



Universidad del País Vasco  
Euskal Herriko Unibertsitatea

KIMIKA ZIENTZIEN FAKULTATEA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea**

**Facultad de Ciencias Químicas/Kimika Zientzien  
Fakultatea**

***Grado en Química***

TRABAJO DE FIN DE GRADO

Preparación y caracterización de nanocompuestos basados en  
policetona y nanotubos de carbono

**Autor/a:** Cristina Lecumberri Gárriz

**Dirigido por:** Jose I. Eguiazabal Ortiz de Elguea  
Pedro M. Remiro Montoya

San Sebastián, junio de 2016

**GIPUZKOAKO CAMPUSA**

**CAMPUS DE GIPUZKOA**

Pº. Manuel de Lardizabal, 3

20018 DONOSTIA-SAN SEBASTIAN

GIPUZKOA



# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	7
<b>2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b> .....	9
2.1. Nanotubos de carbono (CNT).....	9
2.1.1. Síntesis.....	10
2.1.2. Propiedades .....	11
2.1.3. Funcionalización .....	11
2.2. Nanocompuestos poliméricos basados en la adición de CNT .....	12
2.2.1. Preparación de nanocompuestos polímero/CNT.....	13
2.2.2. Propiedades mecánicas.....	13
2.2.3. Propiedades eléctricas.....	16
2.2.4. Cristalización de la matriz polimérica .....	17
2.3. La policetona y sus nanocompuestos .....	18
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	21
3.1. Materias primas.....	21
3.1.1. Policetona (POK) .....	21
3.1.2. Nanotubos de carbono (CNT) .....	23
3.2. Técnicas de procesado .....	23
3.2.1. Acondicionamiento del material .....	23
3.3. Técnicas de mezclado.....	24
3.3.1. Mezclado de sólidos granulares.....	24
3.3.2. Mezclado continuo en extrusora de doble husillo.....	24
3.3.3. Moldeo por inyección.....	25
3.3.4. Moldeo por compresión .....	26
3.4. Técnicas de caracterización y ensayo .....	26

3.4.1. Ensayos de tracción.....	26
3.4.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	27
3.4.3. Análisis mecánico-dinámico (DMTA) .....	29
3.4.4. Medidas de conductividad eléctrica .....	29
3.4.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	30
3.4.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	31
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>33</b>
4.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	33
4.1.1. Primer barrido de calentamiento .....	33
4.1.2. Barrido de enfriamiento.....	35
4.1.3. Segundo barrido de calentamiento .....	36
4.1.4. Discusión general .....	38
4.2. Análisis mecánico - dinámico (DMTA) .....	39
4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	41
4.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	43
4.5. Propiedades mecánicas .....	46
4.6. Conductividad eléctrica .....	50
<b>5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>53</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>57</b>

## RESUMEN

El presente trabajo se centra en el estudio de las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de nuevos nanocompuestos poliméricos, basados en la adición de distintos porcentajes de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) a una matriz de policetona, preparados en estado fundido.

Las propiedades mecánicas en tracción de los materiales muestran una notable mejora en presencia de los nanotubos reflejada en el aumento del módulo de Young y de la resistencia a la tracción, presentando un máximo con la adición de un 3% de CNT (aumento del 35% del módulo). Este incremento va acompañado de una disminución de la deformación a rotura de los nanocompuestos, manteniéndose en todo caso un cierto grado de ductilidad.

Por otra parte, los porcentajes adicionados de CNT no han sido lo suficientemente elevados como para observar un salto marcado de la conductividad volumétrica correspondiente al alcance del límite de percolación eléctrica, parámetro notablemente influenciado por la dispersión de los nanotubos en la matriz.

En cuanto a las propiedades térmicas, la presencia de nanotubos de carbono ha dificultado el proceso de cristalización de la matriz polimérica, comportamiento reflejado en valores menores para las temperaturas y entalpías de fusión y cristalización de los nanocompuestos a mayores porcentajes de CNT.

## **ABSTRACT**

The present work focuses on the study of mechanical, electrical and thermal properties of new polymer nanocomposites, based on the addition of different percentages of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) to a polyketone matrix, obtained in the melt state.

The tensile mechanical properties of the materials show that Young's modulus and tensile strength considerably increase in the presence of nanotubes, reaching a maximum at 3% CNT (35% increase in modulus). This increase is coupled by a decrease in strain at break of the nanocomposites, keeping always a certain degree of ductility .

Moreover, the added CNT percentages were not high enough to observe a sharp jump in volumetric conductivity corresponding to the achievement of the percolation threshold. This parameter is significantly influenced by the dispersion degree of the nanotubes in the matrix.

Referring to the thermal properties, the presence of carbon nanotubes hindered the crystallization process of the polymeric matrix. This behavior was reflected in lower values for melting and crystallization temperatures and enthalpies when higher percentages of CNT were added.

## 1. INTRODUCCIÓN

Desde hace ya varias décadas, el desarrollo de los materiales poliméricos ha cobrado una importancia muy notable. Y es que estos materiales ofrecen una gran variedad de propiedades a precios competitivos, incluso menores que los de los productos naturales. Es por ello que, en los últimos años, muchos materiales tradicionales tales como la madera, el algodón, la lana, el papel, el vidrio, etc., se han visto parcial o totalmente reemplazados por productos basados en polímeros.

Actualmente, los plásticos encuentran aplicación en numerosos ámbitos, pudiendo distinguir los polímeros de uso general, también conocidos como "commodities", de los llamados polímeros de ingeniería o "specialities", caracterizados en muchos casos por presentar propiedades muy específicas, creados prácticamente para cumplir una determinada función.

Hoy en día, son muchas las investigaciones centradas en mejorar o modificar las propiedades de polímeros ya existentes y en encontrar nuevos materiales que ofrezcan una combinación de propiedades útil para su aplicación en diferentes sectores. Es el caso de la policetona, polímero en torno al cual gira este trabajo. Se trata de un material muy novedoso, cuyo desarrollo comenzó en el año 2004 a escala de laboratorio. No fue hasta marzo de 2015 cuando su producción industrial se convirtió en un hecho. Es por ello que, hasta el momento, son escasos los estudios realizados con el objetivo de caracterizar y mejorar las propiedades de este polímero de ingeniería.

Por otro lado, los nanocompuestos o nanocomposites están cobrando una gran importancia desde hace ya algunos años. Se trata de materiales caracterizados por la dispersión homogénea de partículas de relleno de dimensiones nanométricas en una matriz polimérica. Estudios previos<sup>1-3</sup> han determinado que la adición de pequeñas cantidades de nanopartículas, normalmente inferiores al 10%, lleva consigo una notable mejora de las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas, mayor o menor en función de la nanocarga introducida en el material.

El objetivo principal de este trabajo reside en el estudio de la influencia de la adición de nanotubos de carbono a un polímero termoplástico como la policetona a fin de contribuir al desarrollo y al conocimiento de las propiedades de nuevos nanocompuestos poliméricos, siendo el fin último la obtención de un nuevo material con una conductividad eléctrica mejorada y manteniendo o mejorando sus

propiedades mecánicas. Tras la obtención de estos nanocompuestos, se analizarán sus propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, se discutirán los resultados obtenidos y se plantearán potenciales modos o vías para la mejora de estos resultados.

En primer lugar, tras esta introducción, se llevará a cabo una breve revisión bibliográfica del estado actual del tema y del desarrollo de nanocompuestos basados en la adición de nanotubos de carbono (Capítulo 2). Posteriormente, se detallarán los materiales y las técnicas de procesado y caracterización aplicadas (Capítulo 3). En el Capítulo 4, se presentarán y discutirán los resultados obtenidos. Por último, en los capítulos 5 y 6 se mostrarán respectivamente las conclusiones más relevantes extraídas a partir de los resultados obtenidos y la bibliografía consultada.

## 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

El presente capítulo está dirigido a la presentación de la bibliografía consultada con el objetivo de enmarcar los temas abordados en este trabajo en el contexto científico actual. La información presentada en este apartado será además de gran utilidad en la discusión de los resultados obtenidos que será realizada en apartados posteriores.

El carácter novedoso de la policetona justifica el reducido número de artículos referidos a ésta. Por ello, esta revisión bibliográfica se enfoca desde un punto de vista general sobre la influencia de la adición de nanotubos de carbono a matrices poliméricas. No obstante, se comentarán algunos artículos referidos al polímero estudiado en este trabajo a fin de presentar sus características más relevantes.

### 2.1. Nanotubos de carbono (CNT)

Los nanotubos de carbono son largos cilindros huecos formados por láminas de grafeno enrolladas concéntricamente, donde cada átomo de carbono se une covalentemente a otros tres mediante hibridación tipo  $sp^2$ , por lo que la capa exterior de los nanotubos de carbono presenta una disposición hexagonal de átomos de carbono<sup>4</sup>. Se pueden distinguir nanotubos de pared sencilla (SWCNT) o de pared múltiple (MWCNT) en función del número de láminas de grafeno que componen la nanopartícula<sup>1,2</sup>.

En referencia a los nanotubos de carbono de pared sencilla, su estructura consiste en una única lámina de grafeno enrollada sobre sí misma formando un cilindro hueco. La perfección cristalina de esta estructura y su unidimensionalidad determinan las propiedades excepcionales de estas nanopartículas. El diámetro promedio de los SWCNT varía entre 1,4 y 2 nm y su longitud puede llegar a alcanzar los 100  $\mu m$ <sup>4</sup>. Los átomos de carbono en las hojas de grafeno que forman este tipo de nanotubos se encuentran covalentemente enlazados a tres átomos vecinos mediante hibridación tipo  $sp^2$ . El cuarto enlace del carbono queda deslocalizado entre los demás átomos con un carácter parcial de hibridación  $sp^3$ , que se incrementa a medida que el radio de curvatura del cilindro decrece<sup>1</sup>.

En cuanto a los nanotubos de carbono de pared múltiple, están constituidos por un número variable de láminas de grafeno dispuestas coaxialmente alrededor de

un núcleo central hueco, con una separación interlaminar de 0,34 nm aproximadamente<sup>1,3</sup>. Dependiendo del número de láminas que compongan el nanotubo, el diámetro exterior del mismo puede variar entre 10 y 50 nm. Al igual que en el caso anterior, los átomos de carbono que conforman las láminas de grafeno se unen mediante hibridación tipo  $sp^2$ . Sin embargo, el cuarto enlace del carbono forma enlaces débiles tipo Van der Waals con las demás hojas, que confieren a la estructura un carácter semiconductor<sup>4</sup>. Estudios previos<sup>5</sup> han determinado que la perfección de la estructura cristalina de los MWCNT se pierde a medida que el número de hojas de grafito aumenta en la estructura.

La Figura 2.1 muestra la estructura y las dimensiones generales de ambos tipos de nanotubos de carbono.

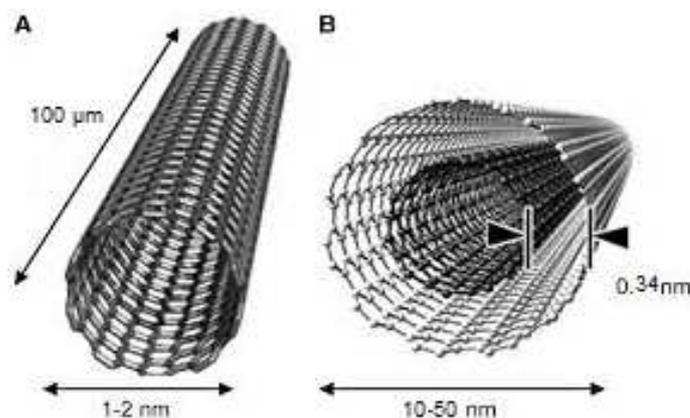


Figura 2.1. Estructura de los nanotubos de carbono de pared simple (A) y de pared múltiple (B).

### 2.1.1. Síntesis

En la actualidad existen diferentes métodos para la producción de nanotubos de carbono a nivel comercial. El éxito de cada uno de los métodos reside en la cantidad de producto obtenida, así como en la pureza del mismo. Las técnicas de mayor importancia son las siguientes:

- Descarga de arco eléctrico (*arc discharge*)
- Vaporización por láser (*laser ablation*)
- Deposición química en fase vapor (CVD)

Los métodos de descarga de arco eléctrico y vaporización por láser implican la condensación de átomos de carbono en fase gas generados por la evaporación de carbón sólido. En cuanto a la deposición química en fase vapor, una corriente en fase gas de un hidrocarburo se descompone catalíticamente; los nanotubos de carbono se obtienen por deposición sobre un sustrato. CVD permite un mayor control sobre la longitud y la estructura de las nanopartículas obtenidas por lo que, probablemente, es el método más viable para la producción de nanotubos de carbono de uso industrial<sup>1,4</sup>.

### **2.1.2. Propiedades**

Los nanotubos de carbono han sido extensamente estudiados como consecuencia de la destacada combinación de propiedades físicas y químicas que presentan. Y es que las características mecánicas, térmicas y eléctricas que ofrecen son únicas.

A razón del tamaño nanométrico de los CNT, resulta imposible determinar sus propiedades mecánicas mediante métodos directos<sup>6</sup>. La descripción de dichas propiedades se ha llevado a cabo mediante técnicas experimentales, como la microscopía de fuerza atómica (AFM), y distintos modelos teóricos<sup>3</sup>. Datos bibliográficos fijan el valor del módulo de Young y de la resistencia a la tracción de los CNT en 270-950 GPa y 11-63 GPa respectivamente<sup>7</sup>.

Adicionalmente, los nanotubos de carbono exhiben excelentes propiedades eléctricas. En función de su estructura quiral, los nanotubos de carbono de pared simple pueden comportarse como compuestos metálicos o semiconductores<sup>8</sup>. Conductividades eléctricas superiores a  $10^5$  S/cm han sido alcanzadas para nanotubos de carbono de pared múltiple<sup>9</sup>.

Asimismo, se han detallado nanotubos de carbono estables térmicamente a temperaturas superiores a 2800°C en vacío<sup>3</sup>.

### **2.1.3. Funcionalización**

Debido a las interacciones de tipo van der Waals establecidas entre los nanotubos de carbono, resulta complicado conseguir dispersiones homogéneas de estas nanocargas en una matriz polimérica, que suelen tender a aglomerarse. Hay que destacar que la dispersión y las interacciones polímero/CNT juegan un papel muy

importante en las propiedades de nanocompuestos basados en la adición de nanotubos de carbono. La funcionalización de los CNT tiene como objetivo mejorar su capacidad de interacción o incluso de reacción con el polímero, a fin de incrementar la afinidad de los nanotubos por la matriz y mejorar la dispersión de estas nanocargas. Se pueden distinguir distintas técnicas de funcionalización que se agrupan en dos grupos diferenciados<sup>3,4</sup>:

- Funcionalización covalente, basada en la incorporación de grupos funcionales (grupos amida, éster, carboxilo, tiol, etc.) covalentemente unidos a la superficie de los nanotubos de carbono. Se trata de un método destructivo ya que la formación del enlace covalente requiere la ruptura de enlaces en las paredes de los nanotubos bajo drásticas condiciones de reacción.

- Funcionalización no covalente, en la que la conexión de distintas moléculas tiene lugar sin llegar a formar enlaces químicos, conservando intactas las propiedades intrínsecas de los nanotubos de carbono. Para tal efecto, se han empleado surfactantes y moléculas proteínicas como la estreptavidina.

## **2.2. Nanocompuestos poliméricos basados en la adición de CNT**

Actualmente, el campo de la nanotecnología es uno de los ámbitos de conocimiento más populares enfocados a la investigación y desarrollo en todas las disciplinas técnicas<sup>10</sup>. En particular, los nanocompuestos de matriz polimérica han suscitado un interés creciente reflejado en la literatura más reciente como consecuencia de la obtención de nuevos materiales avanzados basados en la adición de rellenos nanométricos, tales como silicatos, arcillas, nanofibras de carbono, etc. En este punto, el descubrimiento de los nanotubos de carbono (CNT) en 1991 por lijima<sup>1,3</sup>, supuso un cambio revolucionario dentro del ámbito de los nanocompuestos poliméricos.

Como consecuencia de las propiedades excepcionales comentadas con anterioridad, los nanotubos de carbono son excelentes candidatos para sustituir o complementar los nanorellenos convencionales. La mejora de las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de materiales poliméricos con la adición de cantidades relativamente bajas de CNT es un hecho corroborado en gran cantidad de investigaciones con diferentes matrices.

Desde la publicación del primer estudio basado en la adición de nanotubos de carbono a una matriz polimérica por Ajayan y colaboradores en 1994<sup>1,2</sup>, se ha desarrollado un gran interés entre los investigadores de todo el mundo, influenciado por el inmenso potencial de los CNT. La intensa actividad queda reflejada en el número de artículos y patentes publicadas en períodos relativamente cortos de tiempo referidos, por ejemplo, a la producción de nanotubos, su purificación y funcionalización y a la fabricación y caracterización de nanocompuestos poliméricos.

Sin embargo, y como factor indicativo del carácter emergente de la tecnología de los nanocompuestos poliméricos, son todavía pocos los productos comerciales basados en la adición de CNT a matrices poliméricas<sup>1</sup>.

### **2.2.1. Preparación de nanocompuestos polímero/CNT**

La adición de pequeñas cantidades de nanotubos de carbono a una matriz polimérica puede suponer una importante mejora de las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas del material. Para adaptar y optimizar las propiedades de nanocompuestos polímero/CNT es necesario conseguir una dispersión homogénea de las nanocargas en la matriz. Con este fin, se han desarrollado distintas rutas para la obtención de estos materiales entre las que cabe destacar la polimerización "in situ", el mezclado en fundido y el mezclado en solución<sup>2,3</sup>. De todas ellas, el mezclado en fundido es la más sencilla y es la técnica utilizada en este trabajo.

### **2.2.2. Propiedades mecánicas**

La baja densidad de los nanotubos de carbono, el elevado factor de forma y las extraordinarias propiedades mecánicas que presentan, reflejadas principalmente en el alto módulo de Young y la elevada resistencia a la tracción, convierten a estas nanopartículas en excelentes refuerzos de materiales poliméricos<sup>1,3</sup>.

Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos dependen notablemente de la dispersión de las nanopartículas en la matriz, además de las características propias de las nanocargas y del polímero empleado. Adicionalmente, existen otros factores que requieren ser ajustados para reforzar de forma efectiva la matriz polimérica, entre los que se incluyen el factor de forma, el alineamiento y las

interacciones interfaciales entre los CNT y el polímero<sup>11</sup>. A continuación, se detallan algunos de estos factores.

La dispersión de los nanotubos en la matriz es probablemente el factor más importante a tener en cuenta en el desarrollo de nanocompuestos polímero/CNT. Una buena dispersión no sólo determina una mayor área interfacial para establecer interacciones con la matriz sino que, además, previene la formación de agregados de CNT, que actúan como concentraciones de tensiones en detrimento de las propiedades mecánicas del nanocompuesto<sup>12</sup>. Obtener dispersiones homogéneas de CNT en matrices poliméricas resulta complicado debido a que la adición de una pequeña cantidad de partículas de CNT de pequeño tamaño en una cantidad comparativamente grande de polímero fundido conduce a la separación de ambas fases en las primeras etapas del mezclado; los nanotubos de carbono interactúan preferentemente consigo mismos antes que con la matriz<sup>13</sup>. El método más frecuente para obtener dispersiones uniformes consiste en la aplicación de ultrasonidos<sup>11</sup>.

Por otro lado, el área superficial específica (SSA, *specific surface area*) de los nanotubos de carbono actúa como interfase eficaz para la transmisión de los esfuerzos desde la matriz polimérica a las nanopartículas. Asimismo, y de forma indeseada, induce notables fuerzas de atracción entre los propios CNT, que conducen a la aglomeración de los mismos. El área superficial de los nanotubos de carbono depende tanto del diámetro como del número de láminas de grafeno que los conforman<sup>14</sup>. Así, el valor máximo de SSA corresponde a nanotubos de carbono de pared simple. Adicionalmente, para una misma longitud, estos tienen un factor de forma mayor que los MWCNT. En referencia a este factor de forma, en general debe tomar valores suficientemente elevados, a fin de maximizar la transferencia de esfuerzos entre la matriz y las nanocargas y así alcanzar la mejora deseada en las propiedades mecánicas<sup>11</sup>. Con el objetivo de minimizar el valor del área superficial, los SWCNT's tienden a formar agregados de nanotubos unidos y alineados, comúnmente llamados nanocuerdas, que constan de diez a cientos de CNT individuales, difíciles de separar y de infiltrarse en la matriz. En el otro extremo, los nanotubos de carbono de pared múltiple, formados por varias láminas de grafeno concéntricas que determinan un mayor diámetro de las nanopartículas, proporcionan valores de SSA menores. De este modo, exhiben una mejor dispersión en la matriz. Además, la transmisión de esfuerzos entre las distintas capas concéntricas que conforman el nanotubo debe tener lugar a través de las fuerzas tipo van der Waals de carácter débil, establecidas entre las mismas. Como conclusión, los MWCNT pueden considerarse nanopartículas menos eficientes en cuanto al refuerzo mecánico que aportan a la matriz<sup>14</sup>.

Otro de los factores a tener en cuenta en el desarrollo de nanocompuestos polímero/CNT es la adhesión interfacial entre los nanotubos de carbono y la matriz polimérica. Se requiere una transferencia eficaz del esfuerzo desde la matriz a los nanotubos a fin de explotar de manera eficiente el potencial de los CNT como refuerzo estructural. Esta unión interfacial puede mejorarse mediante la funcionalización de la superficie de las nanopartículas, comentada con anterioridad; la introducción de grupos funcionales en dicha superficie facilita la formación de enlaces covalentes polímero-CNT que afectan positivamente a la transferencia del esfuerzo a la matriz y a la dispersión de los nanotubos<sup>14</sup>. Este efecto positivo de la funcionalización sobre las propiedades mecánicas ha sido predicho mediante simulaciones<sup>15</sup> y corroborado por trabajos previos<sup>16,17</sup>. Sin embargo, otras investigaciones han concluido que, en algunos casos, la funcionalización de los nanotubos no supone una mejora adicional de las propiedades mecánicas de los nanocompuestos<sup>18</sup>.

En referencia a la influencia de la adición de nanocargas sobre las propiedades mecánicas, en general, el módulo de Young y la resistencia a la tracción de nanocompuestos polímero/CNT tienden al incremento con el aumento del contenido en nanotubos, la dispersión y el alineamiento en la matriz<sup>1</sup>. Por ejemplo, Geng y colaboradores<sup>19</sup> obtuvieron un incremento del 145% en el módulo elástico acompañado del aumento en un 300% de la tensión de yield, con la adición de un 1% de SWCNT modificados a una matriz de polióxido de etileno. Sin embargo, estudios previos han corroborado que la mejora de las propiedades mecánicas del polímero se ve limitada a la adición de cantidades determinadas de CNT. Tras superar un contenido crítico de nanocargas en la matriz polimérica, se observa un descenso en las propiedades discutidas, en muchas ocasiones, tomando valores incluso inferiores a los del polímero en cuestión<sup>20</sup>. Por ejemplo, las investigaciones realizadas por Chen y colaboradores<sup>21</sup> determinaron que la adición de 1% de MWCNT a una matriz de policarbonato únicamente suponía un aumento del 4'5% de la resistencia a la tracción del polímero. Algunos estudios justifican este descenso como consecuencia de la elevada viscosidad del nanocompuesto<sup>21</sup>, que afecta directamente a la fluidez del mismo, lo que supone un obstáculo en la obtención de microestructuras uniformes y, de este modo, limita la mejora de las propiedades mecánicas<sup>21</sup>. La formación de aglomerados de CNT asimismo supone un notable descenso de las propiedades mecánicas<sup>11</sup>.

Además, cabe destacar que el aumento comentado del módulo y la resistencia a la tracción van acompañados normalmente de una reducción de la deformación del material a rotura. Este comportamiento ha sido corroborado en un gran número de

estudios; por ejemplo, Gao y colaboradores observaron un brusco descenso de un 300% con la adición de 1'5% de SWCNT a una matriz de poliamida 6<sup>22</sup>.

### 2.2.3. Propiedades eléctricas

El grupo de nanocompuestos caracterizados por presentar valores de conductividad volumétrica superiores a  $10^{-10}$  S/cm y, por tanto, poseer cierta capacidad de conducir la electricidad ha cobrado gran importancia en las últimas décadas. Se trata de un conjunto de materiales relativamente baratos destinados a su empleo en diversas aplicaciones de ingeniería, tales como la obtención de adhesivos eléctricamente conductores, revestimientos y películas antiestáticos, el apantallamiento de interferencia electromagnética (EMI), etc. En este punto, numerosos estudios han corroborado que la combinación de nanotubos de carbono con matrices poliméricas da lugar a nuevos nanocompuestos que ofrecen propiedades eléctricas óptimas<sup>1-3,11</sup>.

La obtención de nanocompuestos conductores basados en la adición de nanotubos de carbono a matrices poliméricas aislantes es posible siempre y cuando se supere el contenido crítico de CNT, conocido como límite de percolación eléctrica. Un aumento gradual del porcentaje de CNT adicionado conduce a una transición aislante-conductor<sup>2,3,11</sup>. El alcance de este umbral de percolación se presenta como un marcado salto de la conductividad volumétrica del nanocompuesto, de varios órdenes de magnitud, atribuido a la formación de un camino conductor consistente en una red tridimensional continua de nanotubos de carbono en el seno de la matriz polimérica. A concentraciones de nanocargas inferiores a la delimitada por el límite de percolación eléctrica, dicho camino conductor es inexistente y las propiedades eléctricas del material están dominadas por la matriz que lo compone. Una vez superado el límite de percolación eléctrica, se presentan múltiples caminos conductores que determinan, en muchas ocasiones, que la conductividad eléctrica del material alcance un "plateau" de saturación<sup>3,11</sup>.

Además del contenido en nanocargas en el nanocompuesto polímero/CNT, existen otros factores críticos que contribuyen a la consecución del límite de percolación eléctrica entre los que cabe destacar el factor de forma de los CNT<sup>23,24</sup>, la ausencia de aglomerados de nanotubos a escala nanoscópica y la distribución uniforme de las nanopartículas en la matriz, haciendo referencia a la dispersión<sup>25</sup> y el alineamiento<sup>26</sup> de las mismas. Existe un valor crítico para el factor de forma de los

CNT por encima del cual el umbral de percolación es sensible a la dispersión de las nanocargas. Valores inferiores a este valor crítico del factor de forma determinan un incremento del límite de percolación a medida que el factor de forma disminuye<sup>27</sup>. En relación a esto, nanotubos bien dispersados en la matriz presentan generalmente valores superiores del factor de forma que aglomerados de CNT, con lo que el límite de percolación toma valores menores a medida que el grado de dispersión mejora<sup>1</sup>. En cuanto al grado de orientación de los CNT, cabe decir que el excesivo alineamiento de las nanocargas conlleva un menor contacto entre las mismas, lo que se traduce en un incremento del límite de percolación y, por tanto, en una reducción de la conductividad eléctrica en comparación con nanocompuestos en los que el grado de orientación de los nanotubos es menor<sup>1</sup>.

Debido al elevado factor de forma de los nanotubos de carbono y a las excelentes propiedades eléctricas que presentan, este tipo de nanocargas resuelve los problemas presentados con la adición de nanorellenos convencionales, para los que el alcance de la percolación eléctrica suponía la incorporación de cantidades elevadas de nanopartículas (10-50%)<sup>28</sup>. El límite de percolación eléctrica de nanocompuestos polímero/SWCNT puede tomar valores bajos (próximos incluso a 0'005%) así como porcentajes relativamente altos<sup>23</sup>. Concentraciones de percolación inferiores al 0'002% han sido alcanzadas para materiales basados en la adición de MWCNT. Por ejemplo, Sandler y colaboradores obtuvieron nanocompuestos conductores con la adición de tan sólo 0'0025% de CNT a una matriz de una resina epoxi<sup>28</sup>. En general, para la mayor parte de matrices poliméricas, la transición aislante-conductor tiene lugar con la adición de cantidades inferiores a un 5% de CNT. Sin embargo, no existen unos límites determinados para los valores del límite de percolación eléctrica<sup>11</sup>.

Por último, de forma general, cabe destacar que la funcionalización química de los nanotubos de carbono afecta negativamente a la conductividad volumétrica de los nanocompuestos. No obstante, algunos estudios<sup>29</sup> han demostrado que la funcionalización de los CNT puede conllevar, en algunos casos, una mejora de las propiedades eléctricas gracias a la mejora de la dispersión de las nanopartículas.

#### **2.2.4. Cristalización de la matriz polimérica**

En el estudio de nanocompuestos de matriz polimérica, cabe destacar que la morfología cristalina del polímero puede estar influenciada por la adición de partículas de relleno que presentan, en muchas ocasiones, la capacidad de actuar como agentes

nucleantes. La microestructura cristalina en cuestión ejerce una notable influencia sobre las propiedades físicas y mecánicas de polímeros semicristalinos. Por ello, la comprensión del fenómeno de cristalización es de gran importancia en el procesado de estos nanocompuestos<sup>30-32</sup>.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una de las técnicas más populares para el análisis general de la cinética de cristalización no isoterma de nanocompuestos polímero/CNT. La descripción del mecanismo de nucleación y de los parámetros cinéticos que afectan a la velocidad de cristalización normalmente se lleva a cabo en términos de los modelos de Avrami y Ozawa, siendo el primero el más común<sup>33,34</sup>.

Gran cantidad de estudios han corroborado la capacidad nucleante de los nanotubos de carbono<sup>34-36</sup>. Por ejemplo, en base a resultados de DSC, las investigaciones llevadas a cabo por Grady y colaboradores establecieron que la temperatura de cristalización desde el fundido de nanocompuestos polipropileno/CNT incrementaba con el aumento del porcentaje de nanotubos de carbono en la matriz, dando cuenta de la nucleación inducida por estas nanopartículas<sup>35</sup>.

Sin embargo, existen investigaciones en las que la nucleación inducida por la adición de nanotubos a matrices poliméricas es inexistente. Zeng y colaboradores<sup>33</sup> exponen que la incorporación de CNT a una matriz de polióxido de metileno no afecta positivamente a la velocidad de cristalización global del polímero. La justificación radica en el bajo valor de la energía superficial ( $\gamma$ ) de los CNT adicionados y en el bajo nivel de mojado por la matriz, junto con las débiles interacciones polímero-CNT. Por otra parte, la presencia de nanotubos de carbono en el polímero fundido puede obstaculizar el reordenamiento de las cadenas poliméricas durante la cristalización, lo que se traduce en una reducción de la velocidad de cristalización del nanocompuesto<sup>33</sup>.

### **2.3. La policetona y sus nanocompuestos**

Tal y como se ha comentado en la introducción, la policetona es un polímero termoplástico de reciente introducción en el mercado<sup>37</sup>.

Las policetonas alifáticas constituyen una familia de polímeros semicristalinos generalmente preparados por la polimerización alternante de olefinas, principalmente etileno y propileno, con monóxido de carbono en presencia de catalizadores de

paladio<sup>38</sup>. Sus cadenas flexibles junto con la simetría molecular del polímero influyen sustancialmente sobre el grado de cristalinidad del mismo<sup>39</sup> determinante de las propiedades diferenciadas que presenta, tales como su excelente resistencia al desgaste, la gran resistencia química, la baja permeabilidad a los gases, sus buenas propiedades mecánicas y las óptimas propiedades de barrera en un amplio rango de temperaturas<sup>38-40</sup>. Estas propiedades son, en algunos casos, superiores a las de los polímeros de ingeniería utilizados convencionalmente. Por ejemplo, la resistencia al impacto de la policetona es aproximadamente 2'3 veces superior a la del nylon, presentando además una mayor resistencia química debido a la ausencia de grupos reactivos en su estructura<sup>41</sup>. Como ventaja adicional, cabe destacar que se trata de un nuevo "polímero verde" obtenido a partir de monóxido de carbono, compuesto abundante y barato, que constituye uno de los componentes principales de la contaminación del aire<sup>41</sup>.

En cuanto a las aplicaciones, se trata de un polímero muy versátil, útil en la industria textil, la automoción y la industria eléctrica y electrónica<sup>37</sup>.

El carácter novedoso de este polímero justifica el bajo nivel de estudio del mismo hasta la fecha, siendo pocas las investigaciones centradas en obtener nuevos materiales de interés derivados de la policetona. Lee y colaboradores<sup>38</sup> estudiaron la influencia de la adición de distintos tipos de nanoarcillas orgánicamente modificadas a una matriz de policetona sobre las propiedades mecánicas de los nanocompuestos obtenidos, observando una mejora de estas propiedades a medida que el porcentaje de nanopartículas en la matriz se incrementaba. Las investigaciones llevadas a cabo por Abu-Surrah y colaboradores<sup>42</sup> se centraron en el estudio de la permitividad dieléctrica y la conductividad en corriente alterna de nanocompuestos policetona/5% MWCNT, observando la influencia de la temperatura, la frecuencia y el factor de forma de los nanotubos de carbono en dichos parámetros. Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que las propiedades eléctricas del material podían ser controladas mediante el ajuste del factor de forma de los nanotubos.



### 3. PARTE EXPERIMENTAL

En este tercer capítulo se detallan los materiales utilizados durante el estudio, así como los métodos de mezclado y procesado para la obtención del producto final y las técnicas de caracterización y ensayo del mismo.

#### 3.1. Materias primas

##### 3.1.1. Policetona (POK)

Como ya se ha comentado en el capítulo anterior, la policetona es un polímero termoplástico semicristalino cuya obtención se basa en la reacción de monóxido de carbono y etileno, en presencia de uno o más hidrocarburos olefínicos y de catalizadores de paladio adecuados, en las condiciones apropiadas para la producción de un copolímero lineal al azar con grupos cetona en su estructura. El hidrocarburo olefínico empleado habitualmente es el propileno, y la estructura química del copolímero resultante es la siguiente:

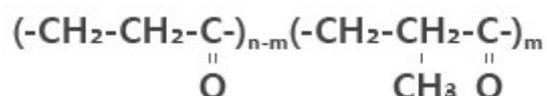


Figura 3.1. Estructura química de la policetona.

El polímero utilizado en este trabajo es la Policetona M630A, suministrada por Hyosung R&DB Labs. En la Tabla 3.1. se muestran los valores de algunas de sus propiedades más relevantes.

Tabla 3.1. Propiedades de la Policetona M630A.

PROPIEDAD	VALOR	UNIDAD	NORMA	
<b>Físicas</b>				
Densidad	1,24	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D792	
Contracción del molde (en la dirección del flujo)	1,8-2,0	%	ASTM D955	
Contenido en agua	23°C, 60% RH	0,5	%	ASTM D750
<b>Térmicas</b>				
Temperatura de fusión	220	°C	ASTM D1525	
MFI	240°C, 2,16 Kg	6	g/10 min	ASTM D1238
Temperatura de deflexión bajo carga			ASTM D648	
	HDT 0,45 MPa (4,6 Kg/cm <sup>2</sup> )	210	°C	
	HDT 1,82 MPa (18,6 Kg/cm <sup>2</sup> )	105	°C	
Inflamabilidad	HB	-	UL94	
<b>Mecánicas</b>				
Resistencia a la tracción	620	Kg/cm <sup>2</sup>	ASTM D638	
Deformación nominal a rotura	>300	%	ASTM D638	
Resistencia a la flexión	620	Kg/cm <sup>2</sup>	ASTM D790	
Módulo de flexión	16000	Kg/cm <sup>2</sup>	ASTM D790	
Resistencia al impacto	Charpy, con entalla	18	Kg cm/cm	ASTM D256
Dureza	Rockwell, escala R	107	-	ASTM D785
<b>Eléctricas</b>				
Resistividad volumétrica	10 <sup>15</sup>	Ωcm	ASTM D257	
Resistencia dieléctrica	17	KV/mm	ASTM D149	

Además, la POK presenta una excelente resistencia química tanto a soluciones ácidas como básicas, gran resistencia a la abrasión, elevada resistencia al impacto y muy buenas propiedades de barrera. La presencia del grupo cetona confiere al material propiedades ignífugas. Por último, cabe destacar que la elevada cristalinidad y la alta velocidad de cristalización del polímero ayudan a acortar su ciclo de moldeo, lo que permite grandes cadencias de producción<sup>38-40</sup>.

Se trata por tanto de un polímero de ingeniería novedoso con una excelente combinación de propiedades que lo hacen útil en múltiples y diversas aplicaciones.

### 3.1.2. Nanotubos de carbono (CNT)

Los nanotubos de carbono son estructuras tubulares huecas caracterizadas por su tamaño nanométrico que se componen por láminas de grafeno enrolladas concéntricamente, donde cada átomo de carbono se une covalentemente a otros tres mediante hibridación tipo  $sp^2$ . Tal y como se ha comentado con anterioridad, se diferencian nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) o de pared múltiple (MWCNT)<sup>1,2</sup>.

En este trabajo, como partícula de relleno se han utilizado nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) sin funcionalizar, suministrados por Cheaptubes, que se presentan en forma de polvo de color negro. En la Tabla 3.2 se muestran las propiedades generales de estas nanopartículas.

Tabla 3.2. Propiedades de los MWCNT.

PROPIEDADES GENERALES	VALOR	UNIDADES
Diámetro interior	5-10	nm
Diámetro exterior	20-30	nm
Longitud	10-30	$\mu\text{m}$
Pureza	>95	%

## 3.2. Técnicas de procesado

### 3.2.1. Acondicionamiento del material

Los materiales poliméricos presentan distintas capacidades de absorción de humedad ambiental. El nivel de absorción depende fundamentalmente del tipo de material y de las condiciones ambientales (temperatura, humedad relativa, etc.). La presencia de humedad en el polímero puede dar lugar a defectos estéticos en los productos durante el procesado e incluso a la degradación hidrolítica del material, en caso de que estemos considerando polímeros de condensación. Por este motivo,

existe la necesidad de procesar el material con un nivel de humedad lo suficientemente bajo. Para ello, el polímero se somete a un tratamiento de secado previo a los procesos de mezclado.

Al tratarse de un material higroscópico, la policetona empleada fue sometida a un proceso de secado con aire seco en un deshumidificador modelo Wittmann-Battenfeld Drymax D30 a 120°C durante 10 horas aproximadamente.

### 3.3. Técnicas de mezclado

#### 3.3.1. Mezclado de sólidos granulares

Antes de proceder al mezclado en fundido de los materiales empleados, la policetona y los nanotubos de carbono necesarios para obtener los nanocompuestos se mezclaron manualmente mediante agitación.

#### 3.3.2. Mezclado continuo en extrusora de doble husillo

Tras un primer mezclado mecánico y manual, se procedió al mezclado en fundido de la policetona y los nanotubos de carbono. Para ello, se utilizó una extrusora-mezcladora bitornillo modelo Collin ZK-25, cuyos tornillos contienen secciones específicas de amasado. Sus características más relevantes se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Parámetros de diseño de la extrusora-mezcladora.

<b>PARÁMETROS DE DISEÑO</b>	
Número de tornillos	2
Posición relativa	Engranados
Sentido de giro	Paralelo
Diámetro	25 mm
Relación L/D	30:1

La extrusora cuenta con una unidad de dosificación formada por la tolva de alimentación y dos tornillos dosificadores. Se ha utilizado una boquilla de sección circular.

Los extruídos obtenidos se enfriaron con ayuda de un baño de agua. Una vez fríos, se grancearon con una granceadora tipo Collin CSG-171/1 a fin de obtener granza con la que alimentar a la inyectora y para el moldeo por compresión.

La temperatura del cilindro establecida fue de 240°C. En cuanto a la velocidad de giro de los tornillos, se fijó en 110 rpm.

### 3.3.3. Moldeo por inyección

A partir de las mezclas POK/CNT obtenidas por extrusión, se moldearon probetas de tracción acordes a la norma ASTM D-638 tipo IV. Para ello, se utilizó una inyectora modelo Battenfeld BA 230E provista del molde adecuado. Está equipada con un tornillo de plastificación alternativo de 18 mm de diámetro, cuya relación L/D es de 17,8. La fuerza máxima de cierre de la inyectora es de 23 toneladas.

Las condiciones de inyección utilizadas para moldear las distintas mezclas de policetona y nanotubos de carbono se presentan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Condiciones de inyección.

CONDICIÓN	VALOR	UNIDAD
Temperatura de inyección	250	°C
Temperatura de la boquilla	245	°C
Temperatura del molde	~ 40	°C
Tiempo de segunda fase	4	s
Presión de segunda fase	30	Unidades de máquina
Tiempo de enfriamiento en el molde	13	s
Velocidad de inyección	12/15	Unidades de máquina

En el caso de la POK con un 5% de MWCNT, y debido a la alta viscosidad del fundido, fueron necesarias condiciones de inyección más severas. Así, se utilizó una temperatura de inyección de 260°C, una temperatura de la boquilla de 255°C y una

velocidad de inyección de 14/15 unidades de máquina para conseguir así un procesado óptimo.

### **3.3.4. Moldeo por compresión**

Se utilizó una prensa hidráulica modelo Collin P200E con el fin de obtener planchas circulares de 7 cm de diámetro y 1 mm de espesor aproximadamente, necesarias para la determinación de la conductividad eléctrica de los nanocompuestos POK/CNT. Para ello, se utilizó asimismo un molde de acero inoxidable.

El proceso de moldeo se llevó a cabo en cinco etapas:

1. Precalentamiento de las placas del molde durante dos minutos sin ejercer presión sobre las mismas.
2. Colocación del material en el molde adecuado, previamente forrado con papel de aluminio a fin de evitar la adhesión del polímero.
3. Plastificación del material. Para ello, se aproximaron los platos de la prensa lo suficiente como para lograr la fusión del polímero. Pasados siete minutos, se cerró la prensa y se aumentó la presión gradualmente durante un minuto hasta 200 bares.
4. Moldeo. Se mantuvo la presión establecida durante dos minutos.
5. Refrigeración bajo presión mediante un sistema de circulación que se mantendrá activo durante siete minutos.

Para obtener las láminas requeridas, se emplearon aproximadamente 9 gramos de material por composición. La temperatura de moldeo establecida fue de 250°C, salvo para la composición con 5% CNT para la que se fijaron 260°C.

## **3.4. Técnicas de caracterización y ensayo**

### **3.4.1. Ensayos de tracción**

El ensayo de tracción constituye el ensayo mecánico tensión-deformación ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) más importante. Sus resultados aparecen en la mayor parte de las tablas de datos, con el fin de ser usados en el diseño con materiales plásticos.

El ensayo se basa en estirar una probeta a una velocidad de alargamiento constante hasta la rotura de la misma, midiendo simultáneamente la fuerza necesaria

y el alargamiento producido. Se trata de ensayos relativamente cortos en los que el efecto del tiempo está poco representado. La curva experimental puede convertirse fácilmente en una curva tensión-deformación nominal  $\sigma_N$ - $\epsilon_N$  a través de las relaciones:

$$\sigma_n = \frac{F}{A_0} \qquad \epsilon_n = \frac{\Delta l}{l_0}$$

donde F es la fuerza aplicada,  $A_0$  la sección inicial de la probeta,  $\Delta l$  el alargamiento provocado en la probeta y  $l_0$  la longitud inicial de la misma.

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo en una máquina universal de ensayos mecánicos Instron 5569. Se ensayaron siete probetas por composición, moldeadas según la norma ASTM D638 tipo IV, a fin de obtener un promedio de datos. Las características de los ensayos realizados se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Parámetros aplicados en el ensayo de tracción

	VALOR	UNIDAD
Distancia inicial entre mordazas	64	mm
Velocidad de desplazamiento del puente	10	mm/min
Célula de carga	5	KN

Para cada probeta, se midieron tanto la anchura como el espesor de la zona central con ayuda de un calibre digital. Ambos datos son necesarios en la determinación de las propiedades mecánicas.

La medida del alargamiento se realizó a través de la separación entre las mordazas.

De la curva fuerza-alargamiento obtenida para cada material, el software trazó la curva  $\sigma$ - $\epsilon$ , a partir de la cual se determinaron los valores del módulo de elasticidad o módulo de Young (E) y de la deformación y la tensión a rotura del material y, en su caso, de la tensión de rendición o yield.

### 3.4.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis térmico mediante DSC es un método rápido y preciso para caracterizar un polímero. Se trata de una técnica experimental basada en un ajuste automático de potencia calorífica con el fin de mantener a la misma temperatura una

muestra problema y otra de referencia, mientras ambas son calentadas o enfriadas a una velocidad constante. Es una técnica útil para determinar las propiedades térmicas más relevantes de los materiales poliméricos. Permite medir tanto efectos térmicos asociados a cambios físicos o químicos de una sustancia cuya temperatura aumenta o disminuye a una velocidad fijada como los efectos producidos en función del tiempo cuando la muestra se mantiene a temperatura constante.

Mediante barridos de calentamiento o enfriamiento, la calorimetría diferencial de barrido nos permite determinar la temperatura de transición vítrea del polímero, la temperatura de fusión del mismo y su temperatura de cristalización, así como las variaciones entálpicas asociadas a cada uno de los procesos. A través de las entalpías asociadas a los procesos de fusión y cristalización, se puede calcular el grado de cristalinidad del polímero.

Se utilizó un calorímetro diferencial de barrido modelo Perkin Elmer DSC-7. Las cantidades de polímero requeridas para el estudio son pequeñas, comprendidas entre 8 y 12 miligramos. Se estudiaron muestras tomadas de la zona central de las probetas de tracción moldeadas anteriormente sin traccionar. Cada muestra se introdujo en una cápsula de aluminio con orificios (ya que el material absorbe humedad) que se selló con ayuda de una prensa. Una vez cerrada la cápsula, se llevó al calorímetro y se colocó en uno de los compartimentos del aparato. En el otro compartimento, se colocó una cápsula vacía y cerrada como referencia.

En cuanto al procedimiento aplicado, para cada muestra se realizaron dos barridos de calentamiento de 35 a 300°C, el primero a fin conocer el estado del material obtenido en el moldeo y, simultáneamente, a fin de eliminar la historia térmica del material, y el segundo para caracterizar el material como tal. Entre ambos, se aplicó un barrido de enfriamiento comprendido entre 300 y 35°C. En todos los casos, la velocidad fijada fue de 20°C/min. Para cada composición se analizaron tres muestras.

Los resultados del estudio quedan reflejados en forma de termogramas. Las temperaturas de fusión se presentan como máximos y la cristalización como un mínimo. El área encerrada bajo cada pico de la curva será la variación de entalpía asociada al proceso en cuestión. La temperatura de transición vítrea aparece como un escalón en el termograma.

En este trabajo, la temperatura de transición vítrea se estudió mediante el análisis mecánico-dinámico.

### **3.4.3. Análisis mecánico-dinámico (DMTA)**

Los ensayos mecánico-dinámicos (DMTA) permiten determinar tanto el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) como el módulo de pérdidas ( $E''$ ) del polímero, referentes a la energía elástica almacenada por el material y la energía disipada respectivamente. El cociente entre ambos se corresponde con el valor de la tangente o factor de pérdidas,  $\tan \delta$ .

El análisis mecánico-dinámico es una técnica más sensible que la calorimetría diferencial de barrido, que permite estudiar la transición vítrea con precisión. El estudio de los parámetros dinámicos comentados en un amplio intervalo de temperaturas, posibilita la determinación tanto de la transición vítrea como de transiciones secundarias del material asociadas al movimiento de grupos de la cadena principal, grupos laterales, finales de cadena, etc.

El análisis mecánico-dinámico de los nanocompuestos se llevó a cabo en un DMA Q800 de TA Instruments. Las muestras analizadas se tomaron de la parte central de las probetas de tracción. En todos los casos, la amplitud de oscilación utilizada fue de 15  $\mu\text{m}$  y la frecuencia de 1 Hz. Se utilizó la geometría "single cantilever" o voladizo simple. Se analizó una probeta por composición, realizando barridos de temperatura inicialmente de -100 a 150°C a una velocidad de calentamiento de 4°C/min. Los barridos se limitaron finalmente al intervalo de -50 a 150°C, ya que la transición secundaria del material era irrelevante en el estudio al permanecer fija en el análisis de cada composición.

### **3.4.4. Medidas de conductividad eléctrica**

Como ya se ha comentado, la adición de pequeñas cantidades de nanotubos de carbono a una matriz polimérica puede suponer una mejora notable de las propiedades eléctricas de la misma, pudiendo conseguir de este modo materiales conductores con numerosas aplicaciones avanzadas y específicas. Para ello, es necesario alcanzar la concentración de percolación eléctrica.

Se estudió la conductividad de las láminas obtenidas por compresión con la ayuda de un picoamperímetro Keithley 6487. La muestra se colocó en una caja portamuestras Keithley 8009. Una vez descargada, se aplicó un voltaje de 10 V de corriente continua y se midió la intensidad de la corriente que atravesaba dicha

muestra al cabo de un tiempo de electrificación de un minuto. La conductividad volumétrica  $\sigma$  se determinó a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Conductividad, } \sigma = \frac{\text{espesor (cm)}}{22'9} \cdot \frac{\text{Intensidad (A)}}{\text{Voltaje (V)}}$$

El número que aparece en el denominador de esta ecuación corresponde a la constante geométrica de la caja portamuestras utilizada.

La medida se repitió tres veces para cada composición.

### **3.4.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido es una técnica ampliamente usada en el estudio de la estructura y morfología de materiales poliméricos debido a la gran profundidad de campo y alta resolución que ofrece. Con ella podemos distinguir diferencias topológicas y composicionales que pueden servir de gran ayuda a la hora de establecer una relación entre la estructura y las propiedades del material.

Su funcionamiento se basa en la emisión de un haz de electrones acelerados a elevadas velocidades que actúan como ondas electromagnéticas de longitud de onda inversamente proporcional a su velocidad. Un conjunto de lentes dirigen el haz de electrones hacia la muestra de la manera más conveniente y un sistema electrónico capta los efectos de dicho haz al incidir sobre la muestra y los visualiza.

Se tomaron probetas de tracción y se fracturaron criogénicamente por la zona central. Antes del estudio de la morfología de la superficie de las probetas fracturadas, estas fueron recubiertas de una fina capa de oro (100 nm de espesor aproximadamente) a fin de crear un medio conductor que elimine el exceso de electrones, evitando así su acumulación en la muestra. Para ello se utilizó una doradora modelo Sputter Coater Microscience Division SC500, con un tiempo de dorado de dos minutos. Además, creamos un hilo conductor de plata que mantuviese en contacto eléctrico la muestra y el soporte.

La morfología de los nanocompuestos fue estudiada con un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-2700. Se aplicó un voltaje de aceleración de 15 KV.

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

En la microscopía electrónica de transmisión la imagen se genera a partir de un haz de electrones que atraviesa la muestra. El haz transmitido se proyecta en pantalla y se transforma en imagen, ofreciendo la posibilidad de obtener hasta un millón de aumentos. Esto permite la observación de detalles de la microestructura interna del material lo que resulta de gran utilidad en el estudio de nanocompuestos, pudiéndose así analizar la dispersión de las nanocargas y establecer la relación estructura-propiedades.

La técnica requiere de muestras de muy pequeño espesor (30-60 nm) para cuya obtención se utilizó un ultramicrotomo Leica EM UC6, dotado de una cuchilla de filo de diamante a ángulos de 45°. Se visualizaron en un microscopio electrónico de transmisión Tecnai G2 20 Twin con un voltaje de aceleración de 200 KV. Únicamente se estudiaron las composiciones con 1% y 5% de contenido en nanotubos de carbono.



## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

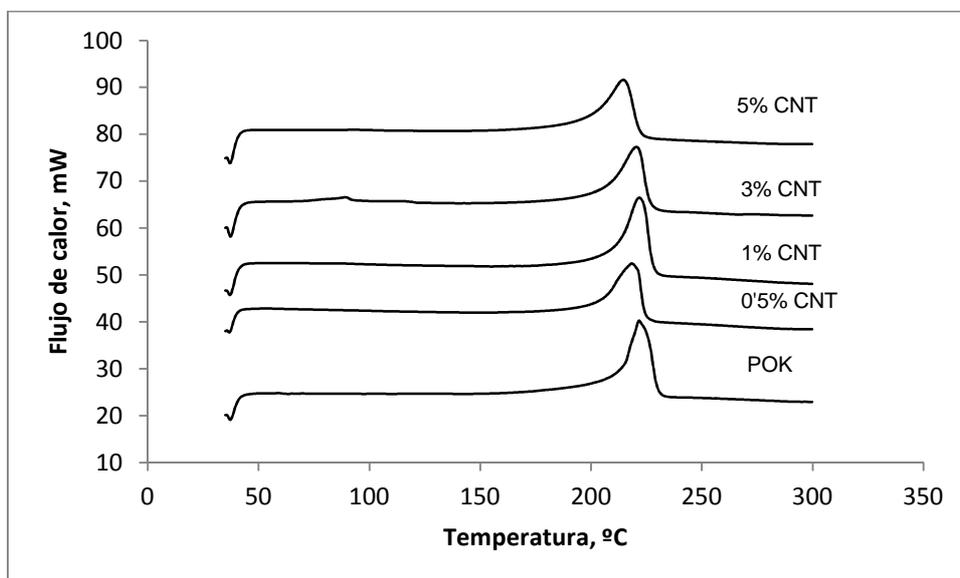
En el presente apartado se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los ensayos o técnicas de caracterización de los nanocompuestos estudiados comentados en el Capítulo 3. Se incluye además una breve discusión o explicación de estos resultados que ayude a comprender el por qué de los mismos.

### 4.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

A continuación se muestran los resultados obtenidos tanto para la temperatura de fusión como para la temperatura de cristalización de los nanocompuestos POK/CNT, así como los valores de entalpía asociados a cada proceso.

#### 4.1.1. Primer barrido de calentamiento

La Gráfica 4.1. muestra los termogramas correspondientes al primer barrido de calentamiento de los nanocompuestos POK/CNT.



Gráfica 4.1. Termogramas correspondientes al primer barrido de calentamiento para cada nanocompuesto POK/CNT. Las curvas han sido desplazadas en el eje vertical para visualizarlas mejor.

Los termogramas resultantes de este primer barrido muestran un sólo pico amplio de fusión que abarca temperaturas comprendidas entre 210-240°C aproximadamente. La temperatura a la que aparece el máximo se toma como la temperatura de fusión del material,  $T_m$ . El área encerrada bajo el pico es la entalpía de fusión asociada al proceso. Resulta interesante expresar los valores de entalpía en unidades de energía por gramos de policetona a fin de observar la influencia de las nanopartículas de relleno en la matriz polimérica. Los valores de  $T_m$ ,  $\Delta H_m$  y  $\Delta H_m/g$  POK correspondientes al primer barrido de calentamiento se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Valores promedio y desviación estándar de  $T_m$  y entalpía de fusión,  $\Delta H_m$ , de los nanocompuestos estudiados, correspondientes al primer barrido de calentamiento.

<b>Primer barrido de calentamiento</b>			
	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m, \text{J/g}$	$\Delta H_m, \text{J/g POK}$
<b>Policetona</b>	223,4 ± 2,1	74,0 ± 13,2	74,0
<b>POK/0,5% CNT</b>	221,9 ± 0,7	70,4 ± 4,9	70,8
<b>POK/1% CNT</b>	222,5 ± 0,8	73,7 ± 4,4	74,4
<b>POK/3% CNT</b>	221,4 ± 0,9	67,8 ± 9,4	70,0
<b>POK/5% CNT</b>	216,2 ± 1,5	63,2 ± 9,0	66,5

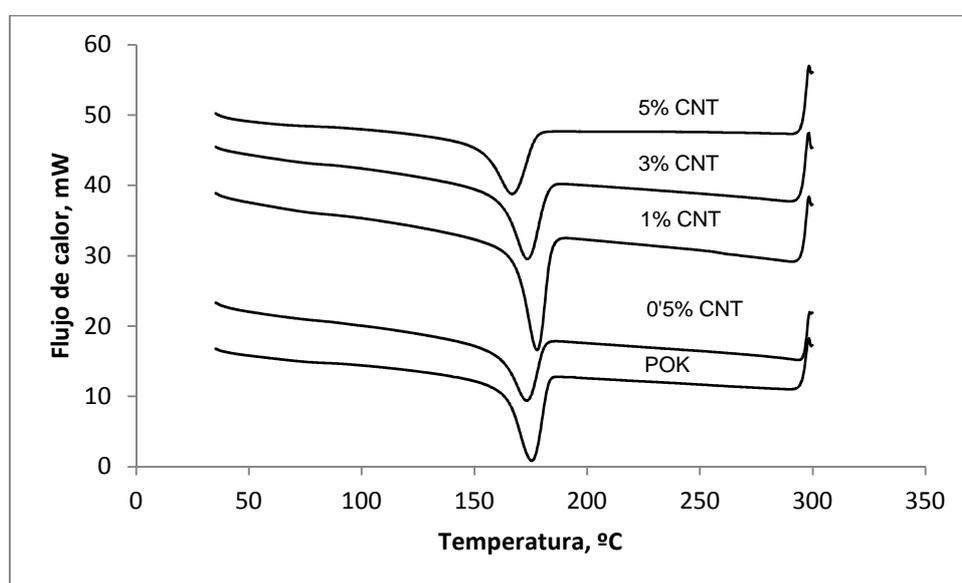
Los resultados correspondientes al primer barrido de calentamiento permiten extraer conclusiones acerca de la perfección y la cantidad de los cristales formados durante el enfriamiento del material en el moldeo por inyección. En general, valores más altos para la temperatura de fusión suponen la existencia de cristales más gruesos y perfectos. El valor de entalpía asociado al proceso depende de la cantidad de material cristalizado, siendo mayor cuanto mayor es el nivel de cristalización.

El análisis de los datos obtenidos refleja una tendencia un tanto errática, aunque ligeramente descendente, tanto de la temperatura de fusión de los nanocompuestos como de la entalpía de fusión, a medida que el porcentaje en nanotubos de carbono aumenta. La diferencia entre los distintos nanocompuestos no es del todo significativa. Además, hay que tener en cuenta que la composición con un 5% de nanotubos fue procesada a temperaturas ligeramente superiores que el resto de composiciones debido a la elevada viscosidad de la misma lo que puede influir notablemente en los cristales formados durante el procesado y, por tanto, en los resultados de DSC. Asimismo, la presencia de aglomerados de CNT en estos nanocompuestos, de la que se hablará más adelante, puede dificultar el crecimiento

de cristales de polímero durante el enfriamiento en el molde, lo que determina la formación de cristales de menor tamaño que conducen a menores valores de  $T_m$ .

A la vista de los resultados obtenidos, no es posible extraer una conclusión clara acerca de la influencia de los nanotubos de carbono en la matriz polimérica durante el procesamiento de las mezclas. Sin embargo, cabe decir que las diferencias que se presentan de una composición a otra deben ir acompañadas de cambios en las propiedades mecánicas del material, lo que se discutirá posteriormente.

#### 4.1.2. Barrido de enfriamiento



Gráfica 4.2. Termogramas correspondientes al barrido de enfriamiento para cada nanocompuesto POK/CNT. Las curvas han sido desplazadas en el eje vertical para visualizarlas mejor.

Como se muestra en la Gráfica 4.2, los termogramas correspondientes al barrido de enfriamiento muestran un sólo pico de cristalización comprendido entre 150 y 180°C aproximadamente. Los valores de  $T_m$ ,  $\Delta H_m$  y  $\Delta H_m/g$  POK determinados a partir de estos termogramas se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Valores promedio y desviación estándar de  $T_c$  y entalpía de cristalización,  $\Delta H_c$ , de los nanocompuestos estudiados.

<b>Barrido de enfriamiento</b>			
	<b><math>T_c</math>, °C</b>	<b><math>\Delta H_c</math>, J/g</b>	<b><math>\Delta H_c</math>, J/g POK</b>
<b>Policetona</b>	175,6 ± 0,6	-62,7 ± 2,1	-62,7
<b>POK/0,5% CNT</b>	176,9 ± 0,9	-62,5 ± 2,4	-62,8
<b>POK/1% CNT</b>	177,1 ± 0,8	-61,8 ± 2,1	-62,3
<b>POK/3% CNT</b>	173,5 ± 0,8	-55,1 ± 6,0	-56,8
<b>POK/5% CNT</b>	166,7 ± 0,8	-41,7 ± 4,5	-43,8

Estudios previos<sup>33,35,36</sup> han constatado la capacidad nucleante de los nanotubos de carbono, acelerando notablemente el proceso de cristalización de materiales poliméricos semicristalinos y favoreciendo la cristalización de un mayor porcentaje de material polimérico y la formación de cristales de mayor perfección. Esta capacidad nucleante de los CNT debería reflejarse en los termogramas de DSC como un aumento de la temperatura de cristalización del material desde el fundido y un incremento de la entalpía de cristalización, indicativo de la mayor cristalinidad del polímero.

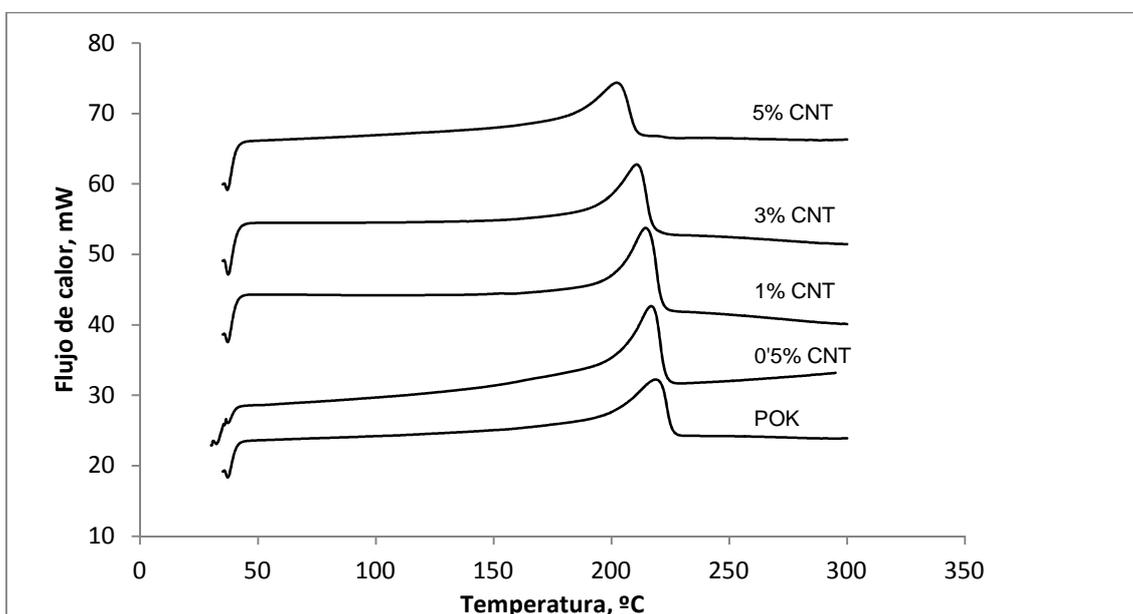
El análisis de las temperaturas de cristalización refleja un ligero incremento con bajos contenidos de CNT, así como una clara disminución a concentraciones altas (superiores al 3%) de nanopartículas de relleno. Esta disminución también es visible en la entalpía de cristalización. El incremento observado podría asociarse al pequeño efecto nucleante de los CNT, mientras que el comportamiento observado con la adición de 3% y 5% de nanocargas se opone claramente a la teórica nucleación inducida por los CNT planteada con anterioridad.

La discusión de los resultados del barrido de enfriamiento se lleva a cabo posteriormente.

#### **4.1.3. Segundo barrido de calentamiento**

El segundo barrido de calentamiento es útil para la caracterización de los nanocompuestos tras haber destruido su historia térmica. Los valores de la

temperatura y la entalpía de fusión, al igual que en el primer barrido de calentamiento, nos darán información respectivamente acerca de la perfección y de la cantidad de cristales formados durante el barrido de enfriamiento.



Gráfica 4.3. Termogramas correspondientes al segundo barrido de calentamiento para cada nanocompuesto POK/CNT. Las curvas han sido desplazadas en el eje vertical para visualizarlas mejor.

Los termogramas correspondientes al segundo barrido de calentamiento de cada nanocompuesto POK/CNT que se muestran en la Gráfica 4.3 presentan un sólo pico de fusión comprendido aproximadamente entre 200 y 230°C. No aparecen exotermias de cristalización durante el calentamiento de las muestras, lo que indica que la totalidad de las mismas ha cristalizado durante el barrido de enfriamiento. Los valores de  $T_m$  y  $\Delta H_m$  asociados a este proceso se muestran en la Tabla 4.3.

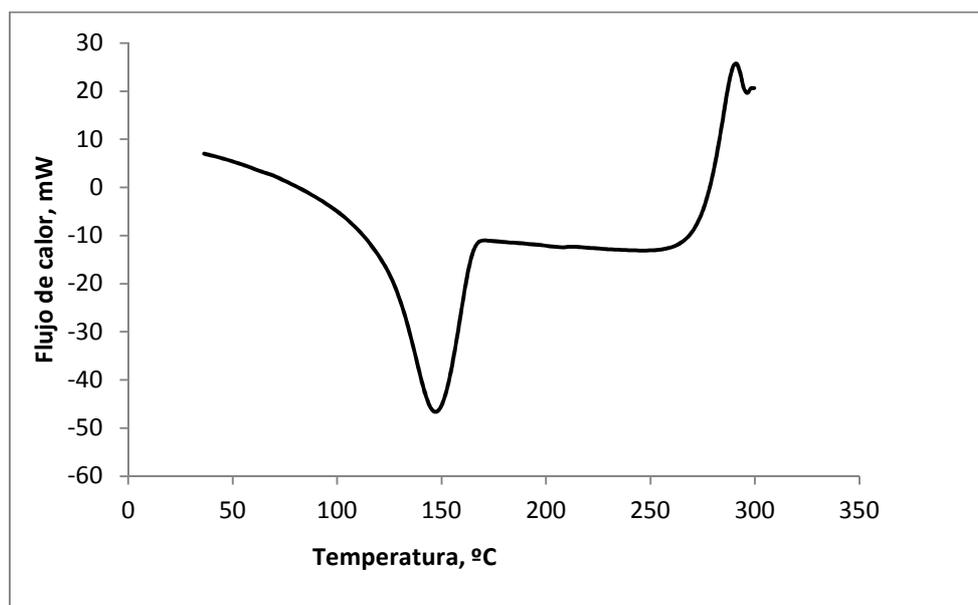
Tabla 4.3. Valores promedio y desviación estándar de  $T_m$  y entalpía de fusión,  $\Delta H_m$ , de los nanocompuestos estudiados, correspondientes al segundo barrido de calentamiento.

<b>Segundo barrido de calentamiento</b>			
	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m, \text{J/g}$	$\Delta H_m, \text{J/g POK}$
<b>Policetona</b>	$218,4 \pm 1,2$	$69,9 \pm 5,6$	69,9
<b>POK/0,5% CNT</b>	$216,4 \pm 0,5$	$63,9 \pm 2,4$	64,2
<b>POK/1% CNT</b>	$215,7 \pm 0,9$	$68,5 \pm 4,5$	69,2
<b>POK/3% CNT</b>	$212,7 \pm 2,4$	$59,3 \pm 12,1$	61,2
<b>POK/5% CNT</b>	$203,6 \pm 1,9$	$49,3 \pm 9,0$	52,0

Los resultados obtenidos reflejan la reducción tanto de la temperatura como de la entalpía de fusión a medida que la proporción de nanotubos aumenta, indicativa de la existencia de una cantidad menor de material cristalizado además de la menor perfección de los cristales formados. La diferencia es muy notable para el nanocompuesto con mayor contenido en CNT.

#### 4.1.4. Discusión general

A la vista de los termogramas presentados en este apartado, los resultados de DSC muestran una contraposición a la capacidad nucleante de los nanotubos de carbono observada previamente en otros estudios. Estos resultados podrían ser atribuidos al hecho de que la presencia de las nanocargas en la matriz de policetona dificulta el movimiento de las cadenas poliméricas hacia los puntos de nucleación<sup>33</sup>, lo que impide el crecimiento de los cristales. Además, una vez formados estos cristales, su tamaño y perfección se ve influenciada negativamente a medida que la proporción de nanotubos es mayor. Este comportamiento podría deberse a la mala dispersión y a la formación de aglomerados de CNT, que será discutida en apartados posteriores, o a la dificultad de cristalización del propio polímero. Para corroborar esta última hipótesis se analizó mediante DSC el comportamiento de la policetona pura al ser enfriada rápidamente desde el fundido.



Gráfica 4.4. Barrido de enfriamiento de la policetona pura al ser enfriada a 100°C/min.

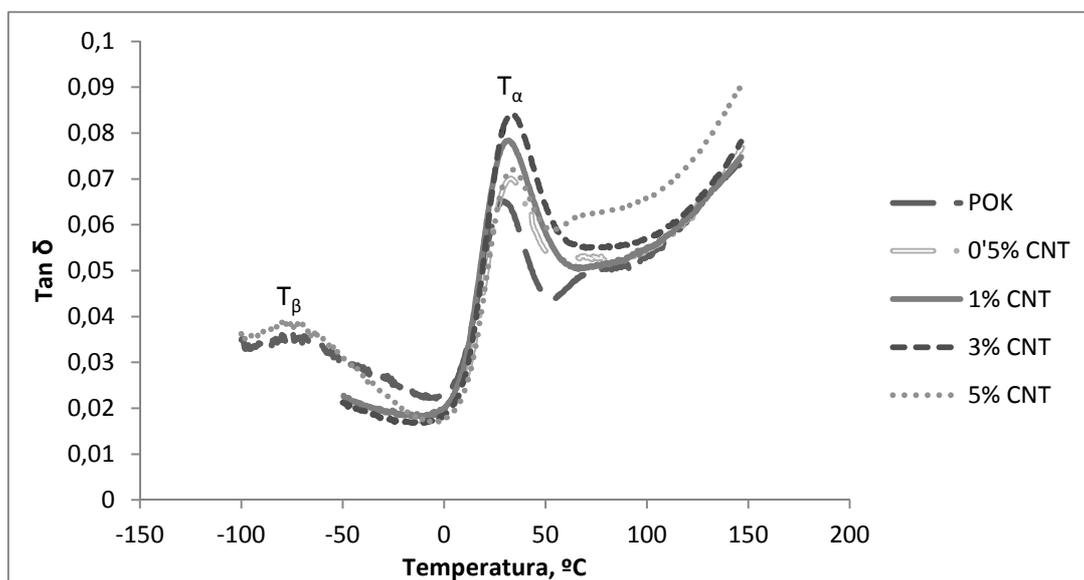
La cristalización tiene lugar a una temperatura próxima a los 150°C, valor notablemente inferior al obtenido en los ensayos previos con enfriamiento a 20°C/min. A partir de este dato, se deduce que la cristalización del polímero presenta una dependencia cinética, influenciada por tanto por la velocidad de enfriamiento.

Estudios previos<sup>33</sup> justifican comportamientos similares al observado en este trabajo en base a la baja energía superficial de los nanotubos de carbono y a las débiles interacciones polímero-CNT.

## 4.2. Análisis mecánico - dinámico (DMTA)

Como se comentó anteriormente, la transición vítrea de los nanocompuestos no pudo ser observada por DSC. Por ello, se registraron los espectros mecánico-dinámicos de cada composición, que se discuten a continuación.

En general, se ha observado que la adición de nanotubos de carbono a matrices poliméricas supone un incremento de la temperatura de transición vítrea de los nanocompuestos resultantes debido al efecto que ejercen estas nanopartículas sobre el movimiento de las cadenas poliméricas<sup>2</sup>.



Gráfica 4.5. Representación de la  $\tan \delta$  frente a la temperatura para cada nanocompuesto POK/CNT.

Tal y como se muestra en la Gráfica 4.5, la representación de la tangente de pérdidas frente a la temperatura presenta dos máximos bien diferenciados.

El primer pico (de intensidad menor) aparece a temperaturas próximas a  $-75^{\circ}\text{C}$  y se relaciona con una transición secundaria ( $T_{\beta}$ ) del material. Probablemente, esta transición es debida al movimiento de grupos de la cadena principal, grupos laterales, finales de cadena, etc. Tal y como se comentó en el Capítulo 3, se analizaron las mezclas con 0'5% CNT y 5% CNT a fin de comprobar si la posición del máximo correspondiente a esta transición secundaria se veía influenciada por la adición de nanopartículas de relleno. Se observa que la temperatura a la que se da la transición secundaria permanece prácticamente invariable por lo que se puede concluir que la cantidad de nanotubos de carbono adicionada a la matriz polimérica no tiene influencia sobre la misma. Este resultado no es extraño ya que las transiciones secundarias se deben a movimientos locales de pequeños grupos de átomos, que no se ven influenciados por la presencia de CNT.

En referencia al segundo pico observado en la representación ( $T_{\alpha}$ ), se presenta a temperaturas próximas a  $30^{\circ}\text{C}$  en todas las muestras analizadas y la intensidad del mismo es muy superior a la del primer pico. Su aparición se asocia a la transición vítrea del polímero. La temperatura a la que aparece el máximo se toma como la temperatura de transición vítrea del nanocompuesto estudiado. Los valores de la  $T_g$  para las diferentes composiciones se muestran en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Valores de  $T_g$  de los diferentes nanocompuestos POK/CNT.

	<b>POK</b>	<b>POK/0,5% CNT</b>	<b>POK/1% CNT</b>	<b>POK/3% CNT</b>	<b>POK/5% CNT</b>
<b><math>T_g</math>, <math>^{\circ}\text{C}</math></b>	29,34	32,88	31,45	33,30	33,35

La diferencia existente entre las distintas composiciones es escasamente significativa, aunque parece apreciarse una ligera tendencia al incremento de la temperatura de transición vítrea, que podría deberse a la existencia de algún tipo de interacción entre la matriz polimérica y las nanopartículas de relleno adicionadas. A pesar de que en este caso el aumento observado es ligero, el incremento del porcentaje de CNT debería ir acompañado del desplazamiento de los valores de  $T_g$  a posiciones cada vez mayores debido a la mayor dificultad de movimiento de las cadenas poliméricas inducida por las interacciones polímero-CNT establecidas. Cabe destacar por tanto la baja intensidad de estas interacciones, lo que estaría también relacionado con la escasa capacidad nucleante observada anteriormente.

### 4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica relativamente limitada para la caracterización de nanocompuestos poliméricos basados en la adición de CNT. De todos modos, permite visualizar las nanopartículas de relleno dispersas en una matriz polimérica, que se presentan como pequeños puntos blancos sobre un fondo oscuro correspondiente a la matriz. A continuación, se muestran las micrografías tomadas a diferentes aumentos para cada nanocompuesto POK/CNT.

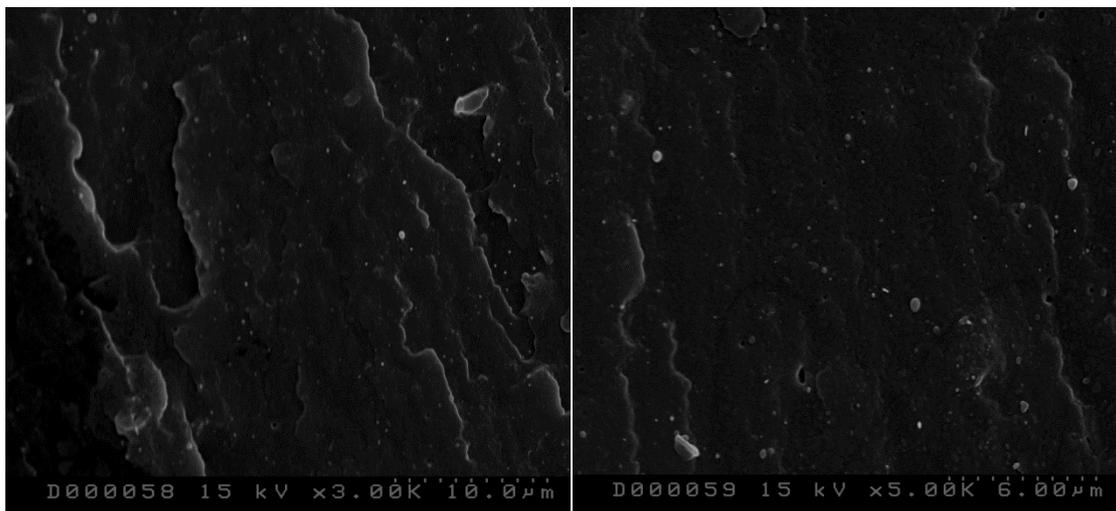


Figura 4.1. Micrografías de SEM del nanocompuesto POK/0.5% CNT.

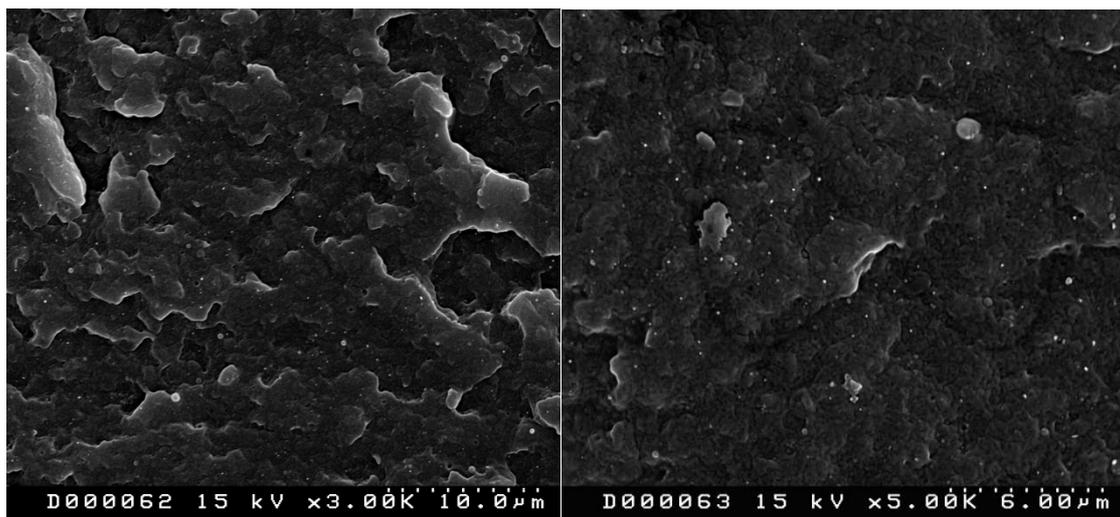


Figura 4.2. Micrografías de SEM del nanocompuesto POK/1% CNT.

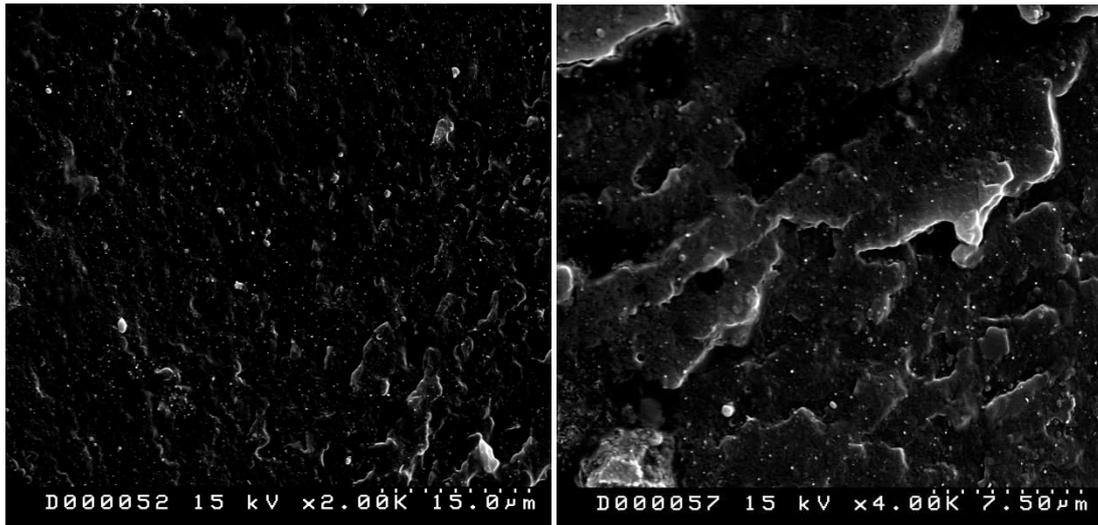


Figura 4.3. Micrografías de SEM del nanocompuesto POK/3% CNT.

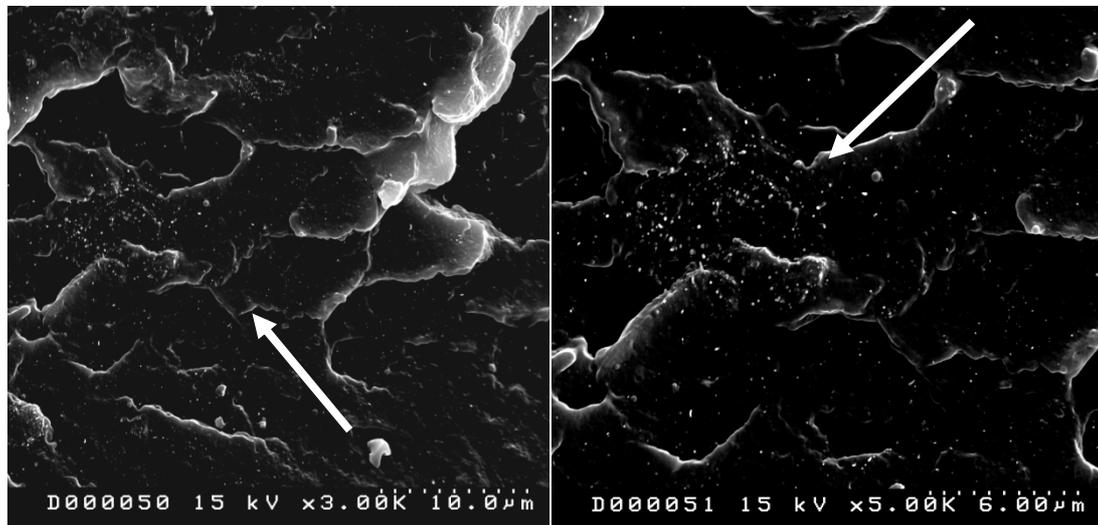


Figura 4.4. Aglomerados de CNT observados en el nanocompuesto POK/3% CNT.

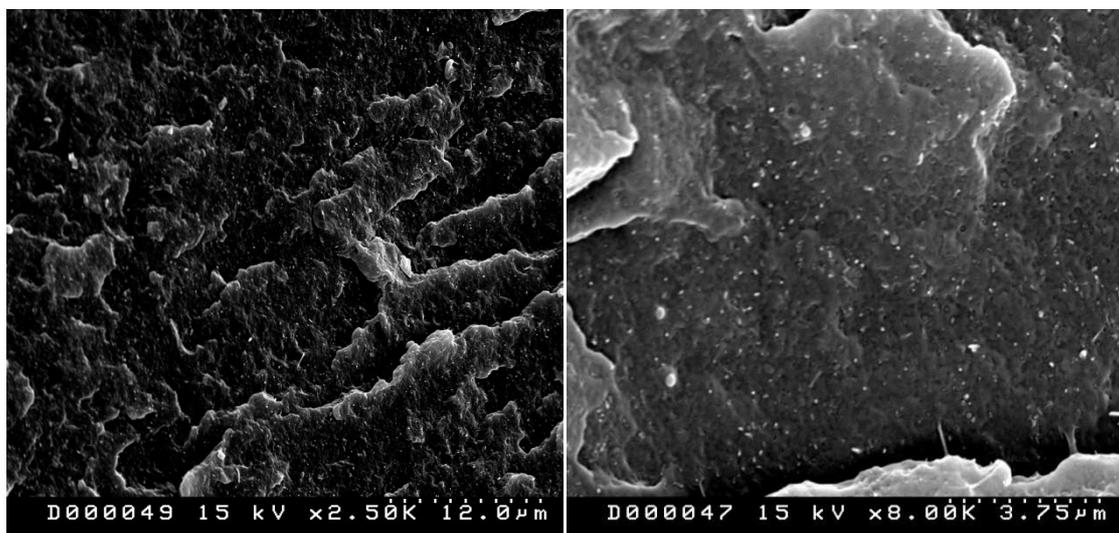


Figura 4.5. Micrografías de SEM del nanocompuesto POK/5% CNT.

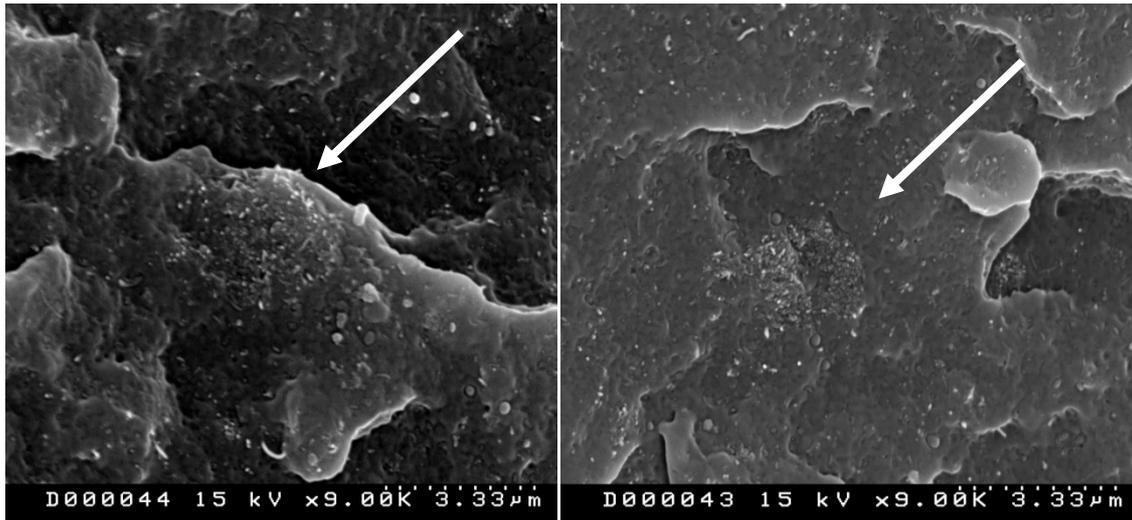


Figura 4.6. Aglomerados de CNT observados en el nanocompuesto POK/5% CNT.

Las micrografías no permiten clarificar la mala o buena dispersión de los nanotubos de carbono aunque posibilitan la observación de nanotubos individuales además de la presencia de aglomerados (señalados con flechas), lo que parece apuntar a la existencia de una estructura mixta.

Poco se puede decir de las micrografías de SEM de los nanocompuestos con bajo contenido en CNT (0'5% y 1%) ; se aprecian nanotubos de carbono en la matriz y, como es lógico, cuanto mayor es el porcentaje de los mismos, mayor es la cantidad observada.

Sin embargo, las figuras 4.4 y 4.6, correspondientes a las mezclas con 3% y 5% de CNT, muestran, además de nanotubos de carbono individuales, la presencia de aglomerados en la matriz de policetona. La existencia de los mismos, tal y como se ha observado en diversos estudios<sup>1,2</sup>, debería afectar negativamente a las propiedades mecánicas y eléctricas de los nanocompuestos, que serán discutidas posteriormente.

En todo caso, el estudio más detallado de la morfología de los nanocompuestos se llevará a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).

#### 4.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Tal y como se ha comentado con anterioridad, la caracterización más detallada de la morfología de los nanocompuestos POK/CNT se llevó a cabo mediante

microscopía electrónica de transmisión. A continuación se muestran algunas de las micrografías de TEM más representativas de las composiciones con 1% y 5% CNT.

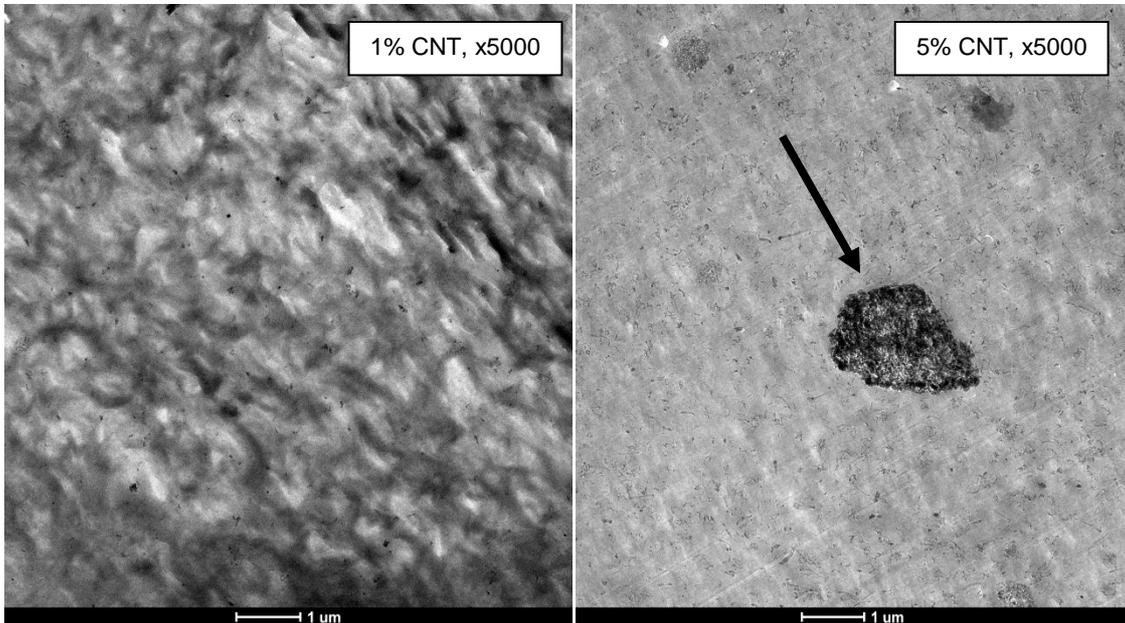


Figura 4.7. Micrografías de TEM a 5000 aumentos de los nanocompuestos POK/1% CNT y POK/5% CNT.

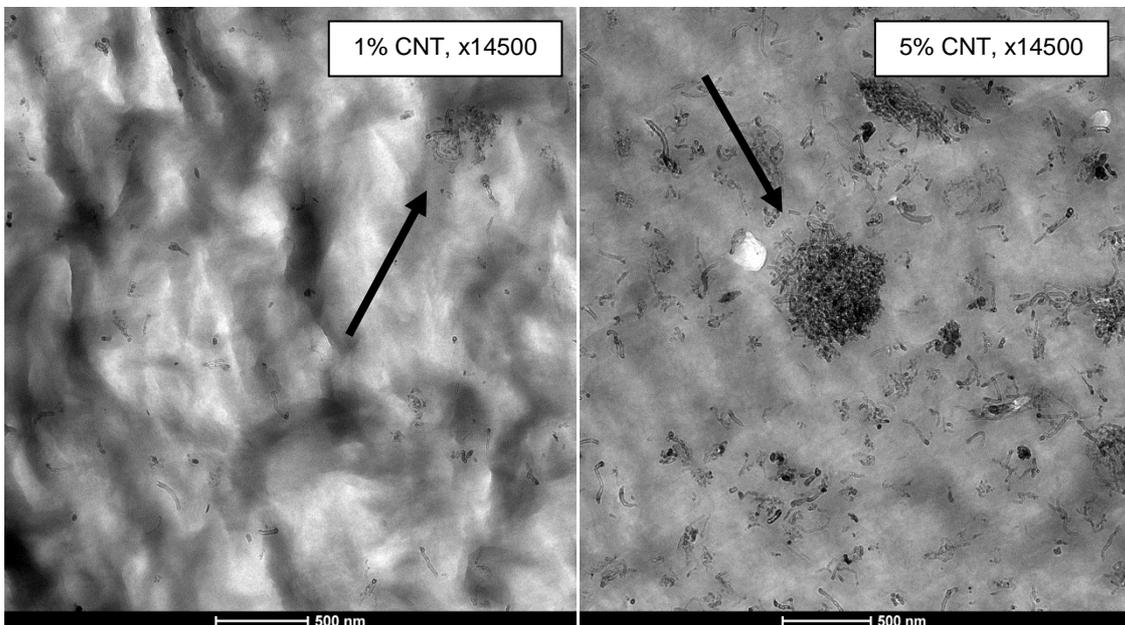


Figura 4.8. Micrografías de TEM a 14500 aumentos de los nanocompuestos POK/1% CNT y POK/5% CNT.

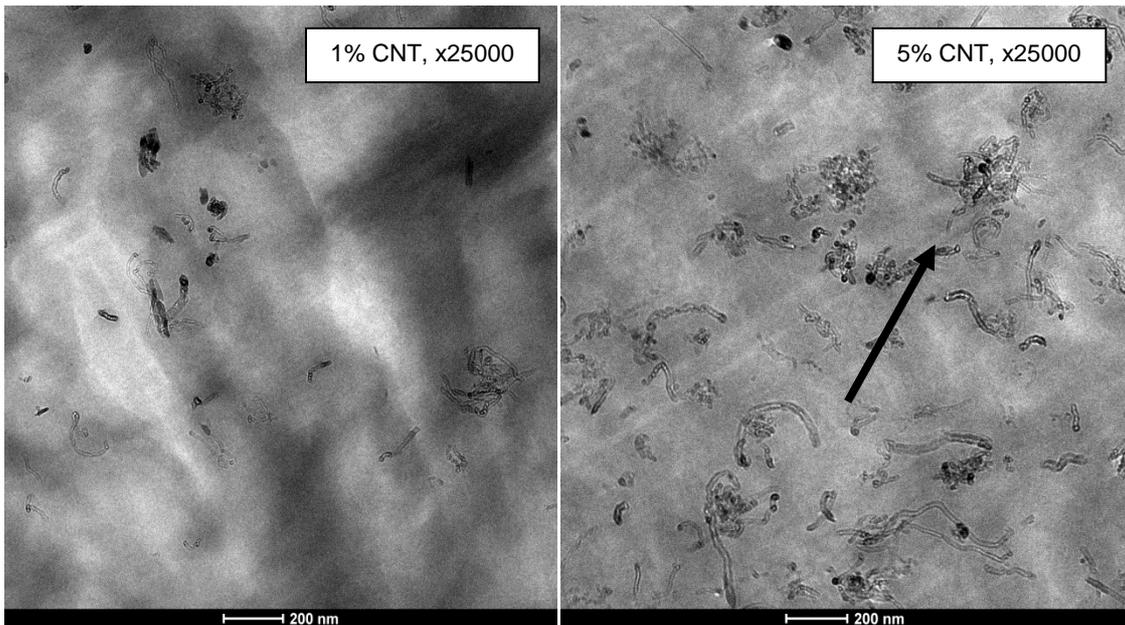


Figura 4.9. Micrografías de TEM a 25000 aumentos de los nanocompuestos POK/1% CNT y POK/5% CNT.

Las micrografías de TEM presentadas evidencian la pobre dispersión de los nanotubos de carbono en la matriz de policetona tanto a contenidos bajos de CNT como a porcentajes relativamente altos. En ambos casos, se observan nanotubos individuales dispersos en el polímero, además de aglomerados de CNT (señalados con flechas), cuyo tamaño se incrementa a porcentajes elevados de nanocargas (5% CNT).

La caracterización morfológica de los nanocompuestos POK/CNT permite proponer una relación estructura-propiedades a partir de la cual se puede predecir la influencia de la adición de las nanocargas en la matriz.

La aglomeración de CNT observada podría justificar los resultados de DSC presentados con anterioridad, en los se demostraba la pequeña capacidad nucleante de los nanotubos tanto a bajos como a altos porcentajes de los mismos.

En cuanto a las propiedades mecánicas, se puede adelantar que la mala dispersión de los CNT y la formación de aglomerados deberían traducirse en un comportamiento deficiente de las mismas.

Por último, como ya se ha dicho previamente, las propiedades eléctricas de los nanocompuestos están notablemente influenciadas por la dispersión de las nanocargas en cuanto a que el alcance del límite de percolación eléctrica supone la formación de una red de CNT en conexión en la matriz polimérica. El bajo grado

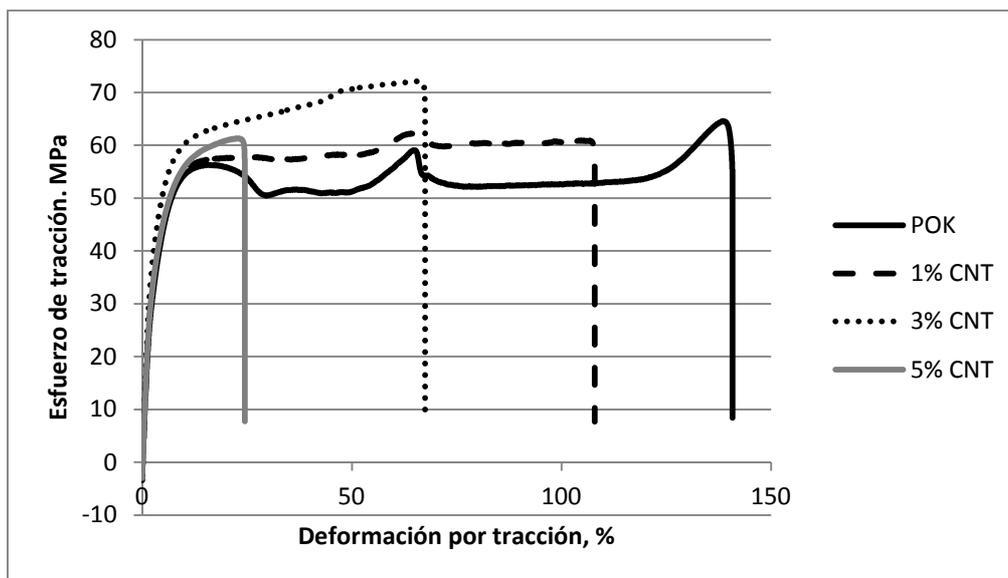
dispersión de los nanotubos observado en las micrografías de TEM debería conducir a un valor elevado de concentración de percolación eléctrica.

En todo caso, las propiedades eléctricas y mecánicas de los nanocompuestos POK/CNT se discutirán en los apartados posteriores en base a los resultados obtenidos mediante las medidas de conductividad eléctrica y los ensayos de tracción efectuados.

Cabe decir que la dispersión de los CNT en la matriz podría mejorarse mediante la utilización de concentrados de nanotubos o masterbatches<sup>43</sup>, reduciendo así las dificultades presentadas en la dispersión de las nanocargas, o mediante la aplicación de técnicas como la optimización física del mezclado, la polimerización "in situ" o la funcionalización química<sup>44</sup>, a fin de evitar la formación de aglomerados. Ninguna de estas técnicas ha sido llevada a cabo debido a la limitación del tiempo disponible para la realización de este trabajo.

#### 4.5. Propiedades mecánicas

El efecto de la adición de CNT a la matriz de policetona en las propiedades mecánicas se analizó mediante ensayos de tracción. En este apartado, se comentarán las curvas  $\sigma_N$ - $\epsilon_N$  obtenidas y se analizarán y discutirán los valores del módulo elástico o módulo de Young, el esfuerzo de fluencia, y la tensión y la deformación a rotura.



Gráfica 4.6. Curvas  $\sigma_N$ - $\epsilon_N$  de los nanocompuestos POK/CNT estudiados.

A la vista de los resultados presentados en la Gráfica 4.6, las curvas  $\sigma_N-\epsilon_N$  de los distintos nanocompuestos POK/CNT muestran notables diferencias en comparación con la curva del polímero puro, que se acentúan a medida que el porcentaje de nanotubos de carbono es mayor. En general, se observa cómo el aumento progresivo de la cantidad de CNT adicionada conlleva valores de tensión más elevados (exceptuando el nanocompuesto con un 5% de CNT) y la rotura de la probeta a deformaciones cada vez más bajas. Además, la presencia de nanotubos de carbono influye sustancialmente en la forma de las curvas obtenidas tras el ensayo. A continuación se detalla y justifica la forma de la curva de la policetona pura y del nanocompuesto POK/3% CNT como composiciones representativas.

En referencia a la forma de la curva  $\sigma-\epsilon$  propia de la policetona y, comenzando desde deformación cero, inicialmente la probeta sufre una deformación uniforme, lo que se traduce en un incremento continuo del esfuerzo siendo la pendiente de la curva  $\sigma-\epsilon$  constante. Esta es la zona elástica. Seguidamente, la curva alcanza un máximo (fluencia o yield) y la probeta comienza a estrecharse en una sección concreta, conocida como estricción o necking. Posteriormente, la tensión nominal va disminuyendo a medida que la sección de la probeta se va haciendo cada vez más estrecha. La deformación no es homogénea a lo largo de toda la probeta sino que se localiza en la zona de la estricción. A medida que la estricción aumenta, las cadenas poliméricas se van orientando por lo que son capaces de soportar una mayor tensión. Llega un momento en que el efecto del aumento de la resistencia de la policetona en la zona como consecuencia de la orientación, es mayor que el aumento de la tensión en la estricción como consecuencia de la reducción de sección. En ese momento la deformación se estabiliza en el punto de estrechamiento y la tensión nominal deja de disminuir. A partir de aquí, el esfuerzo se mantiene más o menos constante y la estricción se va extendiendo a lo largo de la probeta, fenómeno conocido como "estirado en frío" ("cold drawing"). Durante el proceso de estirado en frío, las cadenas de polímero siguen orientándose paralelas a la dirección del esfuerzo. Esta orientación da lugar a un aumento de la cristalinidad del material en la zona deformada y, en algunos polímeros semicristalinos, como algunos nylons. Esto se traduce en un aumento de la tensión de rendición. Por eso, en estos casos se observan otros máximos mientras la probeta se deforma. Finalmente, cuando la zona de estirado en frío llega a los hombros de la probeta, el área a través de la cual se propaga la estricción es cada vez mayor. Por lo tanto, son necesarias fuerzas mayores para deformar la probeta, por lo que la tensión nominal aumenta hasta llegar al punto de rotura.

En el caso del nanocompuesto POK/3% CNT la curva muestra asimismo un tramo inicial en el que la deformación de la probeta es uniforme a lo largo de la misma. A diferencia de la curva  $\sigma$ - $\epsilon$  comentada anteriormente, la representación no muestra ningún máximo. Por tanto, la probeta continúa deformándose uniformemente, sin aparecer ningún tipo de estricción en la misma que dé lugar a la aparición de picos. El esfuerzo aplicado aumenta ligeramente hasta llegar al punto de rotura.

Comportamientos análogos han sido observados en otros estudios<sup>43</sup> en los que el grado de formación de estricciones disminuía con el aumento del contenido de CNT debido a que, mayores porcentajes de nanopartículas, suponen la formación de una red interconectada de CNT que dificulta y/o anula la deformación de la matriz para la formación de la estricción.

A partir de las curvas  $\sigma$ - $\epsilon$ , se determinaron los valores del módulo elástico, el esfuerzo de fluencia y la tensión y deformación a rotura para cada composición. Los resultados se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Valores promedio y desviación estándar del módulo elástico, el esfuerzo de fluencia y la tensión y deformación a rotura de los nanocompuestos POK/CNT.

<b>Composición</b>	<b>Módulo elástico, MPa</b>	<b>Tensión de fluencia, MPa</b>	<b>Deformación a rotura, %</b>	<b>Tensión a rotura, MPa</b>
Policetona	1785 ± 58	55,4 ± 0,5	138,6 ± 3,3	60,9 ± 3,2
POK/1% CNT	2082 ± 62	-	105,8 ± 6,8	64,8 ± 2,6
POK/3% CNT	2425 ± 46	-	73,8 ± 6,0	73,4 ± 1,3
POK/5 % CNT	2146 ± 48	-	32,8 ± 4,7	62,2 ± 1,0

En primer lugar, cabe destacar el aumento progresivo del valor del módulo de Young a medida que la cantidad de nanotubos de carbono en la mezcla aumenta hasta cierto valor (3%). En comparación con el valor correspondiente a la policetona pura, el módulo elástico presenta un incremento superior al 35% en POK/3% CNT. Sin embargo, y tal y como se observa también en la Tabla 4.5, la mejora del módulo elástico se ve limitada a la adición de concentraciones bajas de nanopartículas de relleno, inferiores al 5%. Esta mejora de la rigidez de los nanocompuestos deriva del alto módulo de los CNT incorporados y de su alto factor de forma, lo que provoca un efecto reforzante en la matriz polimérica. En contraposición, la adición de un 5% de nanotubos de carbono conlleva la disminución del valor del módulo elástico en comparación con el resultado obtenido para la composición con un 3% de CNT.

Comportamientos similares se han observado en otros estudios<sup>1,3,4</sup>, que justifican este descenso del módulo de Young como consecuencia de la alta viscosidad del nanocompuesto y la formación de aglomerados de CNT. Se puede concluir por tanto que el descenso observado en el módulo de Young deriva del aumento de la concentración de aglomerados de CNT, cuya capacidad de refuerzo es mucho menor que la de los nanotubos de carbono individuales.

Como se puede observar, el incremento del porcentaje de nanotubos en la matriz polimérica conlleva una importante disminución de la deformación del material a rotura. Este descenso es debido con toda probabilidad a la presencia de los nanotubos de carbono que, como ya hemos comentado anteriormente, no establecen fuertes interacciones con la matriz de policetona. Por lo tanto, su adhesión a la matriz es pequeña, impidiendo así una transferencia de esfuerzos eficaz entre el polímero y la carga inorgánica<sup>46</sup>. Estas concentraciones de tensiones se acentúan con la presencia de aglomerados de CNT en la matriz que conducen a una rotura prematura del material. La caracterización morfológica de los nanocompuestos mediante SEM y TEM discutida con anterioridad determina la presencia de aglomerados en las composiciones de 3% y 5%, fundamentalmente en esta última. lo que justifica el brusco descenso de la ductilidad de los nanocompuestos. Aunque éste no es un comportamiento general, es relativamente habitual en nanocomposites comerciales reforzados con diferentes tipos de nanocargas<sup>1</sup>. En cualquier caso, el descenso observado no es del todo negativo; el nanocompuesto con un 3% de nanotubos de carbono presenta un valor de deformación a rotura que se aproxima al 74%, con lo que podemos decir que mantiene una apreciable ductilidad.

La tensión en el punto de rotura se ve influenciada asimismo por la presencia de nanocargas. Se observa como el valor del esfuerzo en este punto aumenta con el contenido en CNT, alcanzando el máximo valor en el nanocompuesto POK/3% CNT. En comparación con el valor obtenido para la policetona pura, la adición de un 3% de nanotubos de carbono supone un incremento del 20% en la tensión a rotura. Sin embargo, esta tendencia creciente se rompe con la adición de mayores porcentajes de CNT, tal y como se observa en la composición con un 5% CNT, en la cual la presencia de las nanocargas apenas supone un aumento del 2% del esfuerzo a rotura en comparación con el polímero puro. La justificación del comportamiento observado puede relacionarse con las características generales de tensión-deformación de los nanocompuestos y, por tanto, con el punto de la curva  $\sigma$ - $\epsilon$  en el que se produce la fractura.

En resumen, aunque los resultados de las propiedades mecánicas de los nanocompuestos no son especialmente favorables en cuanto a que se contempla que la adición de contenidos excesivos de nanotubos de carbono a la matriz conduce a descensos en las propiedades, cabe destacar que el nanocompuesto POK/3% CNT es un material que presenta un módulo superior al de la matriz polimérica en un 35%, tensión de rotura superior en un 20% y un apreciable nivel de ductilidad. Todo ello constituye un favorable cómputo de propiedades mecánicas para dicha composición que podemos considerar óptima.

#### 4.6. Conductividad eléctrica

En este apartado se exponen y discuten los resultados obtenidos de las medidas de conductividad volumétrica de los nanocompuestos.

Es de sobra conocido que la incorporación de nanotubos de carbono a matrices poliméricas permite obtener materiales conductores de la electricidad, siempre y cuando el porcentaje añadido supere el límite de percolación eléctrica, concentración a la cual se forma una red de CNT en el seno de dicha matriz<sup>2</sup>. En general, nanocompuestos basados en la adición de nanotubos de carbono a matrices termoplásticas presentan límites bajos de percolación debidos al elevado factor de forma y a la dimensión nanométrica de estas nanocargas<sup>1</sup>.

La Tabla 4.6 muestra los valores de conductividad volumétrica de los nanocompuestos estudiados.

Tabla 4.6. Valores promedio y desviación estándar de la conductividad volumétrica de los nanocompuestos POK/CNT.

<b>Composición</b>	<b>Conductividad, S/cm</b>
<b>Policetona</b>	$4,43 \cdot 10^{-15} \pm 3,4 \cdot 10^{-16}$
<b>POK/0,5% CNT</b>	$8,37 \cdot 10^{-15} \pm 6,8 \cdot 10^{-16}$
<b>POK/1% CNT</b>	$8,72 \cdot 10^{-15} \pm 3,6 \cdot 10^{-16}$
<b>POK/3% CNT</b>	$9,02 \cdot 10^{-15} \pm 9,9 \cdot 10^{-16}$
<b>POK/5% CNT</b>	$1,17 \cdot 10^{-14} \pm 1,1 \cdot 10^{-15}$

Como se puede observar, el aumento de la conductividad volumétrica asociado a la incorporación de nanotubos en la matriz de policetona es muy limitado y alejado de los aumentos habituales en nanocompuestos basados en la adición de CNT. Es

cierto que se observa una ligera tendencia ascendente de dicha propiedad pero en ningún caso se alcanzan valores propios de materiales considerados como conductores de la electricidad. Por lo tanto, se puede concluir que la concentración de CNT adicionada no ha sido lo suficientemente alta como para alcanzar el límite de percolación eléctrica planteado con anterioridad.

Datos bibliográficos<sup>1,4</sup> presentan información sobre la influencia de las características de los nanotubos de carbono empleados en el límite de percolación, parámetro notablemente afectado por el factor de forma de las nanocargas su dispersión, el alineamiento de las mismas, la funcionalización de los nanotubos, el procesado, el tipo de polímero, etc. En referencia a la dispersión y, de forma general, nanotubos bien dispersados presentan un factor de forma mayor que los agregados de CNT, con lo que la percolación eléctrica disminuye cuanto mejor es la dispersión de los mismos<sup>1</sup>.

Las micrografías de SEM y TEM mostradas anteriormente reflejan la mala dispersión de los CNT en la matriz de policetona, determinante en gran parte de los valores de conductividad expuestos en este apartado. Este hecho, junto con la formación de aglomerados de la nanocarga, impiden la formación de la red tridimensional de nanotubos de carbono necesaria para la conducción de la electricidad a través del material.

Como ya se ha comentado, en general la utilización de masterbatches o concentrados de nanotubos de carbono da lugar a una mejor dispersión de los CNT<sup>43</sup>, afectando positivamente la consecución del límite de percolación. Por otro lado, la elevada cristalinidad de la matriz polimérica debería ejercer un efecto positivo sobre el umbral de percolación ya que, durante el crecimiento de los cristales, los nanotubos son expulsados hacia las zonas amorfas existentes entre regiones cristalinas, favoreciendo el alcance del límite de percolación a menores porcentajes de CNT<sup>47</sup>. Esto no ha sido observado en este trabajo debido a la mayor influencia de la baja dispersión sobre las propiedades eléctricas del material.

En este punto, cabe plantear la posibilidad de que una mejora en la dispersión, en el factor de forma o en el alineamiento de los CNT podría dar lugar a materiales conductores sin necesidad de aumentar la cantidad de nanotubos de carbono incorporada a la matriz. Estudios similares<sup>23,48,49</sup> con otros polímeros distintos a la policetona corroboran esta hipótesis. Su validez no ha podido ser comprobada en este trabajo debido a la limitación del tiempo disponible.



## 5. CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes extraídas en base a los resultados obtenidos comentados con anterioridad y a la discusión de los mismos se exponen a continuación:

1. No se observa un efecto nucleante de los MWCNT que favorezca el proceso de cristalización de la matriz polimérica. La cristalinidad de la policetona se ve afectada negativamente por la presencia de los nanotubos de carbono, que obstaculizan el movimiento de las cadenas poliméricas hacia puntos de crecimiento y limitan el tamaño y la perfección de los cristales formados. Las bajas interacciones polímero-CNT y la mala dispersión de las nanocargas, junto con la formación de aglomerados, justifican este comportamiento. En referencia a la influencia en la cristalinidad observada, las temperaturas de fusión y cristalización desde el fundido de los nanocompuestos, así como las entalpías asociadas a estos procesos, muestran un claro descenso a porcentajes elevados de CNT.

2. La temperatura de transición vítrea de los nanocompuestos prácticamente no se ve afectada por la presencia de los nanotubos en la matriz como consecuencia del bajo grado de interacción del polímero con las nanopartículas y la mala dispersión de las mismas. Estos factores explicarían las pequeñas diferencias observadas de unas composiciones a otras.

3. Las micrografías de SEM y TEM de los nanocompuestos POK/CNT estudiados evidencian la mala dispersión de los nanotubos en la matriz. Se pueden distinguir tanto nanotubos de carbono individuales como aglomerados de CNT, cuyo tamaño se incrementa a mayores porcentajes de nanocarga.

4. La incorporación de bajos porcentajes de MWCNT supone una mejora significativa de las propiedades mecánicas de los nanocompuestos; la adición de un 3% de CNT a la matriz conduce a la formación de un material de mayor rigidez y de ductilidad apreciable, que puede considerarse óptimo para su empleo en diversas aplicaciones. Sin embargo, cantidades superiores de CNT conducen a una importante aglomeración de los nanotubos de carbono, consecuencia de la mala distribución de éstos en la matriz, actuando como concentraciones de tensiones y limitando el refuerzo proporcionado por las nanocargas.

5. Las propiedades eléctricas del material no se ven afectadas por la adición de los porcentajes fijados de nanotubos de carbono. El bajo grado de dispersión de las nanocargas y la formación de aglomerados dificultan la formación de la red tridimensional de CNT necesaria para la conducción eléctrica. Serían necesarias mayores cantidades de CNT o un mayor grado de dispersión para alcanzar el límite de percolación eléctrica.

6. Como conclusión general y, en referencia a los objetivos marcados inicialmente, aunque las propiedades eléctricas no se han visto mejoradas con la incorporación de CNT, se ha conseguido una mejora apreciable en las propiedades mecánicas del material en contenidos intermedios de nanotubos.

En vista a investigaciones futuras de los nanocompuestos POK/CNT, la aplicación de técnicas para la mejora de la dispersión de los nanotubos de carbono en la matriz, tales como la funcionalización de los mismos o el empleo de masterbatches, podría suponer un incremento adicional de las propiedades mecánicas y el alcance del límite de percolación eléctrica a bajos porcentajes de CNT, obteniendo así materiales de gran interés desde un punto de vista práctico.

## CONCLUSIONS

The most important conclusions based on the obtained result are:

1. A nucleating effect of MWCNT promoting the crystallization process of the polymer matrix is not observed. The crystallinity of the polyketone is adversely affected by the presence of carbon nanotubes, which hinder the movement of the polymer chains towards growth points and limit the size and perfection of the crystals formed. Low polymer-CNT interactions and poor nanofiller dispersion, which tend to form agglomerates, justify this behavior. According to the observed influence of nanotubes on crystallinity, the melting temperature and the temperature of crystallization from the molten state, as well as the enthalpy associated with these processes show a clear decrease at high percentages of CNT.

2. The glass transition temperature of the nanocomposites is practically not affected by the presence of carbon nanotubes in the matrix as a result of the low interaction degree with the polymer and the poor dispersion of them, which explain the small differences observed in different compositions.

3. SEM and TEM micrographies of the studied POK/CNT nanocomposites show the poor dispersion of nanotubes in the polymeric matrix. Individual carbon nanotubes as well as agglomerates whose size increases with higher percentages of nanofiller can be distinguished.

4. The addition of low percentages of MWCNT results in a significant improvement of the nanocomposites mechanical properties. The addition of 3% CNT to the polymeric matrix leads to the formation of good materials, showing greater rigidity and ductility. These materials can be adequate for use in practical applications. However, higher amounts of CNT lead to important agglomeration of carbon nanotubes, because of their poor dispersion in the matrix. These agglomerates act as stress concentrators and thus limiting the reinforcement provided by the nanofillers.

5. Electrical properties of the nanocomposites are scarcely affected by the addition of fixed percentages of carbon nanotubes. The low dispersion degree and the formation of agglomerates difficult the setting of a three dimensional network of CNT, which is needed for the electrical conduction. Higher amounts of CNT or greater dispersion of them would be necessary to achieve the percolation threshold.

6. As a final conclusion, according to the main objective initially set, although the electrical properties did not improve by the addition of CNT, a remarkable improvement in the mechanical properties was achieved at moderate CNT amounts.

In view of future researches, the application of techniques for improving the carbon nanotubes dispersion in the matrix, such as functionalization of them or the use of masterbatches, could result in a further increase of the mechanical properties and the percolation threshold could be achieved at low percentages of CNT, thereby obtaining materials of greater interest from a practical perspective.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. M. Moniruzzaman, K. I. Winey. *Polymer "Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes"*, *Macromolecules*, **39**, 5194 (2006)
2. X. Sun, H. Sun, H. Li, H. Peng "Developing polymer composite materials: Carbon nanotubes or graphene?", *Adv. Mater*, **25**, 5153 (2013)
3. G. Mittal, V. Shand, K. Y. Rhee, S-J. Park, W. R. Lee, "A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites", *J. Ind. Eng. Che. ,* **21**, 11 (2015)
4. V. J. Cruz-Delgado, C. A. Ávila-Orta, O. Pérez Camacho, M. García Zamora et al. "Funcionalización de nanotubos de carbono para la preparación de nanocompuestos poliméricos", *Ideas CONCYTEG*, **6 (72)**, 675 (2011)
5. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris, "Carbon nanotubes synthesis, structure, properties and applications", *Spr.-Ver.*, (2001)
6. T. E. Thostenson, Z. Ren, T.W. Chou, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 1899 (2001)
7. M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, R. S. Ruoff, *Science*, **287**, 637 (2000)
8. J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A.G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, *Nature*, **391**, 59 (1998)
9. K. Kaneto, M. Tsuruta, G. Sakai, W. Y. Cho, Y. Ando, *Synth. Met.*, **103**, 2543 (1999)
10. D. R. Paul, L.M. Robeson, "Polymer nanotechnology: Nanocomposites", *Polymer* **49**, 3187 (2008)
11. P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, J. K. Kim, "Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review", *Composites*, **41A**, 1345 (2010)
12. L. Q. Liu, H. D. Wagner, "Rubery and glassy epoxy resins reinforces with carbon nanotubes", *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 1861 (2005)
13. C. A. Cooper, D. Ravich, D. Lips, J: Mayer, H. D. Wagner, *Compos. Sci. Technol.*, **62**, 1105 (2002)
14. A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. R. Bacsá, A. Rousset, "Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes", *Carbon*, **39**, 507 (2001)
15. F. H. Gojny, M.H.G. Wichmann, B. Fiedler, K. Schulte, "Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites - A comparative study", *Comp, Sci. and Techn.*, **65**, 2300 (2005)

16. S. J. V. Frankland, A. Caglar, D.W. Brenner, M. Griebel, "Molecular simulation of the influence of chemical cross-links on the shear strength of carbon nanotube-polymer interfaces", *J. Phys. Chem. B.*, **106**, 3046 (2002)
17. C. Velasco-Santos, A. L. Martínez Hernández, F. T. Fisher, R. Ruoff, V.M. Castaño, "Improvement of Thermal and Mechanical Properties of Carbon Nanotube Composites through Chemical Functionalization", *Chem. Mater.*, **15**, 4470 (2003)
18. N. Aranburu, "Nuevos nanocompuestos basados en mezclas poliméricas compatibles y arcillas modificadas o nanotubos de carbono" (Tesis Doctoral), Departamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Universidad del País Vasco (2015)
19. H. Geng, R. Rosen, B. Zheng, H. Shimoda, L. Fleming, J. Liu, O. Zhou, *Adv. Mater.*, **127**, 3847 (2005)
20. J. Zhu, H. Peng, F. Rodríguez-Macías, F. Margrave, J. L. Khabashesku, V. N. Imam, A. M. Lozano, E. V. Barrera, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 643 (2004)
21. L. Chen, X. J. Pang, Z. I. Yu, *Mater. Sci. Eng.*, **457 A**, 287 (2007)
22. J. Gao, M. E. Itkis, A. Yu, E. Bekyarova, B. Zhao, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 3847 (2005)
23. M. B. Bryning, M. F. Islam, J. M. Kikkawa, A. G. Yodh, *Nano. Lett.*, **3**, 269 (2003)
24. J. B. Bhai, A. Allaoi, *Composites*, **34A**, 689 (2003)
25. S. Barrau, P. Demont, E. Perez, A. Peigney, C. Laurent, C. Lacabanne, *Macromolecules*, **36**, 9678 (2003)
26. F. Du, J. F. Fischer, K. I. Winey, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **72**, 121404 (2005)
27. J. Li, P. C. Ma, W. S. Chow, C. K. To, B. Z. Tang, J. K. Kim, "Correlations between percolation threshold, dispersion state and aspect ratio of carbon nanotube", *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 3207 (2007)
28. W. Zhang, A. A. Dehghani-Sanij, R. S. Blackburn, "Carbon based conductive polymer composites", *J. Mater. Sci.* **42**, 3408 (2007)
29. S. Li, Y. Qin, J. Shi, Z. X. Guo, Y. Li, D. Zhu, *Chem. Mater*, **17**, 130 (2005)
30. J. López, A. Müller, C. Albano, "Estudio de la cinética de cristalización de nanocompuestos de poli(ácido láctico) y nanotubos de carbono de pared múltiple", *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, **S3**, 44 (2011)
31. M. A. López Manchado, L. Valentini, J. Biagotti, J. M. Kenny, "Thermal and mechanical properties of SWCNT-polypropylene composite prepared by melt processing", *Carbon*, **43**, 1499 (2005)
32. W. Leelapornpisit, M. Ton-That, F. Perrin-Sarazin, K. C. Cole, J. Denault, B. Simard, "Effect of carbon nanotubes on the crystallization and properties of polypropylene", *J. Pol. Sci.*, **43**, 2445 (2005)

33. Y. Zeng, P. Liu, J. Du, L. Zhao, P. M. Ajayan, "Increasing the electrical conductivity of carbon nanotube/polymer composites by using weak nanotube-polymer interactions", *Carbon*, **48**, 355 (2010)
34. L. Valentini, J. Biagiotti, M. A. López-Manchado, S. Santucci, J. M. Kenny, "Effects of Carbon Nanotubes on the Crystallization Behavior of Polypropylene", **44**, 303 (2004)
35. B. P. Grady, F. Pompeo, R. L. Shambaugh, D. E. Resasco, "Nucleation of Polypropylene Crystallization by Single-Walled Carbon Nanotubes", *J. Phys. Chem*, **106**, 5852 (2002)
36. E. Assouline, A. Lustiger, A. H. Barber, C. A. Cooper, E. Klein, E. Wachtel, H. D. Wagner, "Nucleation ability of multiwall carbon nanotubes in polypropylene composites", **41**, 520 (2003)
37. [http://uebersee.kdfeddersen.com/file/polyketone\\_en.pdf](http://uebersee.kdfeddersen.com/file/polyketone_en.pdf), Visitado 17/06/2016
38. J. Lee, K. Hoon Lee, D. Kim, S. Lim, S.S. Lee, "Layered Nanofiller-Reinforced Polyketone Composites", *Macromol. Res.*, **21**, 1270 (2013)
39. <http://www.poly-ketone.com/en/polyketone/structure.do>, Visitado 17/06/2016
40. M. Y. Lim, H. J. Kim, S. J. Baek, K. Y. Kim, S. S. Lee, "Improved strenght and toughness of polyketone composites using extremely small amount of polyamide 6 grafted graphene oxides", *Carbon*, **77**, 366 (2014)
41. <http://www.businesskorea.co.kr/english/news/sciencetech/2119-polyketone-development-hyosung-develops-groundbreaking-new-material-comparable>, Visitado 17/06/2016
42. A. S. Abu-Surrah, E. Al-Ramahi, S. A. Jawad, A. B. Hallak, Z. Khattari, "Effect of multi-walled carbon nanotubes aspect ratio and temperature on the dielectric behavior of alternating alkene-carbon monoxide polyketone nanocomposites", *Physica B*, **463**, 76 (2015)
43. K. Prashantha, J. Soulestin, M. F. Lacrampe, P. Krawczak, G. Dupin, M. Claes, "Masterbatch-based multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites: assessment of rheological and mechanical properties", *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 1756 (2009)
44. Y. W. Maia, X. P. Zhou, X. L. Xie, "Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review", *Mat. Sci. and Eng.*, **49**, 89 (2005)
45. T. Liu, I. Y. Phang, L. Shen, S.Y. Chow, W.D. Zhang, "Morphology and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced nylon-6 composites", *Macromolecules*, **37**, 7214 (2004)
46. R. Andrews, M. C. Weisenberger, "Carbon nanotube polymer composites", *Curr. Opin. Solid State and Mater. Sci.*, **8**, 31 (2004)

47. I. Chodak, I. Krupa, "Percolation effect and mechanical behavior of carbon black filled polyethylene", *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, 1457 (1999)
48. J. Bai, A. Allaoui, *Composites*, **34A**, 689 (2003)
49. C. A. Martin, J. K. W. Sandler, M. S. P. Shaffer, M. K. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte, A. H. Windle, *Compos. Sci. Technol.*, **64**, 2309 (2004)