización TEM se ha necesitado la utilización de un ultra microtomo (RMC modelo MTXL) en condiciones criogénicas para cortar las muestras.

### **4.1. Análisis de las propiedades microscópicas de las mezclas de Polipropileno con CNTs**

Como se ha sugerido anteriormente, la mejora de la resistencia a la tracción se debe a la buena dispersión de las partículas de relleno, lo que conduce a buenas interacciones entre las cadenas de la matriz polimérica y los CNT. La Figura IV.33 muestra diferentes microfotografías de TEM de varios compuestos de PP-CNTs. Para cantidades bajas de CNTs ( Figura IV.33a-0,2 wt%), observamos algunos CNTs individuales que se han dispersado bien en la matriz de PP, teniendo así un efecto positivo en las propiedades generales como se ha descrito anteriormente. La longitud de los CNTs es inferior a la información proporcionada en la hoja técnica, por lo que es de esperar que la tensión de cizalla para el compuesto en estado fundido provoque la fractura de los nanotubos. Para cantidades intermedias de CNTs en el 1-3% del peso (Figura IV.33-d), se observa una buena dispersión y se puede detectar algunos CNTs individuales. A medida que aumenta la cantidad de CNTs, se observa mayores cantidades de nanotubos individuales que forman una estructura homogénea que es responsable de la mejora observada. No obstante, se puede observar la presencia de agregados para cantidades elevadas de CNTs y este fenómeno es más pronunciado para contenidos de CNTs más altos como puede observarse en las imágenes e y f de la Figura IV.33 que corresponden al 10 y 20 % en peso, respectivamente, lo que concuerda con la respuesta mecánica. Como se ha descrito anteriormente, la ecuación de Halpin-Tsai parece estar en buen acuerdo con los datos experimentales para cantidades relativamente bajas de CNTs y esto indica que se obtiene una buena dispersión o que la presencia de pequeños agregados no es un factor clave para obtener un aumento de la respuesta mecánica. A medida que aumenta el contenido de CNTs, la diferencia entre los resultados experimentales y los valores teóricos por la ecuación de Halpin-Tsai aumenta y este fenómeno puede explicarse si tenemos en cuenta las microfotografías de TEM para contenidos altos de CNTs (Figura IV.33 d-f para CNTs de 4, 10 y 20 % de peso). La

presencia de los CNT tanto de forma individual, pequeños grupos o grandes agregados en la matriz polimérica dificultan el flujo de las cadenas poliméricas de la matriz termoplástica lo que provocan aumento de la viscosidad.

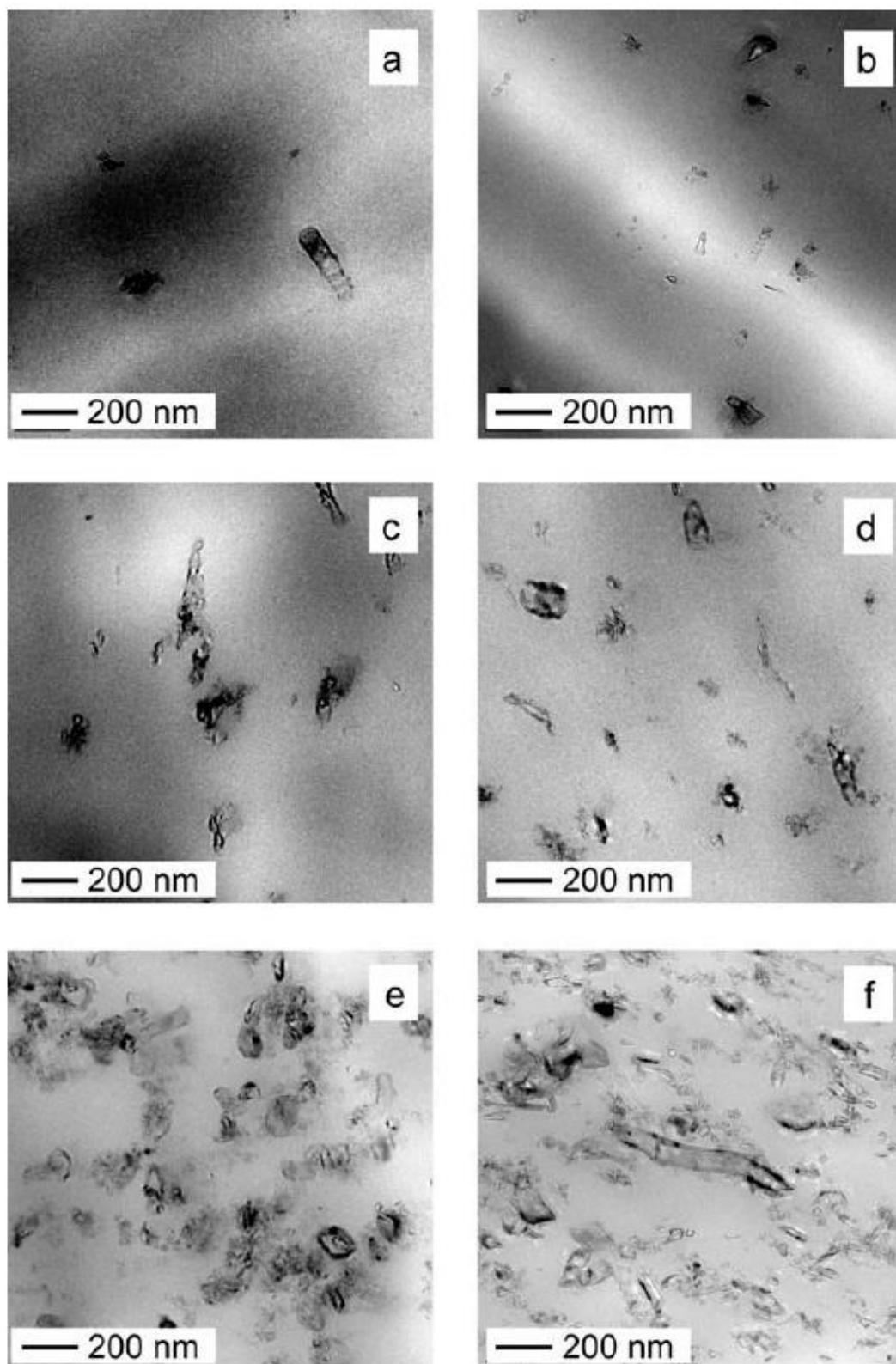


**Figura IV.33.** Microfotografías TEM (30.000x) de los compuestos de PP-CNF con diferentes porcentajes de peso de CNT, a) 0,2, b) 1, c) 3, d) 4, e) 10, y f) 20%.

## 4.2. Análisis de las propiedades microscópicas de las mezclas de Polipropileno con CNFs

De manera similar, los compuestos de PP con CNF modifican su comportamiento al aumentar el contenido de nanofibras. El aumento de la viscosidad debido al incremento del contenido de CNF está directamente relacionado con el cambio en la estructura interna del polímero de PP. La Figura IV.34 muestra micrografías TEM de las mezclas de PP/CNF a 12.000x. Para bajos contenidos de CNF (0,2 y 0,5%), se observa nanofibras individuales uniformemente dispersas en la matriz del polímero. Al incrementar el contenido de CNF, la densidad también aumenta considerablemente manteniendo una dispersión homogénea. El mismo fenómeno se observa para contenidos altos de CNF [Figura IV.34 e y f]; dónde se aprecia estructuras densas en la fase dispersa con una distribución uniforme y regular. La presencia de esta fase dispersa de CNF en la matriz polimérica impide el flujo de las cadenas polimérica, por lo que los CNT actúan como refuerzo y, en consecuencia, la viscosidad aumenta directamente con la cantidad de CNF.

Sin embargo, es interesante observar que la fase dispersa en las mezclas de PP/CNT es mucho más pequeña que la de los PP/CNF. Los nanotubos que utilizados tienen diámetros de 8-10 mientras que las nanofibras tienen diámetros de 20-80 nm. Las longitudes también varían para las distintas cargas, siendo de 1,5  $\mu\text{m}$  para los CNT y más de 30  $\mu\text{m}$  para los CNF. La mayor superficie que presentan las CNT en comparación con las CNF proporciona una mayor área de interacción entre el refuerzo y la matriz de PP; lo que produce un efecto de anclaje de las cadenas poliméricas a las partículas de carbono, que impide el deslizamiento entre ellas. Esto fue analizado cuantitativamente en el apartado anterior mostrando un aumento mucho mayor de la viscosidad para el PP/CNT que para los PP/CNF para el mismo contenido en peso.



**Figura IV.34.** Microfotografías TEM (12.000x) de los compuestos de PP-CNF con diferentes porcentajes de peso de CNF: a) 0,2, b) 0,5, c) 1, d) 2, e) 10 y f) 20%.

## 5. Análisis de las propiedades eléctricas de los distintos materiales compuestos desarrollados, PP-CNTs y PP-CNFs

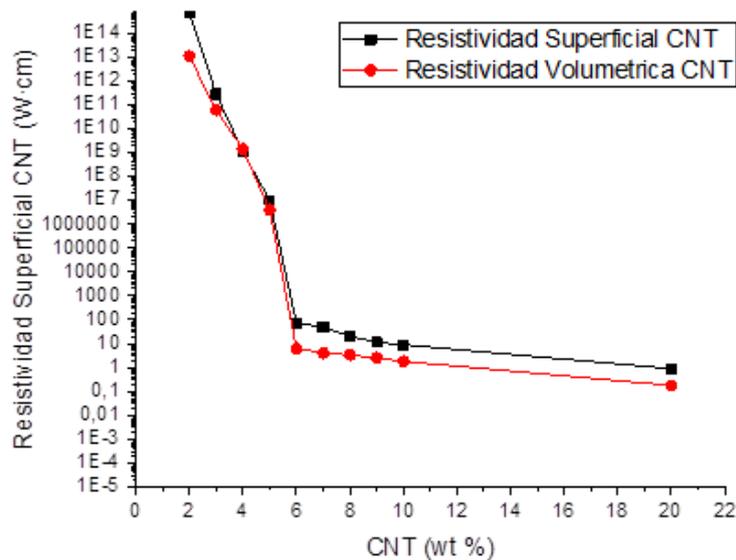
A continuación, se muestran los distintos resultados de la caracterización eléctrica con y sin tratamiento de recocido.

### 5.1. Resultados sin tratamiento de recocido

#### 5.1.1. Resistividad eléctrica

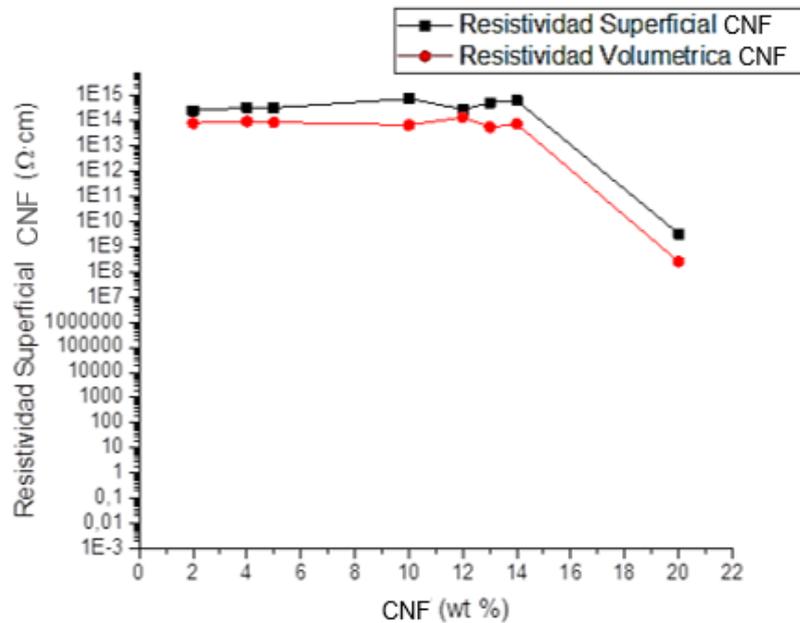
Para medir la conductividad eléctrica de los materiales compuestos desarrollados se han utilizado los dos equipos de ensayo disponibles, el Loresta y el Hiresta.

Como bien puede verse en la Figura IV.35, la resistividad de las mezclas PP-CNTs (sin tratamiento de recocido) decrece al subir el porcentaje de carga de nanotubos. Puede verse claramente un cambio brusco en la tendencia de la curva para un porcentaje de nanotubos que se sitúa entre el 4 y el 6%.



**Figura IV.35.** Representación gráfica de la resistividad de mezclas PP-CNTs sin tratamiento de recocido aplicado

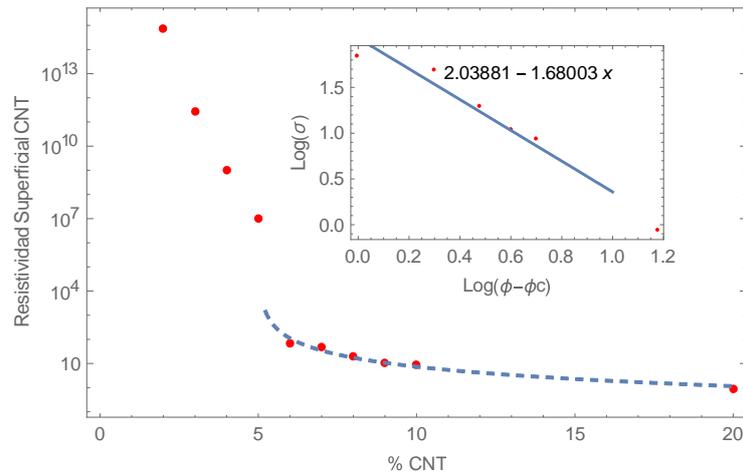
Por otro lado, en cuanto a lo que corresponde a las nanofibras de carbono, puede verse que al incrementar la carga de nanofibras la resistividad cae de forma importante a partir del 14%. Se puede ver que la curva tiene un cambio brusco de pendiente entre el 14 y el 20% de nanofibras. La mezcla al PP-CNFs al 20% puede considerarse como un material antiestático, por sus valores de resistividad, pero no llega a ser conductor. Estos resultados se pueden ver en la Figura IV.36.



**Figura IV.36.** Representación gráfica de la resistividad de mezclas con CNFs sin tratamiento de recocido

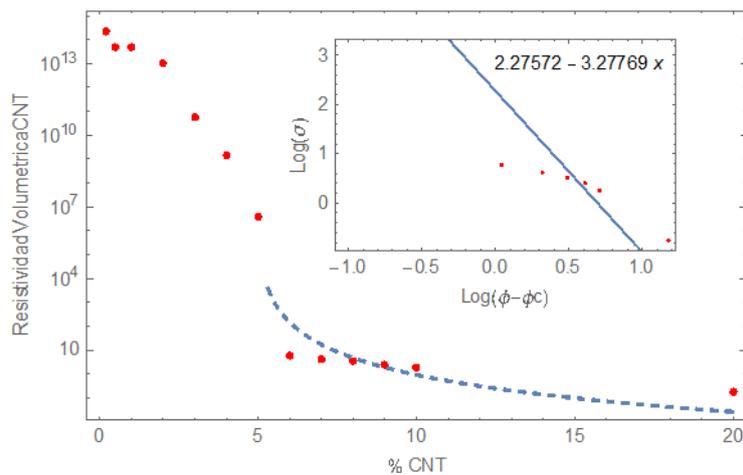
### 5.1.2. Conductividad y percolación

El objetivo de aplicar la teoría de percolación no es más que el de poder modelizar el comportamiento eléctrico de los compuestos desarrollados al incorporar cargas conductoras. Con la aplicación de esta teoría de percolación, obtendremos un porcentaje en el cual el material percola, o lo que es lo mismo, porcentaje de carga en el cual aparecerá un cambio brusco en la pendiente de la curva de la resistividad. En cuanto a los nanotubos de carbono, en la Figura IV.37, puede verse como para la resistividad en superficie el umbral de percolación es de 5,01, con un  $R^2$  de 0,95 y un exponente crítico  $t$  de 1,7.



**Figura IV.37.** Evolución gráfica del Umbral de Percolación para Resistividad Superficial en mezclas con CNTs

El umbral de percolación para resistividad volumétrica (Figura IV.38) se sitúa en 4,9, con un  $R^2$  de 0,87 y 3,3 de exponente crítico  $t$ .

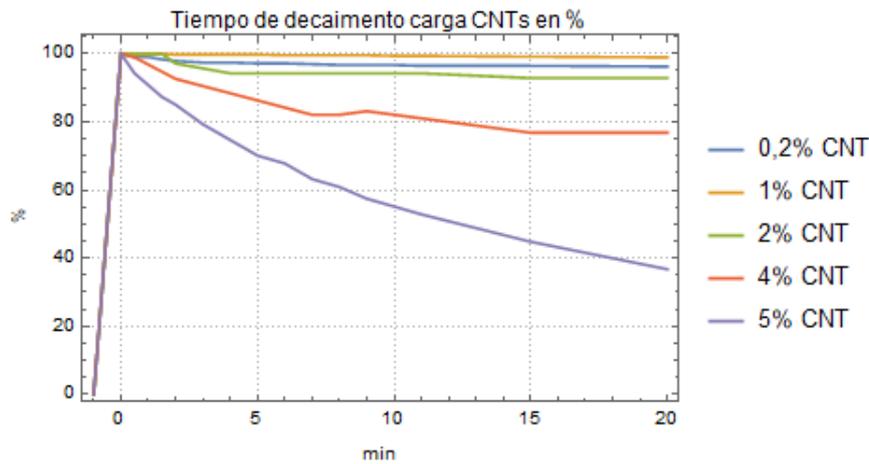


**Figura IV.38.** Representación gráfica del Umbral de Percolación para mezclas con CNTs

En la Figura IV.36, se puede ver como para las Nanofibras de Carbono se produce un fuerte cambio en la tendencia de la curva y por tanto de la resistividad del nanocompuesto entre el 15 y 20 % de CNFs, por lo cual no podemos aplicar la teoría de percolación por la falta de porcentajes intermedios a estudiar entre el 15 y el 20%.

### 5.1.3. Antiestática

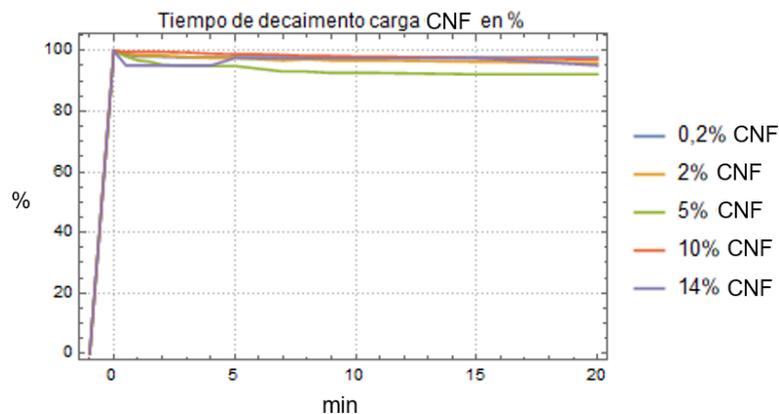
Para entender el comportamiento antiestático de los diferentes nanocompuestos desarrollados, se ha procedido a medir el tiempo de decaimiento para diferentes concentraciones de aditivo, es decir bien Nanotubos o Nanofibras de Carbono.



**Figura IV.39.** Representación gráfica del tiempo de decaimiento según el % de CNTs

En la Figura IV.39 se puede observar que a los 20 minutos y situándose en bajos porcentajes de carga de CNTs no decae la carga eléctrica. También se puede observar que se pierde un 20% de la carga inicial, para una concentración de Nanotubos del 4%, a los 20 minutos. En cambio, para una concentración del 5%, la carga se ha visto reducida en un 60%.

Para el caso de las nanofibra de carbono, en la Figura IV.40 puede verse que no hay reducción de la carga eléctrica para ninguno de los porcentajes, lo cual coincide con los resultados obtenidos de resistividad.



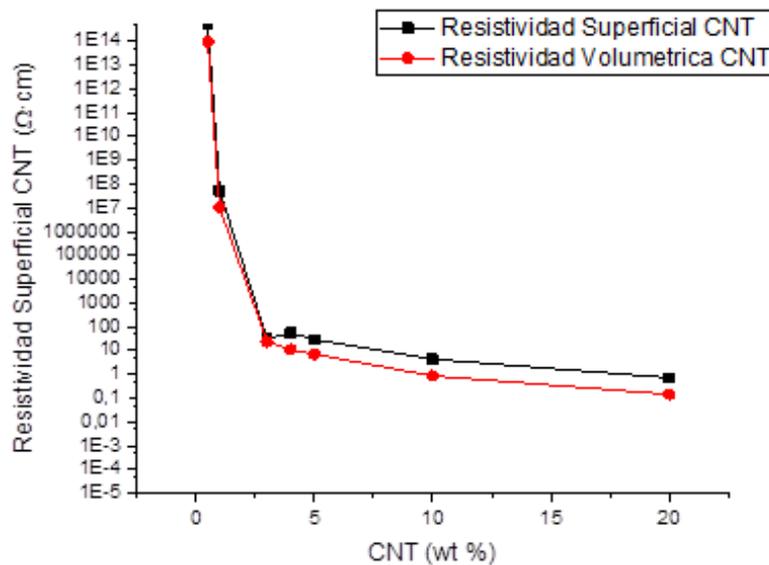
**Figura IV.40.** Representación gráfica del tiempo de decaimiento según el % de CNFs

## 5.2. Resultados con tratamiento de recocido

Se van a exponer los resultados alcanzados tras el análisis de propiedades eléctricas realizado sobre las diferentes muestras obtenidas tras ser sometidos al tratamiento térmico de recocido. El tratamiento térmico de recocido aplicado a las probetas se ha llevado a cabo a 190 °C durante un tiempo de 30 minutos, temperatura superior a la del punto de fusión de Polipropileno.

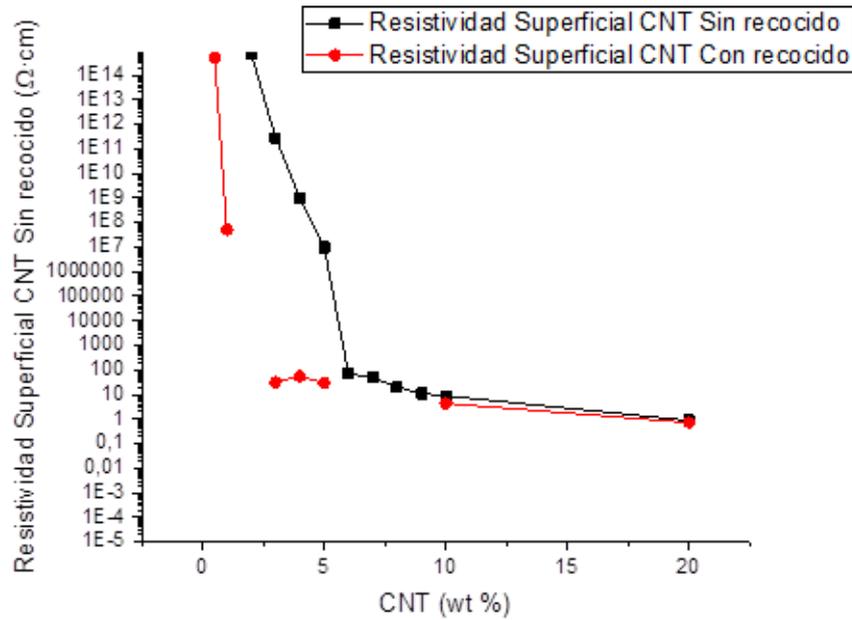
### 5.2.1. Resistividad eléctrica

En la Figura IV.41 se puede ver como al incrementar el % de CNTs, se produce una reducción del valor de resistividad del material. También se puede ver, que el % en el que el nanocompuesto consigue la percolación se reduce frente al de las muestras no sometidas a tratamiento térmico.



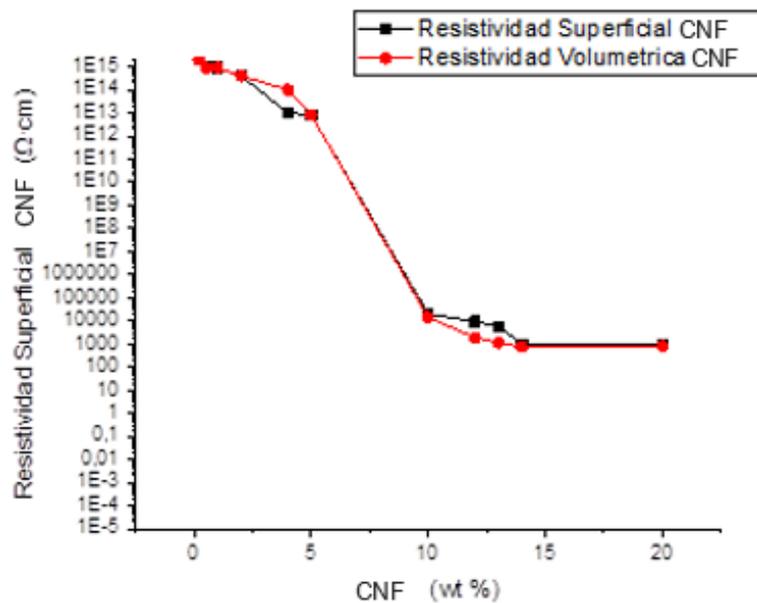
**Figura IV.41.** Evolución gráfica de la resistividad de mezclas PP-CNTs con tratamiento de recocido

Con la aplicación del tratamiento de recocido sobre los nanocompuestos desarrollados no se detectan modificaciones en su resistividad, para un % del 20% de nanotubos de carbono, pero para % inferiores al 5% la resistividad se mantiene más baja.



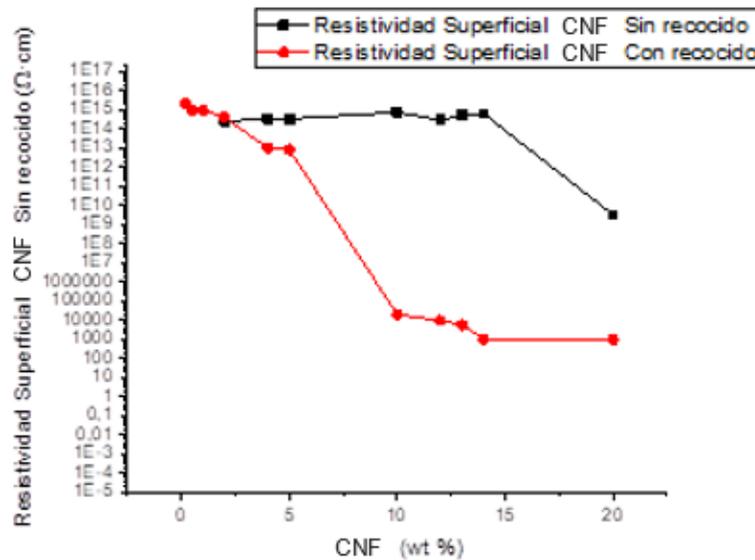
**Figura IV.42.** Representación gráfica de la resistividad superficial de mezclas PP-CNTs con y sin tratamiento de recocido

Por otro lado, en el caso de las Nanofibras de Carbono, tras el tratamiento de recocido se aprecia una variación en su valor de resistividad, efecto que sin el tratamiento térmico no aparecía.



**Figura IV.43.** Representación gráfica de la resistividad de mezclas PP-CNFs con tratamiento de recocido

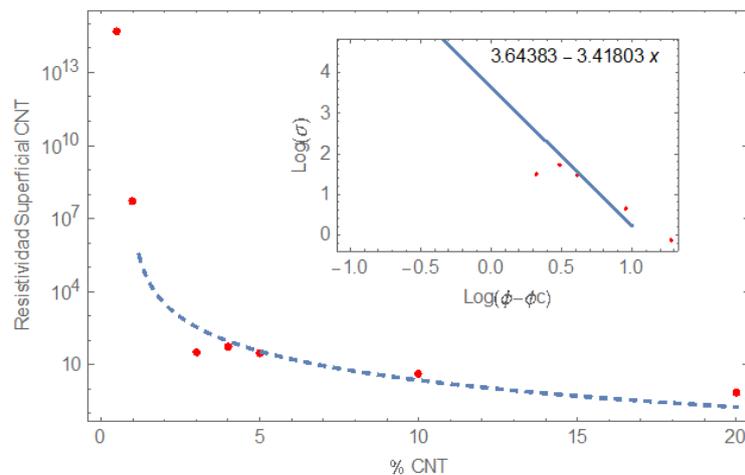
Con la aplicación del tratamiento de recocido se puede concluir que el material mejora sus propiedades eléctricas, ya que experimenta una reducción importante de la resistividad eléctrica (Figura IV.44).



**Figura IV.44.** Representación gráfica de la resistividad superficial de mezclas PP-CNFs con y sin tratamiento de recocido

## 5.2.2. Conductividad y percolación

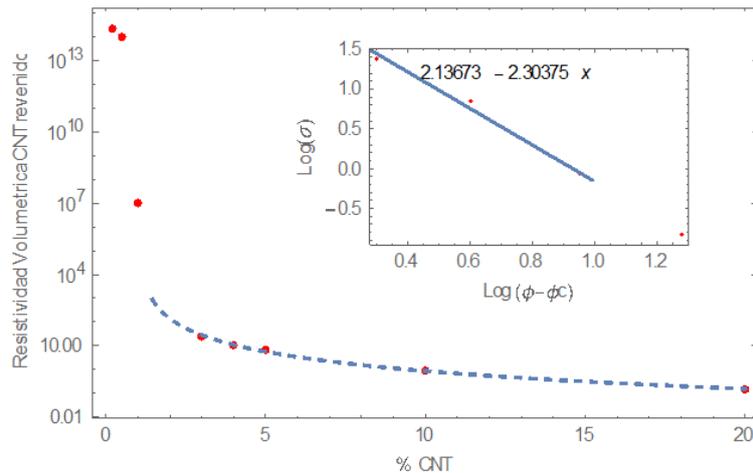
Del mismo modo que en el apartado 5.1.2, también se ha sometido a la teoría de percolación a los materiales compuestos obtenidos tras el tratamiento de recocido, tanto con CNTs como con CNFs.



**Figura IV.45.** Representación gráfica del Umbral de Percolación para Resistividad Superficial en mezclas con CNTs tras tratamiento de recocido

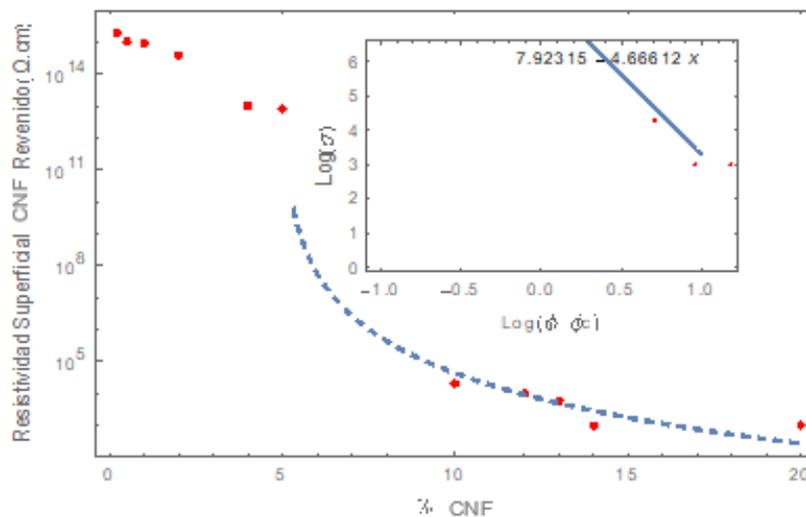
Tras analizar la representación gráfica de la Resistividad Superficial en mezclas con CNTs tras aplicar el tratamiento de recocido, se puede destacar los siguientes resultados:

- Umbral de percolación: 0,91
- $R^2$  : 0,94
- Exponente crítico  $t$ : 3,4



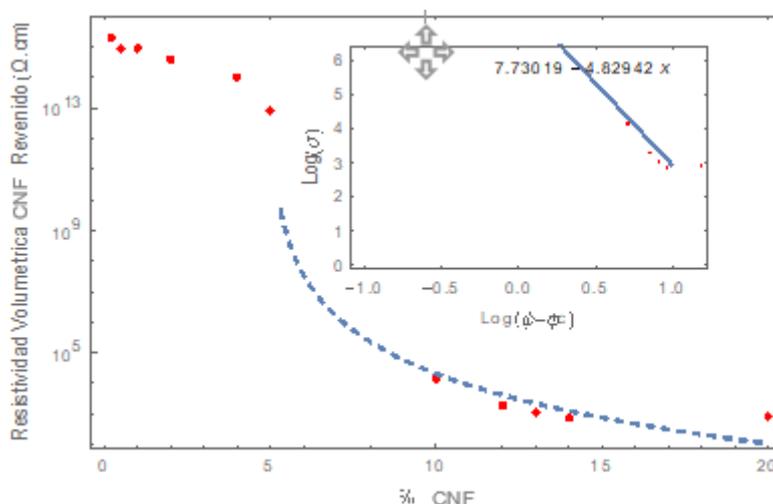
**Figura IV.46.** Representación gráfica del Umbral de Percolación para Resistividad Volumétrica en mezclas con CNTs tras tratamiento de recocido

El umbral de percolación es de 1,01, con un  $R^2$  de 0,99 y un exponente  $t$  de 2,3 para el caso de la Resistividad Volumétrica con CNTs.



**Figura IV.47.** Representación gráfica del Umbral de Percolación para Resistividad Superficial en mezclas con CNFs tras tratamiento de recocido

El umbral de percolación obtenido en la Resistividad Superficial para CNFs es de 4,91 con un  $R^2$  de 0,99, siendo el exponente crítico  $t$  de 4,66. Por otro lado, el umbral de percolación en la Resistividad Volumétrica para CNFs es de 4,91 con un  $R^2$  de 0,98 y 4,8 de exponente crítico  $t$ .



**Figura IV.48.** Representación gráfica del Umbral de Percolación para Resistividad Volumétrica en mezclas con CNFs tras tratamiento de recocido

En la Tabla IV.11, podemos ver a modo de resumen los valores obtenidos tras aplicar la teoría de percolación antes y después del tratamiento térmico.

**Tabla IV.11.** Resultados teoría de la percolación

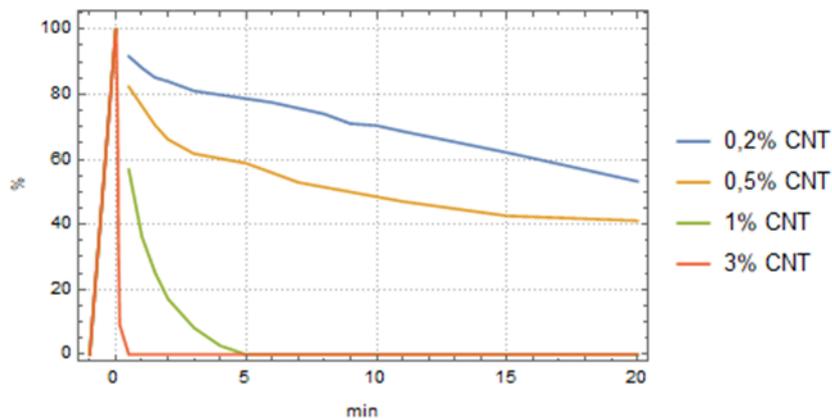
	Umbral de percolación (Pc)	$R^2$	Exponente crítico (t)	Resistividad mínima ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
CNT Superficial	5.01	0.952	1.68	$8.78 \cdot 10^{-1}$ (20%CNTs)
CNT Volumétrica	4.91	0.869	3.27	$1.76 \cdot 10^{-1}$ (20%CNTs)
CNT Superficial Recocido	0.91	0.942	3.41	-
CNT Volumétrica Recocido	1.01	0.994	2.3	-
CNF Superficial	-	-	-	$6.14 \cdot 10^{14}$ (14%CNFs)
CNF Volumétrica	-	-	-	$7.34 \cdot 10^{14}$ (20%CNFs)
CNF Superficial Recocido	4.91	0.9888	4.8	990 (20%CNFs)
CNF Volumétrico Recocido	4.91	0.98316	5.03	820 (20%CNFs)

En la Tabla IV.11 se puede ver como los valores de  $t$  (exponente crítico) en la mayoría de los casos está por encima de 2, y esto puede deberse (según teoría de percolación) a que se ha creado un efecto túnel, por el cual los nanotubos/nanofibras no están

tocándose de forma física de modo que no crean una estructura perfecta, sino que pueden existir separaciones o huecos entre las mismas.

### 5.2.3. Propiedades antiestáticas

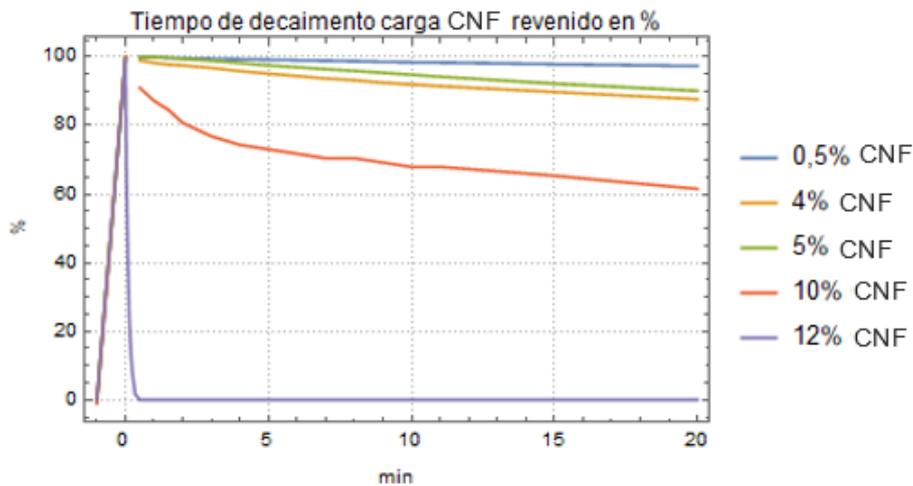
Tras el tratamiento térmico también se ha analizado por segunda vez, el tiempo de decaimiento de la carga eléctrica sobre los nanocompuestos desarrollados.



**Figura IV.49.** Representación del tiempo de decaimiento en muestras recocidas PP-CNTs

Tras el tratamiento térmico al que se han sometido las muestras con nanofibras de carbono, y haber detectado la reducción de carga superficial, se apreciaron importantes diferencias. Con una carga el 0.2% de Nanotubos de Carbono, a los 20 min la carga eléctrica se ha reducido en más de un 40%, mientras que para un 3% de carga de Nanotubos de Carbono el tiempo de decaimiento o de pérdida de la carga aplicada es prácticamente nulo.

Observando el tiempo de decaimiento de la carga eléctrica, en el caso de las CNFs, se puede ver que el material pierde la carga eléctrica en un tiempo muy reducido para una concentración del 12% de Nanofibras de Carbono.

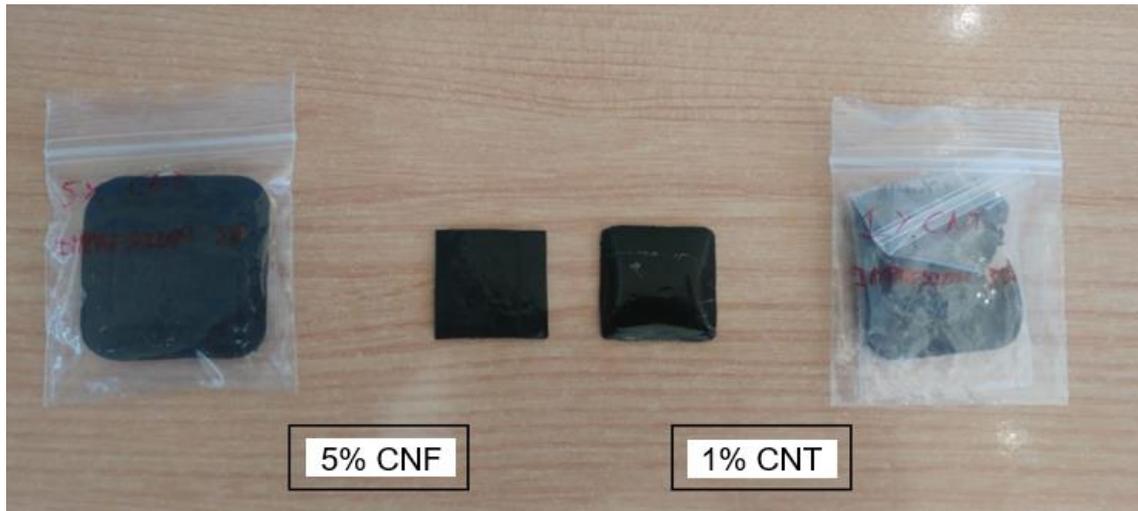


**Figura IV.50.** Representación del tiempo de decaimiento en PP-CNFs con tratamiento térmico

### 5.3. Resultados tras la impresión 3D de muestras

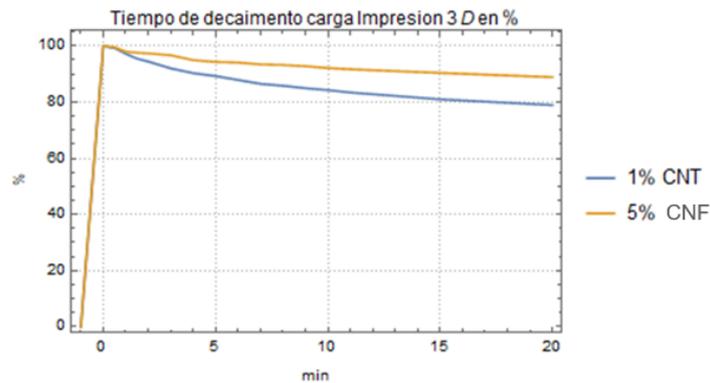
Tras los resultados iniciales de caracterización eléctrica, se ha procedido a imprimir varias placas (25x25x1 mm) con los materiales compuestos desarrollados, a través de impresión 3D FDM. El objetivo es analizar su posible viabilidad aplicando el conocimiento alcanzado en este trabajo para desarrollar materiales en 3D con cierta capacidad conductora.

En concreto, se han llevado a cabo diferentes impresiones. La concentración de carga seleccionada para realizar las impresiones ha sido el correspondiente con los valores obtenidos de percolación tras haberlos sometido al tratamiento de recocido, es decir, se ha impreso con un 1% de carga la muestra de PP con CNTs y al 5% la muestra de PP y CNFs.



**Figura IV.51.** Probetas impresas por impresión 3D de PP con 5% de CNFs y 1% de CNTs

Con las mediciones de resistividad realizadas se observa que en ambos materiales existe una resistividad elevada y que ronda los  $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ . En la Figura IV.52 se puede ver el tiempo de decaimiento de las probetas impresas por 3D.



**Figura IV.52.** Representación gráfica del tiempo de decaimiento para las mezclas con 5% de CNFs y 1% de CNTs

Para ambos nanocompuestos se puede ver que no se da una pérdida excesiva de la carga, perdiendo un 20% de la carga a los 20 minutos de forma aproximada.



## **V. CONCLUSIONES**



Llegados a este punto del trabajo investigador, se va a realizar un pequeño resumen de las conclusiones extraídas tras la ejecución de las distintas tareas previstas en el desarrollo del trabajo experimental definido.

Teniendo una visión global del trabajo realizado, el objetivo general y principal de este trabajo experimental se ha alcanzado. Se han desarrollado materiales compuestos en base Polipropileno de aplicación en el Sector avanzado de los Textiles Técnicos, y más en concreto, desarrollando monofilamentos funcionalizados para su aplicación en Impresión 3D, con diversas capacidades de conducir la electricidad al adicionar nanofibras y/o nanotubos de carbono.

Partiendo de los objetivos planificados y tras llevar a cabo los distintos trabajos experimentales definidos, podemos extraer diferentes logros:

- Creación de un estado del arte y de la tecnología vinculada al área de conocimiento donde se enmarca el presente trabajo de investigación.
- Optimización de mezclas en fundido de Polipropileno con CNTs y CNFs mediante procesos de compounding.
- Caracterización de los materiales compuestos desarrollados a nivel físico-mecánico, y a diferentes concentraciones de carga.
- Desarrollo de diferentes monofilamentos técnicos a través de la extrusión en fundido de formulaciones de nanocompuestos previamente optimizadas.
- Impresión 3D de placas demostradoras a partir de monofilamentos técnicos.

Respecto a la ejecución de los objetivos parciales podemos detallar distintas conclusiones técnicas.

### **EN CUANTO AL ANÁLISIS DE LA INTERFERENCIA DEL % DE CARGA INCORPORADO SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS**

La aditivación de Nanotubos y Nanofibras de Carbono al Polipropileno produce una mejora en sus propiedades mecánicas, aumentando de forma ligera el comportamiento a rotura del material. Para ambos casos, Nanotubos y Nanofibras de Carbono, el valor máximo se produce para una carga del 10%.

La mejora más destacada se produce en los valores del módulo elástico, donde se llega a doblar el valor de los mismos al pasar de un 5 a un 10% de carga.

Para porcentajes superiores al 10%, por ejemplo del 20%, las propiedades mecánicas sufren un retroceso importante, además de la aparición de problemas de procesabilidad como consecuencia de la elevada concentración de carga.

La dureza medida sobre las distintas mezclas no ofrece información significativa. Si bien presenta una tendencia creciente, esta es poco importante, presentando valores parecidos en ambos casos, tanto con Nanotubos como con Nanofibras.

### **RESPECTO AL ANÁLISIS DE LA INTERFERENCIA DEL % DE CARGA INCORPORADO SOBRE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS**

La utilización tanto de Nanotubos como de Nanofibras de Carbono otorga al Polipropileno mejores propiedades frente a variaciones de temperatura. Es al 20% de carga, es decir al máximo porcentaje, donde tanto con Nanotubos como con Nanofibras se obtienen los mejores resultados frente a condiciones termo-oxidativas.

Si analizamos la degradación de los materiales a temperaturas elevadas, los mejores resultados se producen, en el caso de las Nanofibras de Carbono con un porcentaje del 5% de CNF y de un 10% para el caso de los Nanotubos. Esto nos indica que la incorporación de este porcentaje de carga permite retrasar el inicio de la degradación.

En cuanto a la  $T^a$  de reblandecimiento VICAT, el porcentaje de carga sí que presenta una influencia determinante, alcanzando incrementos en la  $T^a$  de reblandecimiento cercanos a 20 °C para el caso de carga máxima del 20% en peso, tanto en los nanotubos como en las nanofibras de carbono.

Si procedemos a la comparación entre los dos tipos de carga, tenemos que los nanotubos muestran un mejor comportamiento mecánico, si bien las diferencias no son demasiado significativas. En cuanto a comportamiento térmico, los nanotubos de carbono presentan ligeras mejoras con respecto a las nanofibras. Con respecto a la temperatura de reblandecimiento VICAT las diferencias entre ambos materiales vuelven a ser prácticamente despreciables.

Podemos concluir que la cantidad óptima tanto de nanofibras como de nanotubos está en el rango del 5 al 10%, alcanzándose el mejor comportamiento térmico y mecánico. Además, cabe destacar que los CNTs presentan, ligeramente, unas mejores propiedades mecánicas y térmicas que las CNFs, de forma global.

### **RESPECTO AL ANÁLISIS DE LA INTERFERENCIA DEL % DE CARGA INCORPORADO SOBRE EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LOS MATERIALES**

En este trabajo se han estudiado los efectos de la incorporación de nanopartículas de carbono sobre la reología de una matriz de Polipropileno, tanto con Nanotubos como con Nanofibras. Estos dos refuerzos se evaluaron para analizar si las CNFs podían ofrecerse como un sustituto económico a los CNTs. Los resultados muestran que el Polipropileno reforzado presentó valores de viscosidad más altos que el material puro,

especialmente en las mezclas de CNTs. La aditivación de partículas de refuerzo produjo una variación significativa en el comportamiento reológico. Las curvas de viscosidad se desplazaron hacia arriba, mostrando una viscosidad creciente. La zona pseudoplástica varió su comportamiento; el inicio de la zona de fluidificación por cizalla se desplazó a valores más altos de esfuerzo cortante y se redujo la pendiente. Por lo tanto, el procesamiento de los materiales reforzados es más difícil, especialmente en los procesos de transformación de polímeros, donde se trabaja a bajos valores de esfuerzo de cizalla.

Se compararon los valores de viscosidad de los materiales reforzados y se observó que las mezclas de CNTs tenían viscosidades mucho más altas que las mezclas de CNFs. Esta diferencia se debe a que los CNTs tenían una superficie específica más grande y una mayor rigidez estructural y microporosidad; éstos aumentaron la viscosidad de la mezcla debido al aumento de las interacciones hidrodinámicas entre las partículas. Este fenómeno se incrementó con el porcentaje de CNTs aditivados, ya que se dificultaba mucho su procesamiento a altas concentraciones de CNTs.

Por lo tanto, si se necesita un material reforzado con altas prestaciones térmicas o mecánicas, sería mejor utilizar CNFs desde el punto de vista de la procesabilidad. La alta viscosidad de las mezclas con altas cargas de CNTs se redujo ligeramente debido a la alta sensibilidad que estas mezclas tenían frente a la temperatura.

Además, los materiales reforzados presentaron un comportamiento estable en la fase pseudoplástica, independientemente de la carga aditivada, comportamiento que fue corroborado por el comportamiento de los parámetros del modelo cruzado que caracterizaron esta fase ( $\tau$  y  $\eta$ ).

## **RESPECTO AL ANÁLISIS DE LA INTERFERENCIA DEL % DE CARGA INCORPORADO SOBRE EL COMPORTAMIENTO ELÉCTRICO DE LOS MATERIALES**

El análisis ha consistido en determinar el comportamiento eléctrico de distintos nanocompuestos al aditarle cargas conductoras a un Polipropileno, y poder determinar como se modifica la resistividad del material al variar la concentración de carga incorporada. En nuestro estudio las cargas han variado desde el 2 al 20%.

Tras la ejecución de los trabajos se ha podido determinar que tanto las Nanofibras como los Nanotubos, éstos últimos en menor medida, se rompen tras los distintos procesos de elaboración al aplicarles cizalla en los mismos, con lo que se va perdiendo parte de su capacidad conductora. A la vez, también se ha detectado que se forman gran cantidad de agregados y agrupaciones de las nanopartículas utilizadas, lo que dificulta la creación de un camino por donde corra la corriente eléctrica a escala microscópica.

Con lo que se respecta a los Nanotubos de Carbono su comportamiento eléctrico final es aceptable, ya que para un 20% de carga se obtiene una resistividad de  $1,76 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  y al 5% se sitúa el umbral de percolación.

Por su lado, las nanofibras, no presentan un buen comportamiento eléctrico. En las concentraciones analizadas prácticamente no se modifica la resistividad al incrementar el % de carga en el material, situándose en unos valores que rondan los  $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  hasta el 14% de carga, con lo que se muestra que el material es aislante. Con un 20% de carga el nanocompuesto presenta una bajada en el valor de resistividad, pasando a ser un material disipador, pero nunca capaz de conducir la electricidad.

La aplicación del tratamiento térmico de recocido sobre los nanocompuestos desarrollados ha provocado una importante y destacada mejora en el comportamiento eléctrico de ambas nanopartículas analizadas.

En el caso de los CNTs, con el tratamiento térmico su percolación pasó del 5% al 1% de carga, y la resistividad para el 1% bajó de  $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  a  $1,04 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  tras el recocido. Por tanto, el mismo nanocompuesto, a la misma concentración de carga, pasa de ser aislante a disipativo.

Por otro lado, con las CNFs, el tratamiento térmico provoca una gran mejoría, situándose su percolación en el 5% y un valor de resistividad de  $8,36 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ . Con éstos valores el material no se considera todavía conductor, propiedad que si se logra con el 10% de nanofibras.

Analizando los resultados de las propiedades eléctricas de las placas impresas por 3D el resultado obtenido muestra que éstas no son disipativas, y que por lo tanto, durante el proceso de impresión no se ha llevado a cabo el proceso de recocido deseado. Por tanto, puede concluirse que para obtener piezas impresas por 3D con comportamiento de disipación electrostática, se deben utilizar porcentajes superiores de carga. En concreto, para Nanotubos se debe trabajar con cargas superiores al 5% y para Nanofibras con cargas superiores al 20%, lo cual hace su procesado casi imposible.

## **VI. LINEAS DE TRABAJO FUTURAS**



El trabajo de experimental y de investigación realizado en la presente tesis doctoral ha permitido obtener conclusiones satisfactorias, derivadas de la obtención de distintos nanocompuestos al incorporar diferentes concentraciones de carga (CNTs y CNFs), permitiendo alcanzar ciertos niveles de conductividad eléctrica.

A pesar de ello, existen algunos puntos del presente trabajo doctoral que no se han analizado en profundidad y que están abiertos a ampliar su investigación, pudiendo reportar mejoras futuras en la incorporación de estas cargas sobre matrices de Polipropileno. Por tanto, podemos destacar las siguientes líneas:

- Investigar sobre otros grados de Polipropileno, ya que nos hemos centrado en un grado de aplicación preferentemente textil.
- Investigar nuevas formas de aditivación diferentes al mezclado en fundido, como es polimerización in-situ o en disolución.
- Investigar la incorporación de aditivos que mejoren la compatibilidad entre las cargas y el Polipropileno, o que reduzcan la rotura de los nanotubos/nanofibras durante el procesado.
- Investigar en mayor profundidad el tratamiento térmico de recocido en los nanocompuestos obtenidos, así como el desarrollo de monofilamentos y su aplicación en impresión 3D

## VII. REFERENCIAS

- 
- [1] Lubin, G. (2013). "Handbook of composites", Springer Science & Business Media.
- [2] Wang, R.-M., Zheng, S.-R. and Zheng, Y. G. (2011). "Polymer matrix composites and technology", Elsevier.
- [3] Balazs, A. C., Emrick, T. and Russell, T. P. (2006). "Nanoparticle polymer composites: where two small worlds meet." *Science*, 314 (5802), 1107-1110.
- [4] Joshi, M., Shaw, M. and Butola, B. (2004). "Studies on composite filaments from nanoclay reinforced polypropylene." *Fibers and Polymers*, 5 (1), 59-67.
- [5] Dharaiya, D. P. and Jana, S. C. (2005). "Nanoclay-induced morphology development in chaotic mixing of immiscible polymers." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43 (24), 3638-3651.
- [6] Pötschke, P., Krause, B. and Luo, J. (2019). "Melt mixed composites of polypropylene with singlewalled carbon nanotubes for thermoelectric applications: Switching from p- to n-type behavior by additive addition."
- [7] Smith, J. S., Bedrov, D. and Smith, G. D. (2003). "A molecular dynamics simulation study of nanoparticle interactions in a model polymer-nanoparticle composite." *Composites science and technology*, 63 (11), 1599-1605.
- [8] Zhang, D., Sun, J., Lee, L. J. and Castro, J. M. (2020). "Overview of ultrasonic assisted manufacturing multifunctional carbon nanotube nanopaper based polymer nanocomposites." *Engineered Science*, 10 (3), 35-50.
- [9] Khan, W., Sharma, R. and Saini, P. (2016). "Carbon Nanotube-Based Polymer Composites: Synthesis, Properties and Applications." *Carbon Nanotubes - Current Progress of their Polymer Composites*.
- [10] Asensio Valentín, M., Herrero Villar, M., Núñez Carrero, K., Merino Senovilla, J. C. and Pastor Barajas, J. M. (2017). "Polimerización In Situ de nanocompuestos de polipropileno isotáctico con catálisis metalocénica."
- [11] El Achaby, M., Arrakhiz, F. E., Vaudreuil, S., el Kacem Qaiss, A., Bousmina, M. and Fassi-Fehri, O. (2012). "Mechanical, thermal, and rheological properties of graphene-based polypropylene nanocomposites prepared by melt mixing." *Polymer composites*, 33 (5), 733-744.
- [12] Qian, Z., Hu, G., Zhang, S. and Yang, M. (2008). "Preparation and characterization of montmorillonite-silica nanocomposites: A sol-gel approach to modifying clay surfaces." *Physica B: Condensed Matter*, 403 (18), 3231-3238.
- [13] Crosby, A. J. and Lee, J. Y. (2007). "Polymer nanocomposites: the "nano" effect on mechanical properties." *Polymer reviews*, 47 (2), 217-229.
- [14] Chrissafis, K. and Bikiaris, D. (2011). "Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: an overview on thermal decomposition of addition polymers." *Thermochimica Acta*, 523 (1-2), 1-24.
- [15] Srivastava, S., Haridas, M. and Basu, J. (2008). "Optical properties of polymer nanocomposites." *Bulletin of Materials Science*, 31 (3), 213-217.

- [16] Zhan, C., Yu, G., Lu, Y., Wang, L., Wujcik, E. and Wei, S. (2017). "Conductive polymer nanocomposites: a critical review of modern advanced devices." *Journal of Materials Chemistry C*, 5 (7), 1569-1585.
- [17] Zhang, L., Du, W., Nautiyal, A., Liu, Z. and Zhang, X. (2018). "Recent progress on nanostructured conducting polymers and composites: synthesis, application and future aspects." *Science China Materials*, 61 (2095-8226), 303.
- [18] Combessis, A., Bayon, L. and Flandin, L. (2013). "Effect of filler auto-assembly on percolation transition in carbon nanotube/polymer composites." *Applied Physics Letters*, 102 (1), 011907.
- [19] Bauhofer, W. and Kovacs, J. Z. (2009). "A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites." *Composites Science and Technology*, 69 (10), 1486-1498.
- [20] Matej Micusik, M. O., Igor Krupa, Jan Prokes, Polycarpos Pissis, and Emmanuel Logakis, C. P., Petra Potschke, Jurgen Pionteck. (2009). "A Comparative Study on the Electrical and Mechanical Behaviour of Multi-Walled Carbon Nanotube Composites Prepared by Diluting a Masterbatch With Various Types of Polypropylenes." *Wiley InterScience*.
- [21] B.P., G. "Carbon Nanotube-Polymer Composites ", Wiley.
- [22] Zeng, X., Xu, X., Shenai, P. M., Kovalev, E., Baudot, C., Mathews, N. and Zhao, Y. (2011). "Characteristics of the Electrical Percolation in Carbon Nanotubes/Polymer Nanocomposites." *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (44), 21685-21690.
- [23] Rahman, M. J. and Mieno, T. (2016). "Safer Production of Water Dispersible Carbon Nanotubes and Nanotube/Cotton Composite Materials." *Carbon Nanotubes - Current Progress of their Polymer Composites*.
- [24] Du, F., Fischer, J. E. and Winey, K. I. (2005). "Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites." *Physical Review B*, 72 (12).
- [25] Zare, Y. and Rhee, K. Y. (2017). "A simple methodology to predict the tunneling conductivity of polymer/CNT nanocomposites by the roles of tunneling distance, interphase and CNT waviness." *RSC Advances*, 7 (55), 34912-34921.
- [26] Kuo-Chi Lin<sup>1</sup>, Daniel Lee<sup>2</sup>, Linan An<sup>1</sup>, Young Hoon Joo<sup>3</sup>. "Finite-Size Scaling Features of Electric Conductivity Percolation in Nanocomposites."
- [27] Cipriano, B. H., Kota, A. K., Gershon, A. L., Laskowski, C. J., Kashiwagi, T., Bruck, H. A. and Raghavan, S. R. (2008). "Conductivity enhancement of carbon nanotube and nanofiber-based polymer nanocomposites by melt annealing." *Polymer*, 49 (22), 4846-4851.
- [28] Pan, Y., Cheng, H. K. F., Li, L., Chan, S. H., Zhao, J. and Juay, Y. K. (2010). "Annealing induced electrical conductivity jump of multi-walled carbon nanotube/polypropylene composites and influence of molecular weight of polypropylene." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48 (21), 2238-2247.
- [29] Koval'chuk, A. A., Shevchenko, V. G., Shchegolikhin, A. N., Nedorezova, P. M., Klyamkina, A. N. and Aladyshev, A. M. (2008). "Effect of carbon nanotube functionalization on the structural and mechanical properties of polypropylene/MWCNT composites." *Macromolecules*, 41 (20), 7536-7542.

- 
- [30] Liu, H., Wang, X., Fang, P., Wang, S., Qi, X., Pan, C., Xie, G. and Liew, K. M. (2010). "Functionalization of multi-walled carbon nanotubes grafted with self-generated functional groups and their polyamide 6 composites." *Carbon*, 48 (3), 721-729.
- [31] Lee, S. H., Kim, M. W., Kim, S. H. and Youn, J. R. (2008). "Rheological and electrical properties of polypropylene/MWCNT composites prepared with MWCNT masterbatch chips." *European polymer journal*, 44 (6), 1620-1630.
- [32] Chatterjee, A. and Deopura, B. (2006). "Thermal stability of polypropylene/carbon nanofiber composite." *Journal of applied polymer science*, 100 (5), 3574-3578.
- [33] Luo, Z. and Koo, J. (2008). "Quantitative study of the dispersion degree in carbon nanofiber/polymer and carbon nanotube/polymer nanocomposites." *Materials letters*, 62 (20), 3493-3496.
- [34] Bhattacharyya, A. R., Pötschke, P., Häußler, L. and Fischer, D. (2005). "Reactive compatibilization of melt mixed PA6/SWNT composites: mechanical properties and morphology." *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206 (20), 2084-2095.
- [35] Kim, H.-S., Lee, B.-H., Choi, S.-W., Kim, S. and Kim, H.-J. (2007). "The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38 (6), 1473-1482.
- [36] Meyyappan, M. (2009). "A review of plasma enhanced chemical vapour deposition of carbon nanotubes." *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42 (21), 213001.
- [37] Lee, J.-I., Yang, S.-B. and Jung, H.-T. (2009). "Carbon nanotubes- polypropylene nanocomposites for electrostatic discharge applications." *Macromolecules*, 42 (21), 8328-8334.
- [38] Horrocks, A. R. and Price, D. (2008). "Advances in fire retardant materials", Elsevier.
- [39] Maya Muciño, A. (2019). "Introducción a los polímeros conductores y ejemplos de aplicación."
- [40] Rasheed, A. and Khalid, F. "Fabrication and properties of CNTs reinforced polymeric matrix nanocomposites for sports applications." *IOP conference series: Materials science and engineering*, 012009.
- [41] Gramegna, H. L. D. L. V. (2009). "" Nanotubos De Carbono Y Sus Aplicaciones En La Electrónica," Universidad Austral de Chile.
- [42] Grancarić, A. M., Jerković, I., Koncar, V., Cochrane, C., Kelly, F. M., Soulat, D. and Legrand, X. (2018). "Conductive polymers for smart textile applications." *Journal of Industrial Textiles*, 48 (3), 612-642.
- [43] Rosenberger, B. T. and Carra, W. M. (2008). "Carbon nanotube fabrics." Google Patents.
- [44] Hortigüela Gallo, M. J. (2010). "Estructuras tridimensionales porosas de MWCNTs con aplicaciones en biomedicina y en biotecnología."
- [45] Abdelkader, M., Withers, J., Loutfy, R., Moravsky, A. and Sennett, M. (2002). "The investigation of carbon nanotubes for lightweight armor materials." *US Army SBCCOM Natick Soldier Center*.

- [46] Kim, S., Jinschek, J. R., Chen, H., Sholl, D. S. and Marand, E. (2007). "Scalable fabrication of carbon nanotube/polymer nanocomposite membranes for high flux gas transport." *Nano letters*, 7 (9), 2806-2811.
- [47] Fletcher, A., Gupta, M. C., Dudley, K. L. and Vedeler, E. (2010). "Elastomer foam nanocomposites for electromagnetic dissipation and shielding applications." *Composites Science and Technology*, 70 (6), 953-958.
- [48] Jaroszewski, M., Thomas, S. and Rane, A. V. (2018). "Advanced Materials for Electromagnetic Shielding: Fundamentals, Properties, and Applications", John Wiley & Sons.
- [49] Geetha, S., Satheesh Kumar, K., Rao, C. R., Vijayan, M. and Trivedi, D. (2009). "EMI shielding: Methods and materials—A review." *Journal of applied polymer science*, 112 (4), 2073-2086.
- [50] Fahy, S., Kittel, C. and Louie, S. G. (1988). "Electromagnetic screening by metals." *American Journal of Physics*, 56 (11), 989-992.
- [51] Abbasi, H., Antunes, M. and Velasco, J. I. (2019). "Recent advances in carbon-based polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding." *Progress in Materials Science*, 103, 319-373.
- [52] Huang, C. Y., Mo, W. W. and Roan, M. L. (2004). "Studies on the influence of double-layer electroless metal deposition on the electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon fiber/ABS composites." *Surface & Coatings Technology*, 184 (2-3), 163-169.
- [53] Thongruang, W., Balik, C. M. and Spontak, R. J. (2002). "Volume-exclusion effects in polyethylene blends filled with carbon black, graphite, or carbon fiber." *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 40 (10), 1013-1025.
- [54] Das, N. C., Khastgir, D., Chaki, T. K. and Chakraborty, A. (2000). "Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon black and carbon fibre filled EVA and NR based composites." *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 31 (10), 1069-1081.
- [55] Sau, K. P., Chaki, T. K. and Khastgir, D. (1998). "Carbon fibre filled conductive composites based on nitrile rubber (NBR), ethylene propylene diene rubber (EPDM) and their blend." *Polymer*, 39 (25), 6461-6471.
- [56] Luo, X. C. and Chung, D. D. L. (1999). "Electromagnetic interference shielding using continuous carbon-fiber carbon-matrix and polymer-matrix composites." *Composites Part B-Engineering*, 30 (3), 227-231.
- [57] Luo, X. and Chung, D. D. L. (1996). "Electromagnetic interference shielding reaching 130 dB using flexible graphite." *Carbon*, 34 (10), 1293-1294.
- [58] Al-Saleh, M. H. and Sundararaj, U. (2009). "Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites." *Carbon*, 47 (7), 1738-1746.
- [59] Chen, C. S., Chen, W. R., Chen, S. C. and Chien, R. D. (2008). "Optimum injection molding processing condition on EMI shielding effectiveness of stainless steel fiber filled polycarbonate composite." *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 35 (6), 744-749.

- 
- [60] Chen, S. C., Chien, R. D., Lee, P. H. and Huang, J. S. (2005). "Effects of molding conditions on the electromagnetic interference performance of conductive ABS parts." *Journal of Applied Polymer Science*, 98 (3), 1072-1080.
- [61] Danes, F., Garnier, B. and Dupuis, T. (2003). "Predicting, measuring, and tailoring the transverse thermal conductivity of composites from polymer matrix and metal filler." *International Journal of Thermophysics*, 24 (3), 771-784.
- [62] Mansour, S. H., Abd-El-Messieh, S. L. and Abd-El-Nour, K. N. (2008). "Electrical and thermal studies of the distribution of carbon black in a polyester matrix in the presence of aluminum oxide." *Journal of Applied Polymer Science*, 109 (4), 2250-2258.
- [63] Langdon, G. S., Cantwell, W. J. and Nurick, G. N. (2007). "Localised blast loading of fibre-metal laminates with a polyamide matrix." *Composites Part B-Engineering*, 38 (7-8), 902-913.
- [64] Yang, S. Y., Chen, C. Y. and Parng, S. H. (2002). "Effects of conductive fibers and processing conditions on the electromagnetic shielding effectiveness of injection molded composites." *Polymer Composites*, 23 (6), 1003-1013.
- [65] Huang, C. Y. and Pai, J. F. (1997). "Studies on processing parameters and thermal stability of ENCF/ABS composites for EMI shielding." *Journal of Applied Polymer Science*, 63 (1), 115-123.
- [66] Huang, C. Y. and Pai, J. F. (1998). "Optimum conditions of electroless nickel plating on carbon fibers for EMI shielding effectiveness of ENCF/ABS composites." *European Polymer Journal*, 34 (2), 261-267.
- [67] Huang, C. Y. and Wu, C. C. (2000). "The EMI shielding effectiveness of PC/ABS/nickel-coated-carbon-fibre composites." *European Polymer Journal*, 36 (12), 2729-2737.
- [68] Huang, C. Y. and Chiou, T. W. (1998). "The effect of reprocessing on the EMI shielding effectiveness of conductive fibre reinforced ABS composites." *European Polymer Journal*, 34 (1), 37-43.
- [69] Jou, W. S., Wu, T. L., Chiu, S. K. and Cheng, W. H. (2002). "The influence of fiber orientation on electromagnetic shielding in liquid-crystal polymers." *Journal of Electronic Materials*, 31 (3), 178-184.
- [70] Calhoun, A. (2010). "Chapter 3 - Polypropylene." *Multilayer Flexible Packaging*, J. R. Wagner, ed., William Andrew Publishing, Boston, 31-36.
- [71] Karian, H. (2003). "Handbook of polypropylene and polypropylene composites, revised and expanded", CRC press.
- [72] Hongjun, C., Xiaolie, L., Dezhu, M., Jianmin, W. and Hongsheng, T. (1999). "Structure and properties of impact copolymer polypropylene. I. Chain structure." *Journal of Applied Polymer Science*, 71 (1), 93-101.
- [73] Fages Santana, E. (2013). "Investigación de fibras de polipropileno aditivadas con nanopartículas de plata para la mejora de propiedades bioactivas en el sector textil."
- [74] De Jong, K. P. and Geus, J. W. (2000). "Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications." *Catalysis Reviews*, 42 (4), 481-510.

- [75] Pérez, M. (2006). "La nanotecnología en el mundo de la empresa." *presentació de la Fundació Phantoms*.
- [76] Iijima, S. (1991). "Helical microtubules of graphitic carbon." *nature*, 354 (6348), 56-58.
- [77] Sattler, K. D. (2016). "Carbon Nanomaterials Sourcebook: Graphene, Fullerenes, Nanotubes, and Nanodiamonds, Volume I", 1, CRC Press.
- [78] Grady, B. P. (2011). "Carbon nanotube-polymer composites: manufacture, properties, and applications", John Wiley & Sons.
- [79] Neciosup Neciosupp, P. F. (2010). "Conductancia en los nanotubos de carbono de pared única."
- [80] Nanocyl, S. (2009). "Nanocyl™ NC7000 Series-Product Datasheet-Thin Multi-Walled Carbon Nanotubes." Nanocyl SA, Sambreville, Belgium.
- [81] Weinmann, M. (2007). "Masterbatch production on co-rotating twin screw extruders." *Plastics, Additives and Compounding*, 9 (2), 36-39.
- [82] Ultimaker, S. (2019). "Specifications."
- [83] ISO, U. (2003). "868." *Plásticos y ebonitas. Determinación de la dureza de indentación por medio de un durómetro.(Dureza Shore)*.
- [84] Barnes, H. A., Hutton, J. F. and Walters, K. (1989). "An introduction to rheology", 3, Elsevier.
- [85] ISO. (2014). "Plastics — Determination of the fluidity of plastics using capillary and slit-die rheometers."
- [86] Macosko, C. W. (1994). "Rheology: principles, measurements and applications", Wiley-VCH, New York.
- [87] Bagley, E. B. (1957). "End Corrections in the Capillary Flow of Polyethylene." *Journal of Applied Physics*, 28 (5), 624-627.
- [88] Eisenschitz, R., Rabinowitsch, B. and Weissenberg, K. (1929). "Zur Analyse des Formveraenderungswiderstandes." *Mitt Deutsch Materialpruf Sonderh* (9), 9.
- [89] Cross, M. M. (1965). "Rheology of non-newtonian fluids - a new flow equation for pseudoplastic systems." *Journal of Colloid Science*, 20 (5), 417-&.
- [90] Williams, M. L., Landel, R. F. and Ferry, J. D. (1955). "Temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids." *Physical Review*, 98 (5), 1549-1549.
- [91] Reig, M. J., Segui, V. J. and Zamanillo, J. D. (2005). "Rheological behavior modeling of recycled ABS/PC blends applied to injection molding process." *Journal of Polymer Engineering*, 25 (5), 435-457.
- [92] Galembeck, F., Burgo, T. A., Balestrin, L. B., Gouveia, R. F., Silva, C. A. and Galembeck, A. (2014). "Friction, tribochemistry and triboelectricity: recent progress and perspectives." *Rsc Advances*, 4 (109), 64280-64298.

## **VIII. APÉNDICES**



# 1. Listado de Figuras

Figura I.1. Nanoestructuras fibrilares de carbono.....	24
Figura I.2. Esquema de las distintas estructuras de nanotubos de carbono.....	25
Figura I.3. Polimerización in-situ.....	26
Figura I.4. Intercalación en fundido.....	26
Figura I.5. Diferentes tipos de compuestos surgidos de la interacción de silicatos laminares y polímero. (I) Micro compuesto separado por fases, (II) nanocompuestos intercalados y (III) nanocompuestos exfoliados.....	27
Figura I.6. Intercalación en solución.....	27
Figura I.7. Comparativa de propiedades mecánicas entre un Nanocompuesto, Fibra de vidrio y Poliamida 6 a diferentes porcentajes (%) de carga.....	28
Figura I.8. Conductividad eléctrica para distintos materiales.....	30
Figura I.9. Distintas representaciones químicas de los polímeros intrínsecamente conductores más reconocidos.....	31
Figura I.10. Principales propiedades del Grafeno.....	34
Figura I.11. Esquema de la red de percolación.....	35
Figura I.12. Curva S de percolación.....	36
Figura I.13. Valores del umbral de percolación para diferentes matrices con CNTs ([18] <i>Combessis et al., 2013</i> ).....	37
Figura I.14. Número total de publicaciones en función del umbral mínimo de percolación encontrado en diferentes matrices con CNTs ([19] <i>Bauhofer and Kovacs, 2009</i> ).....	38
Figura I.15. Conductividades eléctricas CNT/PP diferentes índices fluidez ([20] <i>Matej Micusik and Emmanuel Logakis, 2009</i> ).....	39
Figura I.16. Nanotubos de carbono dispuestos en forma de agrupación.....	40
Figura I.17. Imágenes de SEM de nanotubos de carbono (MWCNT) formando agrupaciones.....	40
Figura I.18. Relación de la probabilidad de percolación eléctrica.....	41
Figura I.19. Conductividad eléctrica PMMA con una carga de 2% de SWNT en función del alineamiento de las partículas.....	42
Figura I.20. Percolación eléctrica en función de razón de aspecto en nanotubos de carbono ..	42
Figura I.21. Conductividad eléctrica con y sin recocido para CNTs y CNFs ([27] <i>Cipriano et al., 2008</i> ).....	43
Figura I.22. Conducción eléctrica en función del porcentaje de nanotubo en matriz de polipropileno a diferentes temperaturas de recocido.....	44
Figura I.23. Conducción eléctrica de un 5% de nanotubo en matriz de polipropileno a diferentes temperaturas en función del tiempo de recocido.....	44

Figura I.24. Esquema de la radiación electromagnética. ....	55
Figura I.25. Esquema de apantallamiento de una onda electromagnética mediante un escudo. ....	56
Figura I.26. Estructuras de los principales polímeros intrínsecamente conductores. ....	63
Figura II.1. bloques de investigación llevados a cabo durante la presente investigación doctoral ....	75
Figura III.1. Estructura del monómero del polipropileno ....	79
Figura III.2. Diferentes estructuras del Polipropileno ....	80
Figura III.3. Diferencia estructural entre CNT y CNF producido por CVD ....	82
Figura III.4. Obtención tradicional de la fibra de carbono ....	84
Figura III.5. Nanoestructuras fibrilares de carbono ....	84
Figura III.6. Método de catalizador sobre sustrato ....	85
Figura III.7. Método de catalizador flotante ....	86
Figura III.8. Imagen SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) de las GANF ....	86
Figura III.9. Distribución de diámetros de las GANF ....	87
Figura III.10. Imagen TEM (Microscopía electrónica de transmisión) de las GANF ....	87
Figura III.11. Configuración de Nanotubos. Grafeno (Izda.), SWCNT (centro) y MWCNT (Dcha.) ....	88
Figura III.12. Diagrama del método por descarga de arco voltaico ....	89
Figura III.13. Esquema del sistema horno-laser (ablación) ....	89
Figura III.14. Esquema del método por CVD ....	90
Figura III.15. Microscopía TEM de los Nanotubos NC7000™ ....	92
Figura III.16. Diagrama del proceso de compounding completo ....	93
Figura III.17. Dosificador DDW-MD2-DDSR20-10Q ....	94
Figura III.18. Dosificador DDW-MD1-MT-1 ....	95
Figura III.19. Modelo ZSK 18 MEGAlab de Coperion ....	96
Figura III.20. “Barrels” que conforman la extrusora ....	97
Figura III.21. Componentes que forman los husillos. ....	97
Figura III.22. Husillos ensamblados a los largo de un eje conformando el tornillo. ....	98
Figura III.23. Pantalla táctil de control de la máquina ....	99
Figura III.24. Inyectora Babyplast 610P-Standard ....	101
Figura III.25. Inyectora Mateu-Sole 800/270H ....	103
Figura III.26. Planta experimental de extrusión de monofilamentos de AITEX ....	104
Figura III.27. Impresora ULTIMAKER S5 utilizada. ....	105

---

Figura III.28. Distintas granzas de Polipropileno funcionalizadas durante el trabajo .....	107
Figura III.29. Distintas probetas de tracción inyectadas. ....	110
Figura III.30. Dimensiones de las probetas normalizadas inyectadas:.....	111
Figura III.31. Monofilamentos desarrollados durante el trabajo. Diámetro 2'85 mm .....	112
Figura III.32. Placas rectangulares obtenidas por impresión 3D a partir de los nanocompuestos y monofilamentos desarrollados previamente (Izda. 5% CNFs; Dcha. 1% CNTs).....	114
Figura III.33. Equipo de tracción Elib 50 de Ibertest. ....	121
Figura III.34. Equipo J. Bot Instruments para la medida de la dureza Shore de materiales ....	123
Figura III.35. Reómetro modelo Rheoflizer .....	132
Figura III.36. Esquema de funcionamiento de un microscopio TEM. ....	133
Figura III.37. Microscopio TEM marca JEOL modelo JEM-2010.....	135
Figura III.38. Mitsubishi Chemical Loresta-GP MCP-T610 .....	138
Figura III.39. Equipo Hiresta (MCP-HT450) para la medición de la resistividad eléctrica .....	139
Figura III.40. Estufa de recocido Digiheat. ....	141
Figura III.41. Gráfico de Temperatura del horno frente al tiempo .....	142
Figura III.42. Mecanismo de triboelectrificación utilizado para cargar las muestras .....	142
Figura IV.1. Curvas calorimétricas DSC del sistema PP-CNFs. Influencia de la adición de nanofibras de carbono en el comportamiento térmico termo-oxidativo de los composites PP-CNFs .....	146
Figura IV.2. Ampliación de la zona de inicio de la degradación termo-oxidativa para composites PP-CNFs .....	147
Figura IV.3. Influencia de la cantidad de nanofibras de carbono .....	149
Figura IV.4. Evolución de las temperaturas representativas del comienzo de la degradación (1% y 5% de pérdida de peso) para composites PP-CNFs en función de la cantidad de nanofibras .....	152
Figura IV.5. Evolución de las temperaturas representativas del final de la degradación (95% y 99% de pérdida de peso) para composites PP-CNFs en función de la cantidad de nanofibras .....	153
Figura IV.6. Evolución de la T <sup>a</sup> correspondiente a la mitad del proceso de degradación (50% pérdida de peso) para composites PP-CNFs en función de la cantidad de nanofibras .....	153
Figura IV.7. Relación entre la cantidad de residuo (%) y.....	154
Figura IV.8. Curvas calorimétricas DSC del sistema PP-CNTs. Influencia de la adición de CNTs en el comportamiento térmico termo-oxidativo de estos composites .....	155
Figura IV.9. Ampliación de la zona de inicio de la degradación termo-oxidativa para composites PP-CNTs .....	156
Figura IV.10. Influencia de la cantidad de CNTs en el comportamiento térmico a altas temperaturas de los composites PP-CNTs .....	158

---

Figura IV.11. Evolución de las temperaturas representativas del comienzo de la degradación (1% y 5% de pérdida de peso) para composites PP-CNTs en función de la cantidad de nanotubos. .... 160

Figura IV.12. Evolución de las temperaturas representativas del final de la degradación (95% y 99% de pérdida de peso) para composites PP-CNTs en función de la cantidad de nanotubos ..... 161

Figura IV.13. Evolución de las temperaturas correspondientes a la mitad del proceso de degradación (50% pérdida de peso) para composites PP-CNTs en función de la cantidad de nanofibras..... 161

Figura IV.14. Relación entre la cantidad de residuo (%) y la cantidad de nanotubos de carbono, CNTs para composites PP-CNTs..... 162

Figura IV.15. Comparativa sobre la estabilización de los composites desarrollados en el comienzo de la degradación (1% pérdida de peso) en función del % en peso ..... 163

Figura IV.16. Comparativa sobre la estabilización de los composites desarrollados en el comienzo de la degradación (5% pérdida de peso) en función del % en peso ..... 164

Figura IV.17. Comparativa sobre la estabilización de los composites desarrollados en la mitad del proceso de degradación (50% pérdida de peso) en función del % en peso..... 164

Figura IV.18. Comparativa sobre la estabilización de los composites desarrollados en el final de la degradación (95% pérdida de peso) en función del % en peso del nanocompuesto ..... 165

Figura IV.19. Comparativa sobre la estabilización de los composites desarrollados en el final de la degradación (99% pérdida de peso) en función del % en peso del nanocompuesto ..... 165

Figura IV.20. Gráfico de la evolución de la tensión de rotura de los composites PP con diferentes nanocompuestos de carbono ..... 168

Figura IV.21. Gráfico de la evolución del módulo de elasticidad de los composites PP con diferentes nanocompuestos de carbono. .... 170

Figura IV.22. Gráfico de la evolución del alargamiento a la rotura de los composites PP con diferentes nanocompuestos de carbono ..... 172

Figura IV.23. Gráfico de la evolución para la dureza Shore A y la dureza Shore D de los compuestos PP + CNFs ..... 173

Figura IV.24. Gráfico de evolución para la dureza Shore A y dureza Shore D de los compuestos PP + CNTs ..... 173

Figura IV.25. Evolución de la  $T^a$  de reblandecimiento Vicat (VST) de los composites PP con diferentes nanocompuestos de carbono ..... 176

Figura IV.26. Representación gráfica de la viscosidad de los composites PP-CNT a 210°C .. 178

Figura IV.27. Evolución de la viscosidad de los composites PP-CNF a 210°C ..... 179

Figura IV.28. Curvas de viscosidad que muestran la influencia de la temperatura ..... 180

Figura IV.29. Evolución del parámetro A1 del modelo de Cros-WLF con el % de carga ..... 182

Figura IV.30. Evolución del parámetro  $\eta_0$  del modelo de Cros-WLF con el % de carga ..... 183

Figura IV.31. Evolución del parámetro  $\tau$  del modelo de Cros-WLF con el % de carga. .... 184

---

Figura IV.32. Evolución del parámetro $n$ del modelo de Cros-WLF con el % de carga.....	185
Figura IV.33. Microfotografías TEM (30.000x) de los compuestos de PP-CNF con diferentes porcentajes de peso de CNT, a) 0,2, b) 1, c) 3, d) 4, e) 10, y f) 20%. .....	187
Figura IV.34. Microfotografías TEM (12.000x) de los compuestos de PP-CNF con diferentes porcentajes de peso de CNF: a) 0,2, b) 0,5, c) 1, d) 2, e) 10 y f) 20%. .....	189
Figura IV.35. Representación gráfica de la resistividad.....	190
Figura IV.36. Representación gráfica de la resistividad.....	191
Figura IV.37. Evolución gráfica del Umbral de Percolación para Resistividad Superficial en mezclas con CNTs .....	192
Figura IV.38. Representación gráfica del Umbral de Percolación para mezclas con CNTs.....	192
Figura IV.39. Representación gráfica del tiempo de decaimiento según el % de CNTs .....	193
Figura IV.40. Representación gráfica del tiempo de decaimiento según el % de CNFs .....	193
Figura IV.41. Evolución gráfica de la resistividad de mezclas PP-CNTs con tratamiento de recocido .....	194
Figura IV.42. Representación gráfica de la resistividad superficial .....	195
Figura IV.43. Representación gráfica de la resistividad de mezclas PP-CNFs con tratamiento de recocido .....	195
Figura IV.44. Representación gráfica de la resistividad superficial de mezclas PP-CNFs con y sin tratamiento de recocido .....	196
Figura IV.45. Representación gráfica del Umbral de Percolación para Resistividad Superficial en mezclas con CNTs tras tratamiento de recocido .....	196
Figura IV.46. Representación gráfica del Umbral de Percolación para Resistividad Volumétrica en mezclas con CNTs tras tratamiento de recocido .....	197
Figura IV.47. Representación gráfica del Umbral de Percolación para Resistividad Superficial en mezclas con CNFs tras tratamiento de recocido .....	197
Figura IV.48. Representación gráfica del Umbral de Percolación para Resistividad Volumétrica en mezclas con CNFs tras tratamiento de recocido .....	198
Figura IV.49. Representación del tiempo de decaimiento en muestras recocidas PP-CNTs...	199
Figura IV.50. Representación del tiempo de decaimiento en PP-CNFs con tratamiento térmico .....	200
Figura IV.51. Probetas impresas por impresión 3D de PP con 5% de CNFs y 1% de CNTs ..	201
Figura IV.52. Representación gráfica del tiempo de decaimiento .....	201

## 2. Listado de Tablas

Tabla I.1. Valores habituales de conductividad en polímeros con capacidad intrínseca .....	31
Tabla I.2. Conductividades eléctricas CNT/PP diferentes índices de fluidez ([20] <i>Matej Micusik and Emmanuel Logakis, 2009</i> ).....	38
Tabla I.3. Conductividad eléctrica de los principales metales y del grafito.....	59
Tabla I.4. Valores de eficiencia de apantallamientos (SE) a la EMI de compuestos de matriz polimérica de fibra y negro de carbón.....	66
Tabla I.5. Valores de SE a la EMI y resistividad para diferentes compuestos de matriz polimérica con un 7% en peso de fibra de acero inoxidable. ....	66
Tabla I.6. Valores de SE a la EMI de diferentes compuestos de matriz polimérica .....	68
Tabla III.1. Distintas propiedades de Polipropileno de Basell tipo Moplen HP561S.....	81
Tabla III.2. Propiedades de los nanotubos de carbono .....	91
Tabla III.3. Propiedades de los Nanotubos NC7000™ .....	92
Tabla III.4. Principales especificaciones del dosificador de granza.....	94
Tabla III.5. Principales especificaciones del dosificador de nanopartículas .....	95
Tabla III.6. Valores técnicos del motor de la máquina ZSK 18 MEGALab .....	96
Tabla III.7. Valores en equipo de peletizado .....	100
Tabla III.8. Datos técnicos de la micro inyectora utilizada .....	102
Tabla III.9. Especificaciones técnicas del equipo de inyección Mateu-Solo 800/270H .....	103
Tabla III.10. Materiales utilizados para la preparación de las mezclas.....	108
Tabla III.11. Composición de las mezclas realizadas de PP con CNTs .....	108
Tabla III.12. Condiciones de procesado para la obtención de los compuestos de PP con CNTs .....	109
Tabla III.13. Composición de las mezclas realizadas de PP con CNFs .....	109
Tabla III.14. Condiciones de procesado para la obtención de los compuestos de PP con CNFs .....	110
Tabla III.15. Condiciones de procesado durante la inyección de probetas .....	111
Tabla III.16. Parámetros de procesado durante la extrusión del monofilamento PP-CNTs al 1% .....	113
Tabla III.17. Parámetros de procesado durante la extrusión del monofilamento PP-CNFs al 5% .....	113
Tabla III.18. Parámetros de procesado durante la impresión 3D del monofilamento PP-CNT 1% .....	114
Tabla III.19. Parámetros de procesado durante la impresión 3D del monofilamento PP-CNF 5% .....	115

---

Tabla III.20. Características del equipo DSC Mettler-Toledo 821 en la caracterización térmica .....	117
Tabla III.21. Valores utilizados en los ensayos dinámicos DSC .....	118
Tabla III.22. Especificaciones del TGA modelo SDTA 851 .....	119
Tabla III.23. Ciertas condiciones utilizadas en el ensayo TGA .....	120
Tabla III.24. Condiciones del ensayo de tracción .....	121
Tabla III.25. Especificaciones en los ensayos de dureza Shore .....	122
Tabla III.26. Parámetros vinculados al ensayo de VICAT (T <sup>a</sup> de reblandecimiento) .....	124
Tabla III.27. Condiciones de ensayo con el TEM .....	137
Tabla III.28. Principales especificaciones técnicas del Loresta-GP .....	138
Tabla III.29. Principales especificaciones técnicas del Hiresta-UP .....	139
Tabla III.30. Principales especificaciones técnicas del Trek Model 520 Series .....	140
Tabla III.31. Propiedades técnicas de la estufa Digiheat .....	141
Tabla III.32. Condiciones en el tratamiento de recocido .....	141
Tabla IV.1. Propiedades térmicas de nanocomposites PP-CNFs obtenidas mediante DSC (calorimetría diferencial de barrido) .....	148
Tabla IV.2. Propiedades térmicas a altas temperaturas .....	150
Tabla IV.3. Propiedades térmicas de nanocomposites PP-CNTs obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	157
Tabla IV.4. Propiedades térmicas a altas temperaturas de nanocomposites PP-CNTs .....	159
Tabla IV.5. Variación de la tensión de rotura de compuestos de Polipropileno (PP) con diferentes nanocompuestos de carbono .....	167
Tabla IV.6. Variación del módulo elástico de compuestos de Polipropileno (PP) con diferentes nanocompuestos de carbono .....	169
Tabla IV.7. Variación del alargamiento a la rotura de compuestos de Polipropileno (PP) con diferentes nanocompuestos de carbono .....	171
Tabla IV.8. Variación de la temperatura de reblandecimiento Vicat (VST) de compuestos de Polipropileno (PP) con diferentes nanocompuestos de carbono .....	175
Tabla IV.9. Valores intervinientes en el modelo de Cross-WLF .....	181
Tabla IV.10. Variación de la viscosidad al variar la temperatura de 210 a 220°C .....	182
Tabla IV.11. Resultados teoría de la percolación .....	198