



Universidad del País Vasco    Euskal Herriko  
Unibertsitatea

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

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

***Grado en Química***

TRABAJO FIN DE GRADO

Estudio de la influencia del método y condiciones de procesado sobre la conductividad eléctrica y propiedades mecánicas de sistemas PA6/CNT

**Autor/a:** Joseba Gómez Hermoso de Mendoza

**Dirigido por:** Gonzalo Guerrica-Echevarría y Pedro M Remiro

San Sebastián, Junio de 2015



## RESUMEN

En este trabajo se estudiaron nanocompuestos de poliamida 6 con distintos contenidos en nanotubos de carbono de pared múltiple. Se analizó el efecto que causa el método de obtención en sus propiedades eléctricas y el efecto causado por las condiciones de inyección en sus propiedades eléctricas y mecánicas. Los métodos utilizados fueron el moldeo por inyección y el moldeo por compresión. Las condiciones de inyección que se modificaron fueron la velocidad de inyección y la temperatura del molde. No se apreciaron cambios significativos en las propiedades mecánicas con la velocidad de inyección, pero sí con la temperatura del molde, siendo mayor el módulo de Young y la tensión de rendición a mayor temperatura. Ambos factores influyen en las propiedades eléctricas, siendo el efecto que causan dependiente de la cantidad de nanotubos. No se pudo comparar la conductividad eléctrica de las placas obtenidas por moldeo por inyección y moldeo por compresión debido a problemas surgidos en la obtención de estas últimas.

## **SUMMARY**

Nanocomposites of polyamide 6 with different amounts of multiwall carbon nanotubes were studied. The purpose of this study was to investigate the effect of the molding method in the electrical properties and the effect of the injection molding parameters in the electrical and mechanical properties. The molding methods used were the injection molding and the compression molding. The injection molding parameters which varied were the injection speed and the mold temperature. Significant differences on mechanical properties due to changes in the injection speed were not observed, but they were due to mold temperature, with an increasing on the Young's modulus and yield stress when temperature increases. Both factors have influence on electrical properties, being the effect which they cause dependent of the amount of nanotubes. It was not possible to compare the electrical conductivity of injection molding and compression molding sheets due to problems arisen on the production of the last ones.



# ÍNDICE

|   |    |
|---|----|
| 1 INTRODUCCIÓN.....   | 3  |
| 2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....   | 5  |
| 2.1 Nanocompuestos de matriz polimérica con nanotubos de carbono..... | 5  |
| 2.1.1 <i>Propiedades mecánicas</i> .....                              | 6  |
| 2.1.2 <i>Propiedades eléctricas</i> .....                             | 7  |
| 2.2 Sistemas PA6/CNT.....   | 8  |
| 2.3 Efecto de las condiciones de procesado.....                       | 10 |
| 3 EXPERIMENTAL.....   | 13 |
| 3.1 Materiales.....   | 13 |
| 3.1.1 <i>Poliamida 6</i> .....  | 13 |
| 3.1.2 <i>Nanotubos de carbono</i> .....                               | 14 |
| 3.2 Composiciones empleadas.....                                      | 17 |
| 3.3 Obtención de muestras para análisis.....                          | 17 |
| 3.3.1 <i>Secado del material</i> .....                                | 17 |
| 3.3.2 <i>Mezclado en extrusor de doble husillo</i> .....              | 18 |
| 3.3.3 <i>Moldeo por compresión</i> .....                              | 18 |
| 3.3.4 <i>Moldeo por inyección</i> .....                               | 18 |
| 3.4 Técnicas de caracterización y ensayo.....                         | 20 |
| 3.4.1 <i>Ensayos de tracción</i> .....                                | 20 |
| 3.4.2 <i>Medidas de conductividad eléctrica volumétrica</i> .....     | 21 |
| 3.4.3 <i>Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</i> .....          | 22 |
| 3.4.4 <i>Análisis mecánico-dinámico (DMA)</i> .....                   | 23 |
| 3.4.5 <i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</i> .....       | 23 |
| 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....   | 24 |
| 4.1 Calorimetría diferencial de barrido.....                          | 24 |
| 4.1.1 <i>Primer barrido de calentamiento</i> .....                    | 24 |
| 4.1.2 <i>Barrido de enfriamiento</i> .....                            | 28 |
| 4.1.3 <i>Segundo barrido de calentamiento</i> .....                   | 33 |
| 4.2 Análisis mecánico-dinámico.....                                   | 37 |
| 4.2.1 <i>Efecto de las condiciones de procesado</i> .....             | 37 |
| 4.2.2 <i>Efecto del contenido en CNT</i> .....                        | 39 |
| 4.2.3 <i>Estudio de las temperaturas de transición vítreas</i> .....  | 41 |

|   |    |
|---|----|
| 4.3 Microscopía electrónica de transmisión .....                            | 42 |
| 4.4 Ensayos de tracción .....   | 45 |
| 4.4.1 Módulo de Young .....   | 47 |
| 4.4.2 Tensión de rendición .....  | 49 |
| 4.4.3 Tensión de rotura .....   | 51 |
| 4.4.4 Deformación a rotura .....  | 52 |
| 4.5 Propiedades eléctricas .....  | 53 |
| 4.5.1 Conductividad volumétrica de las placas moldeadas por inyección ..... | 53 |
| 4.5.2 Conductividad volumétrica de las placas moldeadas por compresión ...  | 60 |
| 5 CONCLUSIONES .....  | 61 |
| 6 BIBLIOGRAFÍA .....  | 65 |

# 1 INTRODUCCIÓN

Diferentes tipos de refuerzos o fillers han sido utilizados para reforzar materiales, especialmente polímeros, y obtener los denominados materiales compuestos o composites. Los refuerzos empleados han sido muchos, entre ellos polvo de minerales como carbonato de calcio y talco, microesferas de vidrio [1], fibras de vidrio y fibras de carbono [2, 3]. En los últimos años han cobrado protagonismo los refuerzos cuyas dimensiones tienen una escala nanométrica que dan lugar a los nanocomposites (NC). Uno de los refuerzos más utilizados son los nanotubos de carbono (CNT). Los CNT son considerados el refuerzo ideal para mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de los polímeros [4], ya que una pequeña adición de CNT a la matriz polimérica supone una mejora significativa de estas propiedades.

Uno de los polímeros que mayor interés ha despertado en la obtención de nanocompuestos es la poliamida 6 (PA6). Es un termoplástico semicristalino que se caracteriza por su buena resistencia y alta rigidez. Las principales aplicaciones de la PA6 se encuentran en el sector de la obtención de fibras, en la automoción, aviación y en la industria eléctrica y electrónica [5].

La obtención de productos poliméricos conductores es un importante objetivo de la industria. Los polímeros son más flexibles que los metales y presentan una densidad menor, lo cual los hace más ligeros y fáciles de manejar. Además, su procesado es más sencillo y barato que el de los metales. Las aplicaciones de estos NC conductores son las baterías orgánicas, la creación de circuitos a nivel molecular, pantallas de cristal-líquido...

Uno de los parámetros más importantes a tener en cuenta a la hora de obtener nanocompuestos conductores basados en nanotubos de carbono es el límite de percolación, que se define como la cantidad mínima a añadir a la matriz para la formación de una red conductora de nanotubos en contacto [6]. En la mayoría de los polímeros, el límite de percolación se encuentra por debajo del 5% en peso de nanotubos [7].

Diversos factores dependientes del método y condiciones de procesado empleados pueden variar el límite de percolación y afectar a la conductividad eléctrica. La cristalinidad de la matriz polimérica, la formación de aglomerados, la relación de aspecto de los CNT y la posible funcionalización, así como su

alineamiento, dispersión en la matriz e interacción con el polímero son esenciales [8-12].

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto que causan el método y las condiciones de procesado utilizadas en las propiedades eléctricas de sistemas PA6/CNT y obtener materiales conductores con buenas prestaciones mecánicas. Para lograr estos objetivos, en primer lugar se obtendrán placas de PA6 con contenido en CNT de hasta un 6% mediante moldeo por inyección y moldeo por compresión. Las placas moldeadas por inyección se procesarán a diferentes temperaturas del molde y velocidades de inyección. La estructura de fases será analizada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis mecánico-dinámico (DMA). Por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se estudiará la morfología y nanoestructura de los sistemas PA6/CNT. La conductividad volumétrica se determinará a partir de la medida de la intensidad de la corriente que atraviesa la muestra y las propiedades mecánicas a través de ensayos tensión-deformación. Se compararán los resultados obtenidos en conductividad eléctrica de las placas procesadas mediante moldeo por inyección y moldeo por compresión y los resultados obtenidos en cada apartado para las diferentes condiciones de procesado empleadas en moldeo por inyección.

La memoria aquí presentada se divide en 5 partes. En primer lugar se presenta una revisión bibliográfica acerca del estado actual del conocimiento relacionado con los nanocomposites, los sistemas PA6/CNT y el efecto de las condiciones de procesado en las propiedades de diferentes sistemas. Posteriormente se muestra la parte experimental, en la que se detallan todos los materiales usados y los pasos seguidos en el trabajo realizado en el laboratorio. En la siguiente parte se muestran los resultados obtenidos y se realiza una discusión sobre estos, comparándolos con los presentes en la bibliografía consultada. Por último se presentan las diferentes conclusiones extraídas a raíz del análisis de los resultados así como la bibliografía empleada.

## **2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

En este apartado se presenta toda la información recopilada que será de gran ayuda a la hora de interpretar y analizar los resultados obtenidos en este trabajo. La revisión bibliográfica se divide en tres apartados. En el primero de ellos se ofrece una visión general de los nanocompuestos de matriz polimérica con nanotubos de carbono, así como los diversos factores que afectan a las propiedades mecánicas y eléctricas de estos materiales. Posteriormente el estudio se centrará en los sistemas PA6/CNT, mostrando los avances más relevantes para este sistema en concreto. Finalmente se presentan los diferentes resultados obtenidos por otros autores en el estudio del efecto causado por las condiciones de procesado en las propiedades mecánicas.

### **2.1 Nanocompuestos de matriz polimérica con nanotubos de carbono**

Los composites de matriz polimérica son materiales muy demandados debido a su gran aplicabilidad en la industria automovilística, del transporte y aeroespacial o como aislantes eléctricos y aislantes térmicos. Sin embargo, estos nanocomposites presentan ciertas limitaciones, tales como el elevado porcentaje de filler a añadir para conseguir una mejora notable en las propiedades. Los nanotubos de carbono se presentan como una alternativa para sustituir a las cargas tradicionales y conseguir materiales compuestos con mejores prestaciones [13].

La adhesión entre la matriz polimérica y los nanotubos, así como su dispersión, son esenciales para conseguir unas buenas propiedades. Con el fin de mejorar estos factores, los CNT son funcionalizados o modificados antes o durante su incorporación al polímero. Los tratamientos más importantes son los químicos, los cuales se basan en atacar los nanotubos con ácidos fuertes ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ...) que generan grupos carboxilo, hidroxilo y cetona en su superficie, y los tratamientos mecánicos, que consisten en llevar a cabo una sonicación y agitar una disolución de nanotubos [14].

Los métodos utilizados para la preparación de los nanocompuestos repercuten, en cierta medida, en la homogeneidad del material compuesto obtenido. Los más empleados son la mezcla en solución, que consiste en mezclar

los nanotubos con una disolución de polímero; el procesado en fundido, el cual se basa en fundir el polímero termoplástico y añadir los CNT, y la polimerización in situ, en la que los nanotubos se dispersan en el monómero y a continuación se lleva a cabo la reacción de polimerización [8, 13, 15, 16].

### **2.1.1 Propiedades mecánicas**

La adición de CNT a una matriz polimérica mejora enormemente sus propiedades mecánicas. La adición de un 1% en peso de CNT a resinas epoxi mejora en un 100% el módulo de Young y en un 200% la tensión de rendición respecto a la matriz pura [17]. La adición de solo un 0'44% en volumen de nanotubos a una matriz de HDPE mejora en un 22% su módulo elástico [18]. Asimismo, a mayor contenido en CNT, mayores son las mejoras obtenidas, tal y como muestran diversos estudios. Al incrementar de 1 al 5% el contenido en nanotubos, el poliestireno pasa de un 42 a un 120% de mejora en su módulo elástico [16]. Pero esta mejora tiene un límite, ya que a partir de un contenido en nanotubos crítico, las propiedades mecánicas empeoran y pueden llegar a ser incluso peores que las de la matriz sola, normalmente debido a la formación de aglomerados [7, 13].

Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos dependen de las propiedades que presenta la matriz polimérica y la carga. Uno de los principales factores a tener en cuenta es la dispersión de los nanotubos en la matriz polimérica. Una buena dispersión asegura una mayor área disponible de los CNT para interaccionar con el polímero. Además, impide la formación de aglomerados de nanotubos que pueden actuar como concentradores de tensión [8]. En consecuencia, las propiedades mecánicas son mejores cuanto mayor es la dispersión de los CNT en la matriz polimérica.

La relación de aspecto, esto es, el cociente longitud/diámetro de los nanotubos, influye en la dispersión. Un cociente L/D alto supone en la mayoría de los casos una buena dispersión, ya que se favorecen las interacciones entre el polímero y los nanotubos [19]. Además, una relación de aspecto elevada garantiza una mejor transferencia de carga del polímero a los nanotubos. Por ejemplo, la adición de un 1% en peso de nanotubos con una elevada relación de aspecto al poliestireno aumenta en un 35% su módulo elástico y en un 25% su tensión a rotura [7].

El alineamiento de los nanotubos en la matriz polimérica también tiene relevancia en las propiedades mecánicas, aunque su efecto es mayor en la conductividad eléctrica, tal y como se analizará en el siguiente apartado. Cuanto mayor es la relación de aspecto de los nanotubos, mayor es el alineamiento de éstos debido al flujo extensional que puede tener lugar en la maquinaria de procesado. A su vez, un aumento del contenido en CNT hace que sea más difícil que los nanotubos se alineen, ya que con un alto contenido en nanotubos la formación de aglomerados es más probable. En la dirección del alineamiento el módulo elástico y la tensión de rendición son mejores, pero en la dirección perpendicular este alineamiento es perjudicial para estas propiedades [7].

### **2.1.2 Propiedades eléctricas**

Los polímeros suelen ser aislantes (conductividades volumétricas del orden de  $10^{-20}$ - $10^{-10}$  S/m) en la mayoría de los casos, pero la adición de una pequeña cantidad de nanotubos hace que pasen a ser semiconductores ( $10^{-6}$ - $10^4$  S/m) debido a la elevada conductividad de los CNT [12, 20]. Las poliimidas, por ejemplo, pueden sufrir un cambio en la conductividad de 10 órdenes de magnitud al añadirles un 0'2% en volumen de nanotubos [21].

Uno de los parámetros que más afectan al límite de percolación y a la conductividad eléctrica es el alineamiento de los CNT en la matriz polimérica. Muchos estudios coinciden en que la conductividad eléctrica es mayor en la dirección en la cual están alineados los nanotubos [9,10]. Por ello, el objetivo de muchas investigaciones es intentar conseguir el mayor alineamiento posible. En sistemas resinas epoxi/CNT, se ha conseguido inducir un alineamiento en los nanotubos aplicando una corriente eléctrica alterna durante el curado de las resina. De esta manera se ha logrado una conductividad muy elevada utilizando una pequeña cantidad de CNT [10]. Otros estudios se han centrado en la aplicación de campos magnéticos para obtener un buen alineamiento [22, 23].

Sin embargo, también se ha podido comprobar que un exceso de alineamiento conlleva un menor contacto entre los nanotubos de carbono, lo cual se traduce en una disminución de las propiedades eléctricas y un aumento del límite de percolación [8]. Hay que buscar una situación en la que se favorezca la óptima orientación de los CNT sin provocar un alineamiento extremo.

La relación de aspecto también es un factor a tener en cuenta. La conductividad será más elevada y el límite de percolación más bajo en aquellos casos en los que se utilicen nanotubos con un mayor relación L/D, ya que se favorece el contacto entre nanotubos. Tanto la formación de aglomerados como la mala dispersión de los nanotubos dificultan este contacto para formar una red conductora. Una buena funcionalización impide la formación de los aglomerados, pero a su vez puede provocar la rotura de los CNT y por lo tanto disminuir su relación de aspecto [11].

Por último, el efecto de la cristalinidad en la conductividad eléctrica no queda del todo definido en la bibliografía consultada. Ciertos estudios revelan que una elevada cristalinidad de la matriz polimérica es teóricamente beneficiosa en la formación de la red conductora a bajos contenidos en CNT, ya que durante la cristalización los nanotubos son expulsados de las zonas cristalinas y se ven obligados a concentrarse en las zonas amorfas entre cristales [12]. Sin embargo, los cristales presentes en la matriz polimérica pueden dificultar el movimiento de los electrones debido a que la frontera entre fase amorfa y cristales actúa como barrera de su movimiento [24].

## **2.2 Sistemas PA6/CNT**

Respecto a los sistemas PA6/CNT, la información encontrada es abundante. Las investigaciones se centran en intentar mejorar las propiedades mecánicas y eléctricas de los nanocomposites con CNT y en el estudio de las mezclas con otros polímeros.

Algunos estudios se centran en el efecto que causa la funcionalización empleada en las propiedades eléctricas del sistema PA6/CNT [14]. A los nanotubos de carbono se les aplica tres funcionalizaciones diferentes: química, mecánica y mixta (química y mecánica a la vez). Imágenes obtenidas por SEM revelan que las fibras de PA6 de los nanocomposites preparados a partir de nanotubos tratados químicamente presentan una estructura más homogénea. En el caso de los nanocomposites en los que se ha realizado un tratamiento mecánico y mixto, se pueden observar burbujas ocasionadas por un tratamiento demasiado agresivo.



Estas diferencias quedan plasmadas en la conductividad volumétrica. Con un tratamiento químico, se consigue una pequeña mejora de la conductividad con menores cantidades de CNT. Por ejemplo, con un contenido en CNT del 1,5% en peso, los nanocomposites en los cuales los CNT han sido tratados químicamente presentan una conductividad volumétrica del orden de  $10^{-12}$  S/m frente a la conductividad de  $3 \cdot 10^{-13}$  S/m que presentan las tratadas mecánicamente y de forma mixta.

Se ha podido observar que un tratamiento posterior a la obtención del nanocomposite puede mejorar las propiedades eléctricas. En este caso [9] se obtiene el nanocomposite por polimerización in situ y se estudia el efecto del tiempo de amasamiento, tiempo que permanece el nanocomposite en un extrusor de doble husillo. En este trabajo se emplea en el extrusor una temperatura de 240°C. Los resultados muestran que un determinado tiempo de amasamiento, 30 minutos para este sistema, es beneficioso ya que ayuda a la formación de una red conductora de nanotubos, mejorando así la conductividad eléctrica. Sin embargo, un tiempo de amasamiento elevado es perjudicial ya que ocasiona la rotura de los nanotubos, dificultando su contacto y por lo tanto la formación de la red conductora, disminuyendo la conductividad eléctrica casi en un orden de magnitud.

Estudios realizados en este mismo laboratorio [19] muestran la influencia de añadir un segundo componente al sistema PA6/CNT, que en este caso se trata de un caucho SEBS (estireno-etileno/butileno-estireno). El límite de percolación del nanocompuesto es del 5% en peso de CNT y, tras añadir un 30% en peso de SEBS, disminuye hasta un 3,5% en CNT. Esto es debido a que, tal y como se observa por TEM, los nanotubos se dispersan homogéneamente y únicamente en la matriz de poliamida, de tal forma que al incrementar el porcentaje de SEBS en la mezcla disminuye el contenido de PA6, y por lo tanto se necesita menor cantidad de CNT para formar una red conductora en la matriz de poliamida. A este efecto se le denomina doble percolación.

Las imágenes de TEM también muestran que la fase dispersa de SEBS no se ve alterada, y por lo tanto mantiene su naturaleza elastomérica. Esto se traduce en un aumento de la ductilidad (del 5 al 46% al añadir un 30% en peso de SEBS) y de la resistencia al impacto (de 20 a 580 J/m) y en un descenso del módulo de Young (de 3500 a 2000 MPa). Por lo tanto, añadiendo una cierta cantidad de

caucho al sistema PA6/CNT, se obtienen mejoras en la ductilidad y resistencia al impacto de las mezclas, así como una disminución del límite de percolación.

Por último, algunos estudios se centran en el análisis de la cristalinidad de la PA6 mediante DSC [25]. La poliamida 6 muestra tres formas cristalinas diferentes: la forma monoclinica  $\alpha$ , que es la más estable, la forma  $\beta$  metaestable y la forma pseudo-hexagonal  $\gamma$ . La forma  $\beta$  metaestable se reorganiza durante el calentamiento en la forma monoclinica  $\alpha$ . En consecuencia, en la mayoría de los casos, se aprecia un doble pico de cristalización en el barrido de enfriamiento a temperaturas próximas a 202 y 221°C. El primer pico corresponde a la forma  $\alpha$  y el segundo a la forma  $\gamma$ . Los cristales en la forma  $\alpha$  se pueden generar a bajas velocidades de hilado y a partir del fundido en condiciones de reposo ("quiescent melt") a temperaturas superiores a 150°C, mientras que los cristales en la forma  $\gamma$  se forman a partir del fundido en condiciones de reposo a temperaturas inferiores a 150°C.

### **2.3 Efecto de las condiciones de procesado**

Se ha encontrado poca información acerca de cómo afectan las condiciones de inyección a las diferentes propiedades de los nanocomposites. Todos los estudios se centraban únicamente en el análisis de las propiedades mecánicas, por lo que el efecto en las propiedades eléctricas no se ha podido consultar. Las condiciones de procesado que más se analizan en los diferentes estudios consultados son la temperatura del molde y la temperatura del fundido, aunque también se estudia, en menor medida, la velocidad de inyección. En casi todos se analiza el efecto de al menos dos condiciones de procesado de manera simultánea, por lo que llevan a cabo análisis de varianza (ANOVA) para determinar la contribución de cada condición a los resultados obtenidos.

En el estudio realizado con polióxido de metileno (POM) [26] se analiza el efecto de la temperatura del molde y la temperatura del fundido en la tensión de rendición y en la tensión y deformación de rotura. Los análisis de varianza muestran que ninguno de los factores afecta de manera significativa a la tensión de rendición y a la tensión de rotura. Sin embargo, los resultados revelan que la deformación a rotura sí se ve afectada, sobre todo, por la temperatura del molde.

La deformación a rotura sufre un cambio del 348 al 133% al pasar de una temperatura del molde de 60 a 120°C.

Un cambio en la temperatura del molde supone un cambio en la estructura interna del polímero, ya que la temperatura del molde marca la velocidad de enfriamiento de la muestra: a mayor temperatura del molde, menor será el gradiente de temperatura desde el fundido y menor la velocidad de enfriamiento. Análisis calorimétricos, de microscopía de luz polarizada y difracción de rayos X muestran que en todas las condiciones de procesado, el grado de cristalinidad es el mismo. Sin embargo, el POM obtenido con una menor temperatura del molde presenta zonas cristalinas menos perfectas, en las cuales las macromoléculas de polímero tienen mayor habilidad para estirarse y deslizarse, por lo que presentan una mayor deformación a rotura.

En el estudio realizado con polietileno de baja densidad (LDPE) [27] se analiza el efecto de la temperatura del molde y la temperatura del fundido en el módulo de Young, con el fin de optimizar el ciclo de inyección y obtener a su vez una mejora en el módulo elástico. Los análisis de varianza muestran que el efecto combinado de ambos parámetros es despreciable, y que la temperatura del molde es el que mayor efecto causa en el módulo de Young: aumenta en 189 MPa al variar la T del molde desde 10 a 80°C.

En este caso, los análisis calorimétricos confirman que un aumento en la temperatura del molde supone un aumento del grado de cristalinidad debido a la formación de un mayor número de esferulitas. A mayor número de cristales, mayor es la rigidez del polímero, lo que se traduce en un aumento del módulo de Young. La temperatura del fundido, sin embargo, disminuye de manera poco significativa el grado de cristalinidad. Por lo tanto, se obtiene un mayor módulo de Young inyectando el polímero a una temperatura del molde alta y a una temperatura del fundido baja.

Ciertos estudios también analizan el efecto de las condiciones de inyección en nanocomposites [4]. En este trabajo, se emplea una matriz de polipropileno (PP) reforzado con nanotubos de carbono y se analiza el efecto causado en las propiedades mecánicas tanto por la presión de inyección como por la temperatura del fundido. El término utilizado de presión de inyección hace referencia a la presión máxima, programada en la inyectora, que puede ejercer el tornillo plastificador. Una disminución de esta presión puede limitar la velocidad

de inyección, por lo que se puede hacer una analogía entre la presión y la velocidad de inyección.

Tal y como sucede en las anteriores investigaciones consultadas, la temperatura del fundido no parece tener gran efecto en las propiedades mecánicas. No obstante, la presión de inyección, y por lo tanto la velocidad de inyección, sí afecta de manera significativa a las propiedades mecánicas. Imágenes obtenidas por SEM muestran una mejor dispersión de los CNT en la matriz polimérica a medida que aumenta la presión de inyección, lo que se traduce en un aumento del módulo de Young, de la tensión de rendición y de la tensión de rotura del sistema PP/CNT. Por consiguiente, una mayor velocidad de inyección parece mejorar estas propiedades mecánicas.

## 3 EXPERIMENTAL

### 3.1 Materiales

#### 3.1.1 Poliamida 6

La poliamida 6 (PA6) es un termoplástico semicristalino que posee una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de 60-70°C y una temperatura de fusión ( $T_m$ ) de 220°C. La Figura 3.1 muestra la estructura química de este material:

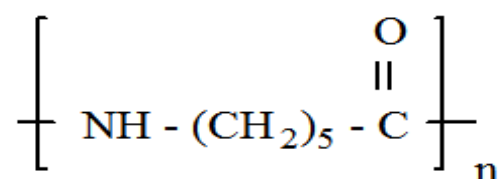


Figura 3.1. Unidad repetitiva de la PA6.

De color blanco y opaco, la PA6 se obtiene a partir de la  $\epsilon$ -caprolactama por una reacción de apertura de anillo (Figura 3.2). La reacción se lleva a cabo a una temperatura aproximada de 250°C [28].

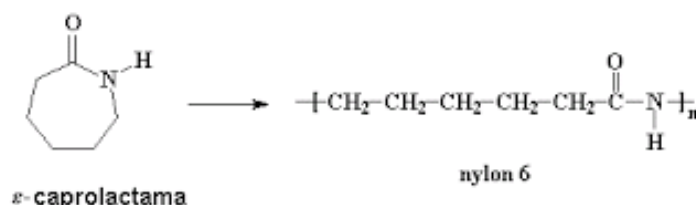


Figura 3.2. Síntesis de la PA6 a partir de la  $\epsilon$ -caprolactama.

Las principales propiedades de la PA6 son su gran resistencia al impacto y a la abrasión. Las poliamidas, en general, tienen altos puntos de fusión debido a la alta atracción intermolecular que ocasiona el grupo polar amida y presentan gran estabilidad a altas temperaturas. Secas, son buenos aislantes eléctricos y poseen una gran tenacidad, además de una gran resistencia química a hidrocarburos y bases.

Su principal inconveniente es su higroscopicidad, lo cual hace que sus buenas propiedades se vean mermadas. Además presentan debilidad frente al fenol y los ácidos fuertes, los cuales consiguen disolverla.

Comparado con otros polímeros de uso habitual tales como el polietileno o el poliestireno, el precio de la PA6 es algo mayor por lo que se utiliza, aparte de

para la fabricación de fibras textiles, para aplicaciones técnicas específicas: fabricación de piezas mecánicas (piñones, rodamientos, tornillos, tuercas...) y de automóviles.

La PA6 que se utilizó en el trabajo ha sido suministrada por Bayer bajo la denominación comercial Durethan® B30S. Sus propiedades más significativas se muestran en la Tabla 3.1.

*Tabla 3.1. Propiedades de la poliamida 6 Durethan B30S proporcionadas por el fabricante.*

| <b>Propiedad Mecánica</b> | <b>Valor</b> | <b>Unidades</b>   | <b>Standard</b> |
|---------------------------|--------------|-------------------|-----------------|
| Módulo de Young           | 3200         | MPa               | ISO 527         |
| Tensión de rendición      | 80           | MPa               | ISO 527         |
| Deformación a rotura      | 20           | %                 | ISO 527         |
| <b>Propiedad Térmica</b>  |              |                   |                 |
| <b>Propiedad Térmica</b>  | <b>Valor</b> | <b>Unidades</b>   | <b>Standard</b> |
| T de fusión               | 222          | °C                | ISO 11357       |
| <b>Propiedad Física</b>   |              |                   |                 |
| <b>Propiedad Física</b>   | <b>Valor</b> | <b>Unidades</b>   | <b>Standard</b> |
| Densidad                  | 1140         | Kg/m <sup>3</sup> | ISO 1183        |
| Absorción de agua         | 3            | %                 | ISO 62          |

### **3.1.2 Nanotubos de carbono**

Los nanotubos de carbono (CNT) son una forma alotrópica del carbono y presentan dimensiones de escala nanométrica. Son láminas de grafeno enrolladas sobre sí mismas, en las cuales los átomos de carbono unidos covalentemente presentan una estructura hexagonal. Estos tubos pueden estar tapados en sus extremos con hemifullerenos.

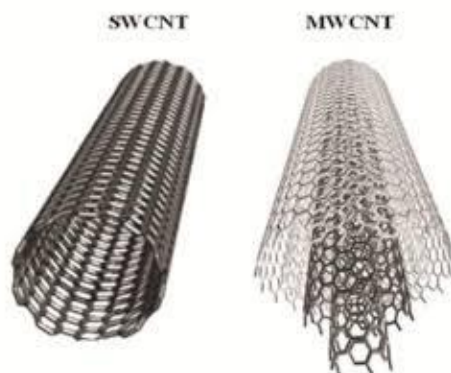
Existen diferentes métodos para obtener los nanotubos. Los más conocidos son:  
[13]

- Método del arco eléctrico: se conectan dos electrodos de grafito a una fuente de alimentación en presencia de helio y se crea una descarga de plasma caliente que genera los CNT.
- Método de ablación laser: se dopa grafito con pequeñas cantidades de catalizadores metálicos. A continuación se evaporan con un rayo láser de pulso en presencia de gas inerte y a temperaturas altas.

- Deposición química de vapor: los nanotubos se obtienen a raíz de la descomposición de una mezcla de gases hidrocarbonados o de componentes volátiles carbonados.

Los CNT poseen grandes propiedades. Destacan sus buenas propiedades eléctricas, las cuales se deben a la deslocalización de los electrones en la estructura hexagonal. También tienen buenas propiedades mecánicas: un módulo de Young entre  $1'7-3'6$  TPa y una tensión a rotura de 30 GPa [13]. Debido a ello se utilizan como refuerzos en los nanocompuestos, en los cuales pueden mejorar las propiedades mecánicas de la matriz polimérica añadiendo solo una pequeña cantidad [29].

Los CNT se pueden dividir en dos grandes grupos [30]: de pared simple (SWNT) y de pared múltiple (MWNT). Los SWNT constan de un solo nanotubo; los MWNT constan de varios tubos concéntricos en los cuales el diámetro de los tubos va aumentando (Figura 3.3). La distancia entre tubos en este último caso suele ser del orden de  $0'34$  nm [13].



*Figura 3.3. Nanotubos de pared simple (izquierda) y pared múltiple (derecha).*

Dentro de los nanotubos de pared simple, podemos hacer una clasificación dependiendo del arreglo de los hexágonos en los nanotubos. Se diferencian los SWNT armchair, zigzag y quirales (Figura 3.4). Los nanotubos con un arreglo armchair o zigzag son conductores, mientras que los quirales son semiconductores [8,31].

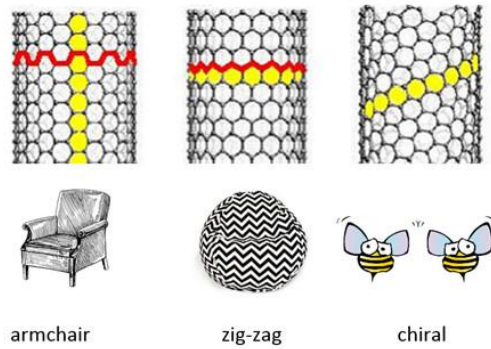


Figura 3.4. Tipos de nanotubos de pared simple.

En este trabajo se utilizó un masterbatch de CNT cuya matriz es PA6, a partir del cual se prepararon las diferentes composiciones de nanocompuesto. Este masterbatch ha sido suministrado por Nanocyl bajo la denominación Plasticyl PA1503. Sus características más significativas se encuentran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Propiedades del masterbatch de PA6 Plasticyl PA1503 proporcionadas por el fabricante.

| <b>Característica</b>     | <b>Valor</b> | <b>Unidades</b> | <b>Standard</b> |
|---------------------------|--------------|-----------------|-----------------|
| Porcentaje en peso de CNT | 15           | %               | /               |
| Densidad real             | 1175         | g/L             | ISO 1183        |
| MFI                       | 3,16         | g/10min         | /               |
| T de fusión               | 331          | °C              | ISO 11357       |

Para este masterbatch se han empleado nanotubos de pared múltiple Nanocyl NC7000, obtenidos por el método de deposición química de vapor (CVD). La Tabla 3.3 muestra sus principales características.

Tabla 3.3. Propiedades de los nanotubos Nanocyl NC7000 proporcionadas por el fabricante.

| <b>Propiedades</b>       | <b>Valor</b>          | <b>Unidades</b>   |
|--------------------------|-----------------------|-------------------|
| Diámetro promedio        | 9,5                   | nm                |
| Longitud promedio        | 1,5                   | µm                |
| Pureza en carbono        | 90                    | %                 |
| Área de superficie       | 250-300               | m <sup>2</sup> /g |
| Resistividad volumétrica | 1,00*10 <sup>-4</sup> | Ωcm               |



## **3.2 Composiciones empleadas**

Las composiciones estudiadas tienen un contenido en nanotubos del 2, 3, 4, 5 y 6%. La PA6 pura (0%) se estudia como referencia. Se eligieron estas composiciones ya que el límite de percolación, según datos bibliográficos, está comprendido entre el 4-6%. [6, 19]

Las diferentes mezclas se obtuvieron mediante mezclado en fundido en un extrusor de doble husillo y a continuación se conformaron mediante compresión o inyección para la preparación de muestras con las que realizar diversos ensayos.

## **3.3 Obtención de muestras para análisis**

El procesado del material es un paso fundamental, ya que las propiedades finales serán consecuencia de éste. Durante el procesado, se establecen parámetros tales como la dispersión y orientación de los CNT y la cristalinidad de las macromoléculas. Si se pretende controlar estos parámetros, se debe controlar el procesado.

Este hecho adquiere si cabe mayor importancia en este trabajo, ya que el objetivo es estudiar el efecto de las condiciones de procesado en las propiedades finales del material.

### ***3.3.1 Secado del material***

La PA6 se caracteriza por ser muy higroscópica, por lo que es necesario un secado previo. En caso contrario, el material podría degradarse durante la extrusión o aparecer defectos tales como burbujas.

Tanto el masterbatch de CNT como la PA6 se secaron en una estufa a vacío a 90°C. Un primer intento de secado en un deshumidificador reveló que el nivel alcanzado no fue adecuado ya que hubo problemas durante el procesado. Se observó la salida de vapores por la abertura del extrusor más próxima a la tolva de alimentación, así como un pésimo control de la temperatura de la primera zona: el agua presente en el material al evaporarse absorbía el calor descontrolando la temperatura. En consecuencia se optó por secar el material en estufa a vacío durante 48 horas antes de su utilización, accionando la bomba de vacío a intervalos de tiempo regulares para la extracción de la humedad condensada en el interior de la estufa.

### **3.3.2 Mezclado en extrusor de doble husillo**

Se utilizó un extrusor de doble husillo marca Collin ZK-25-T-SCD-15 para preparar las diferentes mezclas. El diámetro de los husillos es de 25 mm, con una relación L/D de 18. Ambos tornillos están engranados y tienen un sentido de giro paralelo. Se estableció la velocidad del husillo en 150 rpm. El material se alimentó por una tolva piramidal que dispone de un único tornillo dosificador. La boquilla que se empleó es de sección circular. El material una vez extruido se enfrió en un baño de agua/hielo y seguidamente se cortó con una granzadora Collin CSG-171/1 para obtener granza de unos 3 mm de longitud.

El extrusor permite seleccionar la temperatura de 4 zonas diferentes, siendo  $T_1$  la zona más cercana a la tolva y  $T_4$  la más alejada. Las temperaturas de procesado que se utilizaron se muestran en la Tabla 3.4.

*Tabla 3.4. Temperaturas de procesado durante la extrusión.*

| $T_1$ (°C) | $T_2$ (°C) | $T_3$ (°C) | $T_4$ (°C) |
|------------|------------|------------|------------|
| 228        | 250        | 250        | 250        |

### **3.3.3 Moldeo por compresión**

Se utilizó una prensa hidráulica Collin P200E que dispone de un molde para obtener placas circulares de 7 cm de diámetro y un espesor aproximado de 1 mm. La temperatura de moldeo fue de 250°C.

El procedimiento que se siguió es el siguiente. Se precalentaron las dos partes del molde envueltos en papel de aluminio durante dos minutos. Se colocaron aproximadamente 9 gramos de material en el molde y se calentó durante siete minutos. Se subió gradualmente la presión durante un minuto hasta llegar a 200 bares y se mantuvo durante dos minutos más. Finalmente, se enfrió durante ocho minutos, la placa se desmoldeó y se eliminó el papel de aluminio. Se obtuvieron 3 placas por cada composición.

### **3.3.4 Moldeo por inyección**

Se utilizó una inyectora Battenfeld BA-230-E que dispone de un tornillo de 18 mm de diámetro y una relación L/D de 17'8. La unidad de cierre ofrece una fuerza máxima de 23 toneladas. La temperatura de la boquilla fue de 260°C y la temperatura del resto de secciones del cilindro plastificador fue de 250°C.

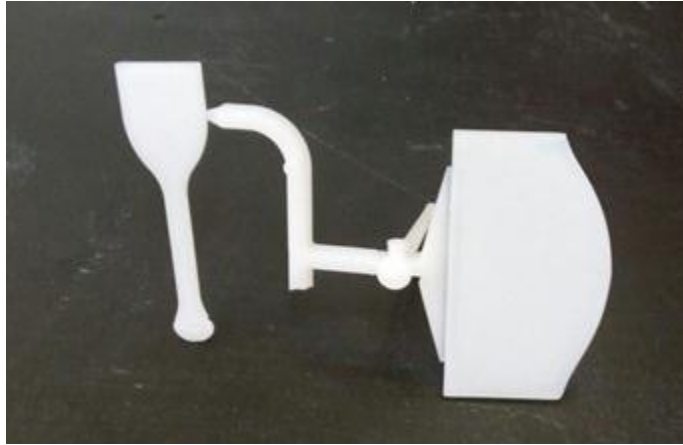
Se trabajó con seis condiciones diferentes de inyección: dos temperaturas del molde, 20 y 65°C, que se denominarán a lo largo de este trabajo como molde frío (MF) y molde caliente (MC). A cada T del molde se trabajó con tres velocidades de inyección ( $V_i$ ) diferentes: 3, 9 y 14 en unidades de máquina que corresponden a velocidades de inyección de 4'0, 12'9 y 20'4  $\text{cm}^3/\text{s}$  respectivamente y que se nombrarán como baja, intermedia y alta  $V_i$ .

Se utilizó un molde que tiene dos cavidades: una para moldear placas cuadradas de lado 6'3 cm y espesor aproximado de 2 mm y otra para probetas de tracción tipo II conformes a la norma ISO 527 cuyas dimensiones se ven reducidas al 75%.

Para alcanzar las temperaturas deseadas en el molde se utilizó un atemperador Termotrol Corema. En el procedimiento empleado, se empezó a trabajar con una composición y se realizó la inyección primero con el molde frío y después en caliente. En la siguiente composición, se realizó en primer lugar la inyección con el molde caliente. De esta manera se redujo el tiempo de procesado ya que el calentamiento del molde lleva más tiempo que el enfriamiento.

Entre una composición y otra, se desecharon las primeras tres probetas inyectadas con el fin de asegurar un buen purgado de la composición previa. Se obtuvieron tres placas cuadradas y tres probetas de tracción para cada condición de inyección.

La Figura 3.5 muestra la colada y las piezas, incompletas en este caso, que se obtuvieron mediante el moldeo por inyección. La pieza cuadrada tiene una entrada en abanico mientras que la probeta de tracción presenta una entrada de aguja o capilar.



*Figura 3.5. Mazarota y piezas incompletas obtenidas por inyección para la composición pura.*

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

#### **3.4.1 Ensayos de tracción**

Los ensayos de tracción nos permiten estudiar el comportamiento de un material cuando éste se ve sometido a esfuerzos realizados en esta geometría. La técnica consiste en estirar la probeta de manera longitudinal a una velocidad de alargamiento constante y registrar los valores de fuerza aplicada y alargamiento de la probeta, los cuales se pueden transformar en valores de tensión y deformación nominales por medio de las siguientes ecuaciones:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad \varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

Donde  $\sigma$  es la tensión nominal,  $F$  es la fuerza aplicada,  $A_0$  es el área transversal de la probeta al comienzo del ensayo,  $\varepsilon$  es la deformación nominal,  $\Delta l$  es el alargamiento de la probeta y  $l_0$  es la longitud inicial de la probeta que se tomó como la separación inicial de las mordazas.

Los ensayos de tracción se realizaron en una máquina universal de ensayos mecánicos Instron 5569, con una velocidad de alargamiento de 20 mm/min y una separación inicial de las mordazas de 60 mm. Se ensayaron tres probetas ISO 527 tipo II de espesor aproximado 2'5 mm y anchura aproximada 4'5 mm por cada una de las diferentes condiciones de procesado. Tanto el espesor como la anchura se midieron antes de cada ensayo para cada probeta.

A partir de las curvas tensión-deformación se obtuvieron el módulo de Young (E), la tensión de rendición ( $\sigma_y$ ), la tensión de rotura ( $\sigma_r$ ) y la deformación a rotura ( $\epsilon_r$ ).

### **3.4.2 Medidas de conductividad eléctrica volumétrica**

El equipo que se empleó consta de una cámara portamuestras de resistividad Keithley 8009 y un picoamperímetro Keithley 6487. El portamuestras se compone de dos electrodos circulares paralelos de caucho conductor y un electrodo de guarda.

Se realizaron las medidas de las placas cuadradas de lado 6'3 cm y espesor 2 mm obtenidas por inyección y de las placas circulares de 7 cm de diámetro y aproximadamente 1 mm de espesor obtenidas por compresión.

Para la medida de la conductividad volumétrica, se aplica una diferencia de potencial entre las caras opuestas de la muestra y el picoamperímetro mide la intensidad que circula a través de ella. La diferencia de potencial empleada fue de 10 V. Se calculó la resistividad volumétrica ( $\rho$ ) o, su inversa, la conductividad volumétrica ( $\sigma$ ) con las siguientes expresiones:

$$\rho = \frac{22,9}{\text{espesor}} * \frac{V}{I} \quad \sigma = \frac{1}{\rho}$$

Siendo 22'9 la constante geométrica del portamuestras, V la tensión aplicada e I la intensidad de la corriente medida.

Tras aplicar la diferencia de potencial a la muestra, se observó una variación continua de la I debido a la electrificación de la muestra. La I se midió, tras un tiempo de electrificación de un minuto, tal y como indican las normas ASTM D257-71 (para materiales aislantes) y ASTM D4496-87 (para materiales con una conductividad moderada). Las medidas eran poco repetitivas por lo que cada probeta se midió un mínimo de 6 veces en días diferentes, y se calculó el promedio. Se analizaron tres placas para cada condición de inyección y tres para cada composición de las obtenidas por compresión. Para un mismo contenido en CNT y mismas condiciones de procesado, en algunos casos se observaron variaciones de tres órdenes de magnitud. Por ello se realizaron pruebas de normalidad para analizar y eliminar los datos sospechosos.

### 3.4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica termoanalítica que permite estudiar los procesos endotérmicos (transiciones de fase) y exotérmicos (cristalización) que sufre una muestra cuando se calienta o enfría a una velocidad determinada o en condiciones isotermas. Gracias a esta técnica se puede obtener las temperaturas de fusión ( $T_m$ ) y de cristalización ( $T_c$ ), así como las entalpías de cristalización ( $\Delta H_c$ ) y fusión ( $\Delta H_m$ ). Para ello hay que determinar la temperatura correspondiente al máximo de los picos y el área bajo éstos. Puede determinarse también la  $T_g$ , la cual se manifiesta como un peldaño en la línea base.

En todos los análisis se siguió el mismo criterio para calcular el área bajo los picos. Tras realizar diferentes pruebas para comprobar qué método era más adecuado, se decidió establecer los puntos de inicio y fin de la transición como los puntos en los que la curva se separaba de las tangentes a la línea base antes y después de la transición.

El porcentaje de cristalinidad se calculó a partir de las entalpías de fusión de la muestra y la entalpía de fusión de la PA6 100% cristalina ( $\Delta H_m^0$ ), de valor 230 J/g [31-33], mediante la siguiente expresión.

$$\% \text{ Cristalinidad} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} * 100$$

Los análisis se llevaron a cabo en un calorímetro diferencial de barrido Perkin-Elmer DSC-7 bajo atmósfera de nitrógeno. Las muestras se obtuvieron de la esquina superior derecha de las placas cuadradas. Para ello se estableció que la cara superior es aquella que contiene la muesca rectangular ocasionada por el bebedero de entrada al molde en un lado, lado que se tomó como el superior.

Las temperaturas entre las cuales se realizaron los barridos son 35 y 250°C. Las condiciones empleadas para llevar a cabo los barridos fueron las siguientes:

- Mantener a 35°C durante dos minutos
- Calentar hasta 250°C a una velocidad de 20°C/min
- Mantener a 250°C durante dos minutos
- Enfriar hasta 35°C a una velocidad de 20°C/min
- Mantener a 35°C durante dos minutos
- Calentar hasta 250°C a una velocidad de 20°C/min

#### **3.4.4 Análisis mecánico-dinámico (DMA)**

El análisis mecánico-dinámico (DMA) es una técnica que consiste en aplicar a una muestra esfuerzos que varían sinusoidalmente con el tiempo y registrar la deformación y el desfase resultantes. De este modo se pueden calcular los valores del módulo de almacenamiento ( $E'$ ), módulo de pérdidas ( $E''$ ) y tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ) en función de la temperatura. Gracias a esta técnica se pueden estudiar las transiciones mecánicas que ocurren en el material, como la  $T_g$ , asociada a la  $T_g$ , o las transiciones secundarias  $T_\beta$ ,  $T_\gamma$ ...

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

Los ensayos se realizaron en un DMA Q800 de TA Instruments. Las probetas utilizadas se obtuvieron a partir de las placas cuadradas mediante una fresadora Roland CAMM-3 PNC3000 controlada con un ordenador. De esta manera se consiguieron probetas de tracción conformes a la norma ASTM D-638 tipo IV y se utilizó su parte central para realizar los ensayos. En todos los casos se utilizó la geometría de voladizo simple (single cantilever). La velocidad de calentamiento empleada fue de 4°C/min, la frecuencia de 1 Hz y la amplitud de la oscilación 15  $\mu\text{m}$ . Los barridos se realizaron entre -100 y 200°C.

#### **3.4.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

La orientación y dispersión de los CNT en la matriz de PA6 se estudió mediante microscopía electrónica de transmisión. Las muestras fueron cortadas en láminas de unos 100 nm a -20°C utilizando un ultramicrotomo. Se observó la parte central de las placas utilizadas para las medidas de conductividad volumétrica con un microscopio Tecnai Phillips con un voltaje de aceleración de 200 kV.

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se van a presentar y discutir los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización y ensayo empleados. En primer lugar se analiza la estructura de fases a través de los resultados calorimétricos y mecánico-dinámicos, a continuación se discute la morfología y nanoestructura mediante las micrografías obtenidas por TEM y por último, se analizan los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos y eléctricos.

### 4.1 Calorimetría diferencial de barrido

Se realizaron los análisis calorimétricos de las mezclas que contienen 0, 2, 4 y 6% de nanotubos de carbono moldeadas en molde frío y molde caliente, y a la mínima y máxima velocidad de inyección. Con el objetivo de simplificar el estudio, no se realizaron los análisis para las velocidades de inyección intermedias.

En primer lugar se mostrarán y discutirán los resultados obtenidos en el primer barrido de calentamiento, a continuación los del barrido de enfriamiento y por último los correspondientes al segundo barrido de calentamiento.

#### 4.1.1 Primer barrido de calentamiento

El primer barrido de calentamiento proporciona información de la muestra obtenida en las condiciones bajo las que ha sido moldeada y por lo tanto se va a poder estudiar si las diferentes condiciones empleadas durante el procesado tienen alguna repercusión en la estructura del material. Estos resultados servirán posteriormente para interpretar los ensayos mecánicos y las medidas de conductividad.

En la Figura 4.1 se muestran las curvas del primer barrido de calentamiento en las diferentes condiciones de procesado para la mezcla con un contenido en CNT del 2%. Se muestra únicamente la composición del 2% como ejemplo, ya que el resto de composiciones muestran un comportamiento similar.



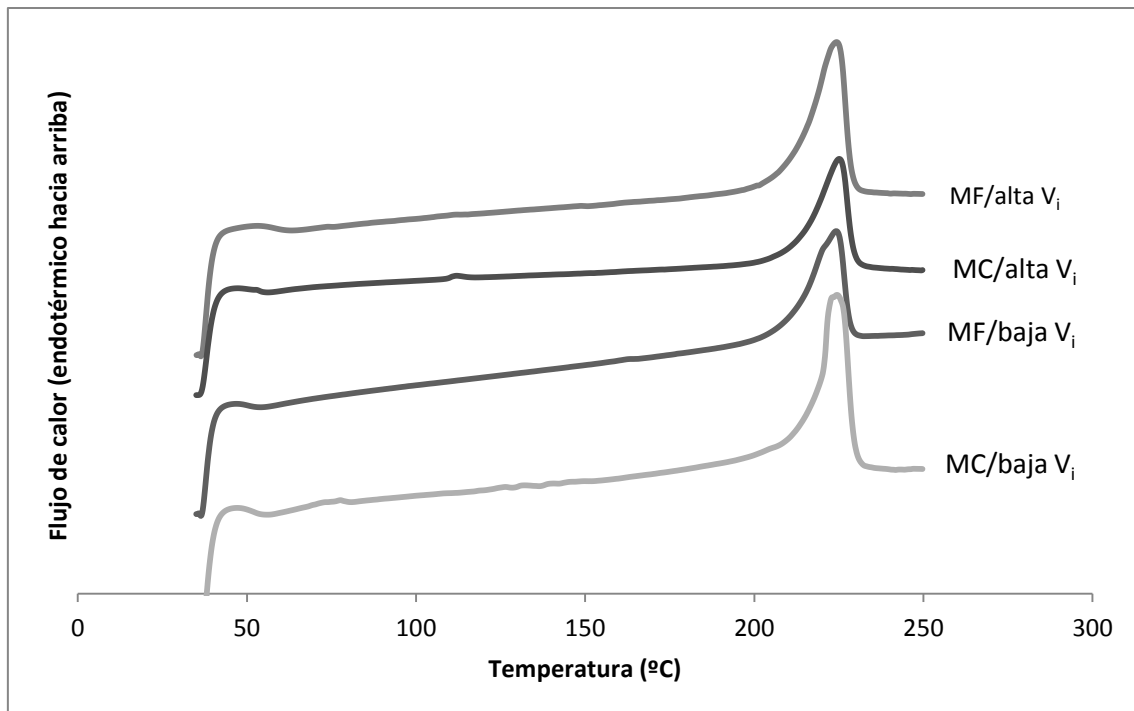


Figura 4.1. Termogramas correspondientes al primer barrido de calentamiento para la mezcla con 2% de CNT a diferentes temperaturas del molde y velocidades de inyección. Para facilitar la comparación, las curvas están desplazadas en el eje de ordenadas.

Todas las curvas de la Figura 4.1 muestran claramente el pico de fusión correspondiente a la PA6, pero la transición correspondiente a la  $T_g$  que debería aparecer a unos  $70^\circ\text{C}$  resulta inapreciable por medio de esta técnica. Este comportamiento es frecuente en polímeros semicristalinos. Por ello, la temperatura de transición vítrea se identificará mediante la técnica de DMTA que es más sensible en estos casos.

En la Figura 4.1 también se puede observar que las curvas obtenidas para las distintas  $T$  del molde y  $V_i$  son muy similares. En todas ellas, el máximo de los picos de fusión aparece a la misma temperatura (entre  $224$  y  $225^\circ\text{C}$ ), además de no apreciarse ninguna diferencia significativa en la forma de las curvas. Los resultados parecen indicar que ni la velocidad de inyección ni la temperatura del molde, al contrario de lo que se podía haber esperado, afectan significativamente al comportamiento térmico de las mezclas de PA6/CNT.

En ninguna de las curvas presentadas se puede observar ningún pico exotérmico a temperaturas inferiores a la  $T_m$  que sea indicativo de una cristalización fría. Esto permite suponer que la mezcla ha cristalizado

prácticamente por completo durante la solidificación del polímero en el interior del molde de inyección.

La Figura 4.2 muestra las curvas del primer barrido de calentamiento para las mezclas con diferente contenido de CNT en las condiciones de molde frío y baja  $V_i$  como ejemplo representativo del resto de mezclas obtenidas en otras condiciones.

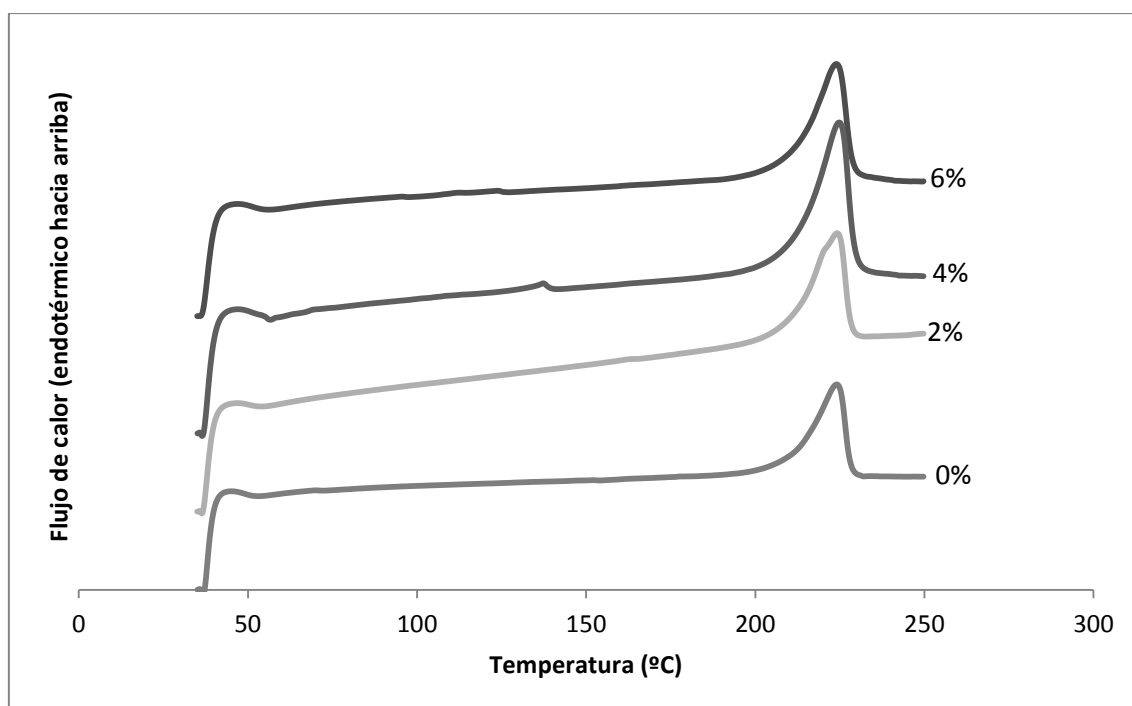


Figura 4.2. Termogramas correspondientes al primer barrido de calentamiento con molde frío y baja  $V_i$  para las mezclas con diferentes contenido en CNT. Para facilitar la comparación, las curvas están desplazadas en el eje de ordenadas.

Tampoco se aprecian en la Figura 4.2 diferencias significativas en la forma de las curvas, y las temperaturas de fusión obtenidas son similares. Como ya se mencionó en la Figura 4.1, tampoco aquí se aprecia cristalización fría a temperaturas bajas ni la transición correspondiente a la  $T_g$ .

La Tabla 4.1 muestra las entalpías y las temperaturas de fusión correspondientes al primer barrido de calentamiento de todas las composiciones y condiciones de procesamiento analizadas por DSC.

Tabla 4.1. Entalpías y temperaturas de fusión medidas en el primer barrido de calentamiento. Las entalpías presentadas corresponden a las entalpías por gramo de polímero.

|                             | <b>Molde Frío</b>                    |                              |                                      |                              |
|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|
|                             | <b>Baja <math>V_i</math></b>         |                              | <b>Alta <math>V_i</math></b>         |                              |
| <b>Contenido en CNT (%)</b> | <b><math>\Delta H_m</math> (J/g)</b> | <b><math>T_m</math> (°C)</b> | <b><math>\Delta H_m</math> (J/g)</b> | <b><math>T_m</math> (°C)</b> |
| 0                           | 66,8                                 | 224,1                        | 64,7                                 | 224,4                        |
| 2                           | 60,5                                 | 224,1                        | 63,5                                 | 224,4                        |
| 4                           | 64,2                                 | 224,7                        | 59,7                                 | 225,1                        |
| 6                           | 56,3                                 | 224,1                        | 54,0                                 | 224,7                        |
|                             | <b>Molde Caliente</b>                |                              |                                      |                              |
|                             | <b>Baja <math>V_i</math></b>         |                              | <b>Alta <math>V_i</math></b>         |                              |
| <b>Contenido en CNT (%)</b> | <b><math>\Delta H_m</math> (J/g)</b> | <b><math>T_m</math> (°C)</b> | <b><math>\Delta H_m</math> (J/g)</b> | <b><math>T_m</math> (°C)</b> |
| 0                           | 64,1                                 | 225,1                        | 61,7                                 | 225,7                        |
| 2                           | 60,3                                 | 224,4                        | 62,3                                 | 225,1                        |
| 4                           | 56,7                                 | 224,1                        | 56,9                                 | 224,4                        |
| 6                           | 62,1                                 | 224,7                        | 62,6                                 | 223,7                        |

Todas las temperaturas de fusión que se muestran en la Tabla 4.1 se encuentran en el intervalo de 223-225°C. Las pequeñas diferencias observables no son significativas y se puede considerar que están dentro del error experimental. Por lo tanto la temperatura de fusión de los sistemas PA6/CNT moldeadas por inyección no cambia ni con el contenido en CNT, ni con la  $V_i$  ni con la T del molde.

En cuanto a las entalpías de fusión, se puede advertir que hay algunas diferencias, pero no siguen un patrón determinado tanto si se estudia el efecto del contenido en CNT, de la T del molde o de la  $V_i$ . Un ejemplo ilustrativo puede ser el efecto de la  $V_i$  en molde caliente para cada composición. Con un contenido en CNT del 0%, al aumentar la  $V_i$  la  $\Delta H_m$  disminuye. En el caso del 2%, un aumento de  $V_i$  supone un aumento de la entalpía de fusión. Por último, en los casos de un contenido en CNT del 4 y 6%, la  $\Delta H_m$  no varía con la velocidad de inyección.

Con los valores de  $\Delta H_m$  se calculó el porcentaje de cristalinidad de las mezclas, obteniendo un valor promedio para todas ellas de  $26,5 \pm 1,5\%$ . En otras matrices poliméricas, como el LDPE [27], un aumento en la temperatura del molde supone un aumento en la cristalinidad. Este comportamiento no se

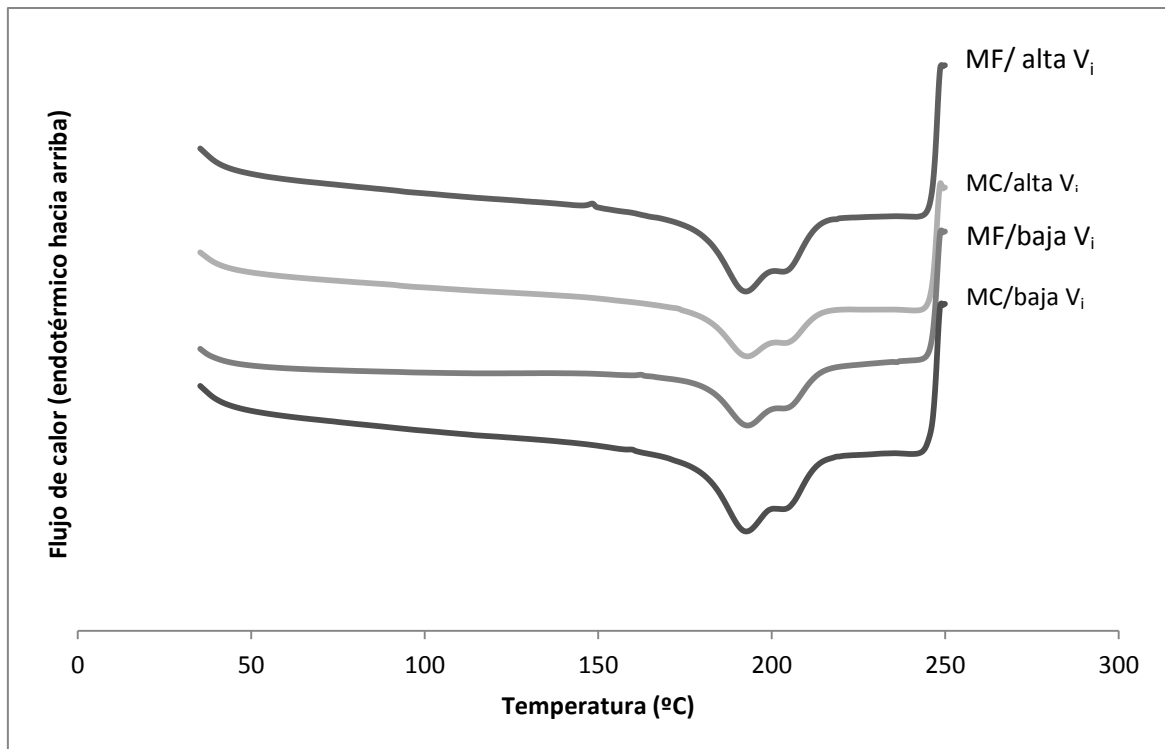
observa en los resultados obtenidos, lo que sugeriría una alta velocidad de cristalización de la PA6 desde el fundido.

En resumen, teniendo en cuenta los resultados presentados anteriormente puede concluirse que ni el contenido en CNT, ni la velocidad de inyección ni la temperatura del molde influyen en el porcentaje de cristalinidad del sistema PA6/CNT. Los resultados parecen indicar que la velocidad de cristalización de la PA6 es muy rápida, y cristaliza al máximo durante su enfriamiento en el molde durante el proceso de inyección a pesar de trabajar en diferentes condiciones de procesado.

#### **4.1.2 Barrido de enfriamiento**

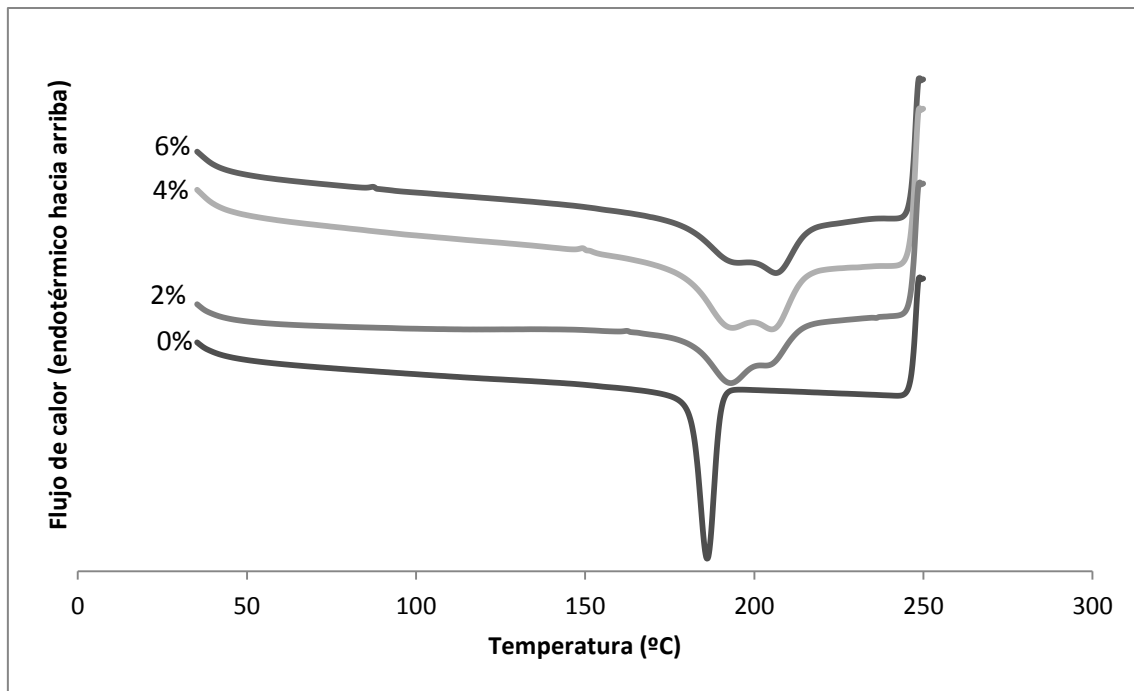
El primer barrido de calentamiento destruye la historia térmica de las mezclas. Esto hace que en el subsiguiente barrido de enfriamiento desaparezcan los posibles efectos que pudiesen haber causado tanto la  $V_i$  como la  $T$  del molde. Por lo tanto las diferencias que puedan encontrarse serán debidas únicamente al contenido en CNT.

La Figura 4.3 muestra las curvas correspondientes al barrido de enfriamiento en las diferentes condiciones de procesado para la mezcla con un porcentaje de nanotubos del 2% a modo de ejemplo. Como puede observarse, se confirma que las condiciones de inyección no tienen influencia en las curvas, ya que en todos los casos su forma es similar. Cabe destacar que se observa claramente un doble pico de cristalización. En el caso de esta composición, el pico de menor temperatura es más intenso que el de mayor  $T$ . El origen y evolución de este doble pico se discute a continuación, mediante el análisis de las curvas obtenidas para diferentes contenidos en CNT.



*Figura 4.3. Termogramas correspondientes al barrido de enfriamiento para la mezcla con 2% en CNT a diferentes temperaturas del molde y velocidades de inyección. Para facilitar la comparación, las curvas están desplazadas en el eje de ordenadas.*

La Figura 4.4 muestra las curvas del barrido de enfriamiento para las mezclas con diferente contenido en CNT en las condiciones de molde frío y baja  $V_i$  a modo de ejemplo, ya que las curvas obtenidas en molde caliente a otras  $V_i$  eran muy similares.



*Figura 4.4. Termogramas correspondientes al barrido de enfriamiento con molde frío y baja  $V_i$  para las mezclas con diferentes contenido en CNT. Para facilitar la comparación, las curvas están desplazadas en el eje de ordenadas.*

Como puede observarse, la PA6 pura presenta un pico simple de cristalización aproximadamente a 185°C. Las composiciones con nanotubos, sin embargo, muestran un pico de cristalización doble, situándose el de menor temperatura a  $T$  ligeramente superiores pero próximas al correspondiente a la PA6 pura. Además, si se compara el doble pico de fusión, a medida que aumenta el contenido de nanotubos la intensidad relativa de cada uno de ellos varía, siendo el pico de mayor temperatura más intenso a mayores contenidos en nanotubos. Sin embargo, la  $T$  a la que aparece cada pico apenas cambia. La Figura 4.5 muestra con detalle como varía la forma de los picos al aumentar el contenido en CNT.

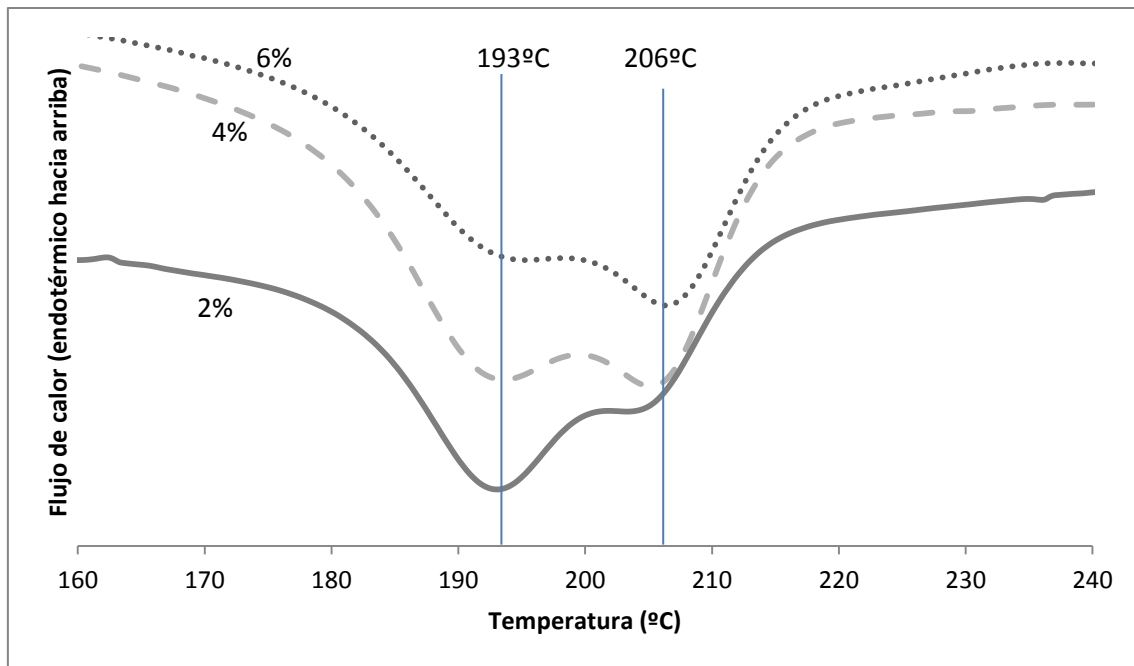


Figura 4.5. Detalle de los picos mostrados en la Figura 4.4.

Este doble pico indica la presencia de dos poblaciones de cristales diferentes. El pico situado a mayores temperaturas correspondería a la población de cristales más perfectos y que, por tanto, cristalizan a mayores T.

La Tabla 4.2 construida a partir del análisis de todos los termogramas obtenidos muestra la entalpía y la temperatura de cristalización de las mezclas.

Tabla 4.2. Entalpías y temperaturas de cristalización medidas en el barrido de enfriamiento. Las entalpías presentadas corresponden a las entalpías por gramo de polímero. Las  $T_c$  pertenecen al máximo del pico con mayor intensidad relativa.

| <b>Molde Frío</b>           |                                      |                              |                                      |                              |
|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|
|                             | <b>Baja <math>V_i</math></b>         |                              | <b>Alta <math>V_i</math></b>         |                              |
| <b>Contenido en CNT (%)</b> | <b><math>\Delta H_c</math> (J/g)</b> | <b><math>T_c</math> (°C)</b> | <b><math>\Delta H_c</math> (J/g)</b> | <b><math>T_c</math> (°C)</b> |
| 0                           | -61,4                                | 186,0                        | -60,2                                | 185,6                        |
| 2                           | -58,6                                | 193,3                        | -65,4                                | 192,6                        |
| 4                           | -53,8                                | 205,3                        | -51,6                                | 205,9                        |
| 6                           | -51,2                                | 206,3                        | -50,8                                | 206,6                        |
| <b>Molde Caliente</b>       |                                      |                              |                                      |                              |
|                             | <b>Baja <math>V_i</math></b>         |                              | <b>Alta <math>V_i</math></b>         |                              |
| <b>Contenido en CNT (%)</b> | <b><math>\Delta H_c</math> (J/g)</b> | <b><math>T_c</math> (°C)</b> | <b><math>\Delta H_c</math> (J/g)</b> | <b><math>T_c</math> (°C)</b> |
| 0                           | -60,4                                | 185,6                        | -62,9                                | 185,6                        |
| 2                           | -56,2                                | 192,6                        | -56,7                                | 192,9                        |
| 4                           | -52,2                                | 205,9                        | -53,9                                | 204,9                        |
| 6                           | -52,7                                | 206,6                        | -61,1                                | 204,9                        |

La Tabla 4.2 muestra que la  $T_c$  no cambia variando la  $V_i$  a una  $T$  del molde y contenido en CNT determinada ni variando la temperatura del molde a una  $V_i$  y contenido en CNT determinada. Tal y como se comentaba al comienzo de este apartado, los resultados indican que los efectos que podían haber causado las condiciones de procesado han desaparecido.

Por el contrario, si se comparan las  $T_c$  para diferentes composiciones, se observa que su tendencia es aumentar según aumenta el contenido en CNT. En la composición del 0% la cristalización se lleva a cabo a una temperatura aproximada de 185°C. En el caso de las composiciones de 2, 4 y 6% en CNT, la cristalización se lleva a cabo a temperaturas más altas, formándose dos poblaciones de cristales más perfectas que en el caso del 0%. Los nanotubos están por tanto facilitando la cristalización de la matriz polimérica probablemente debido a su efecto nucleante [34].

Los valores de  $\Delta H_c$  que se aprecian en la Tabla 4.2 parecen seguir una tendencia. A una  $T$  del molde y una velocidad de inyección determinada, los valores de la entalpía de cristalización disminuyen según aumenta el contenido en nanotubos. Además, estos valores son muy similares para una misma



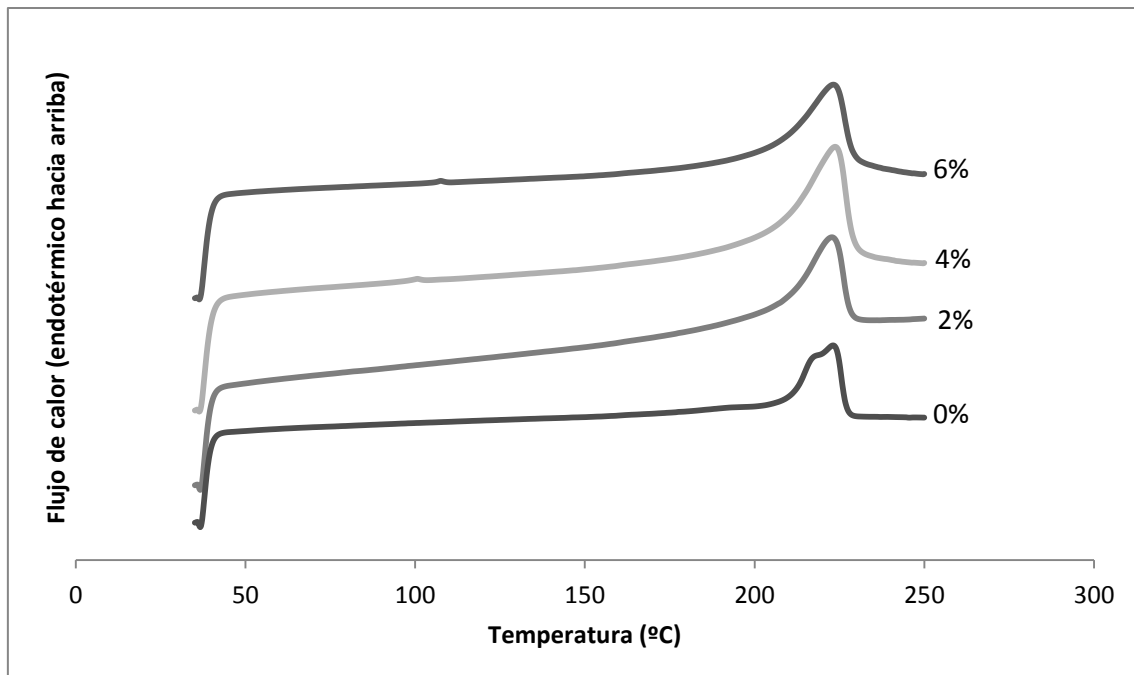
composición en sus 4 diferentes condiciones: molde frío con velocidades baja y alta y molde caliente con velocidades baja y alta. Los dos únicos valores que no siguen esta tendencia son los correspondientes a la composición del 2% en molde frío y alta  $V_i$  y a la composición del 6% en molde caliente y alta  $V_i$ , que podría deberse a errores experimentales. Una vez más, parece que las condiciones de procesado no provocan cambios en el comportamiento térmico de las mezclas, pero sí el contenido en CNT.

Con estos resultados se puede concluir que los nanotubos están ejerciendo de agentes nucleantes. Al mismo tiempo la  $\Delta H_c$  y por lo tanto el porcentaje de cristalinidad disminuye debido quizás al choque que se origina entre cristales en el frente de crecimiento a causa de una mayor formación de núcleos [4].

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

Con el fin de avanzar en el conocimiento del proceso de cristalización de la PA6 y el efecto de la adición de CNT, se analizó lo que ocurre en el segundo barrido de calentamiento. Como sucedía en el caso del barrido de enfriamiento es de esperar que las condiciones de procesado no influyan en el comportamiento térmico de las mezclas, cuya historia térmica se destruyó en el barrido previo.

En la Figura 4.6 se muestran las curvas correspondientes a las mezclas en condiciones de T del molde frío y baja  $V_i$  como ejemplo representativo de las demás condiciones de procesado.



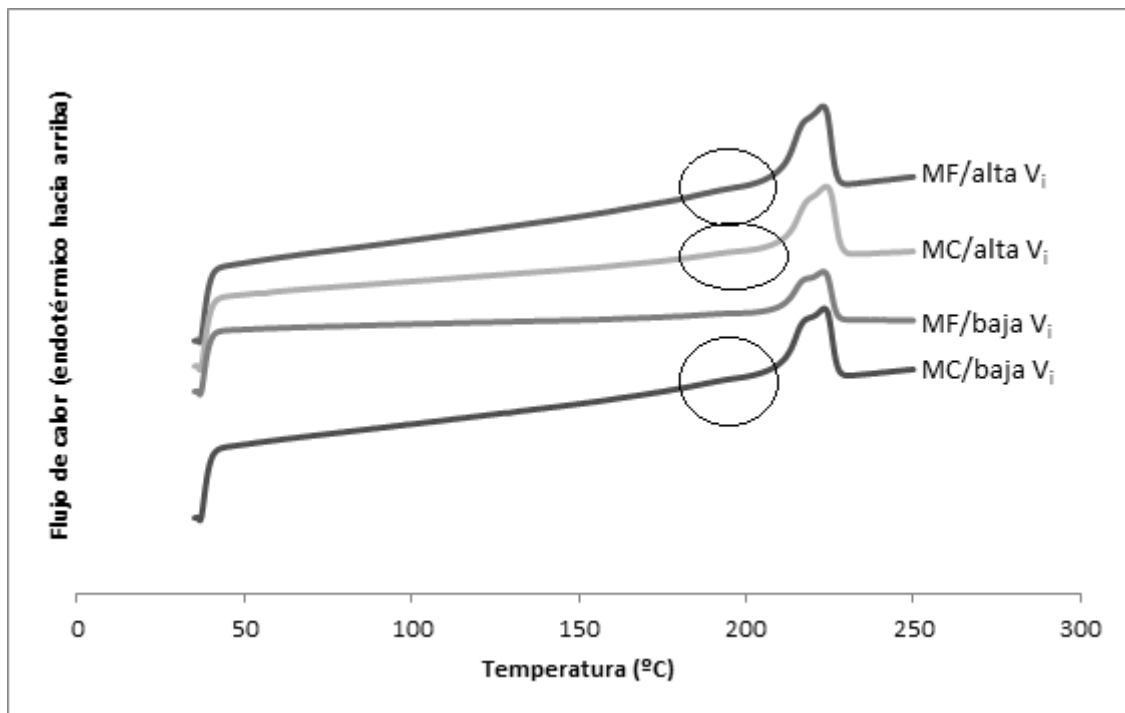
*Figura 4.6. Termogramas correspondientes al segundo barrido de calentamiento con molde frío y baja  $V_i$  para las mezclas con diferentes contenido en CNT. Para facilitar la comparación, las curvas están desplazadas en el eje de ordenadas.*

La Figura 4.6 muestra la aparición de un doble pico de fusión en la composición del 0% a temperaturas próximas a 210°C. Las demás composiciones muestran únicamente un solo pico de fusión, cuyo máximo aparece aproximadamente a una temperatura entre 222 y 223°C.

En ninguno de los casos aparece un pico exotérmico que sea indicativo de una cristalización fría durante el calentamiento. Esto demuestra que las mezclas han cristalizado todo lo posible durante el barrido de enfriamiento previo.

Exceptuando la composición del 0%, las demás curvas tienen una forma similar por lo que parece que un aumento en el contenido de CNT no supone ningún cambio en las mezclas.

Debido a que la composición del 0% es la que presenta la anomalía del doble pico, se elige esta composición para realizar la Figura 4.7, que muestra el efecto de la T del molde y de la velocidad de inyección.



*Figura 4.7. Termogramas correspondientes al segundo barrido de calentamiento para la mezcla con 0% de CNT a diferentes temperaturas del molde y velocidades de inyección. Para facilitar la comparación, las curvas están desplazadas en el eje de ordenadas.*

Las curvas que aparecen en la Figura 4.7 son todas muy similares por lo que, tal y como se observó en el barrido de enfriamiento, las condiciones de procesado ya no tienen influencia en el comportamiento térmico de las mezclas. Exceptuando la curva correspondiente a las condiciones de molde frío y baja  $V_i$ , en las demás se puede apreciar un hombro ancho y poco intenso, difícil de detectar, a una temperatura próxima de 200°C, el cual se muestra rodeado por un círculo. Todas las condiciones muestran el doble pico de fusión. Se realiza un aumento de esta zona para visualizar mejor tanto el doble pico como el hombro ancho.

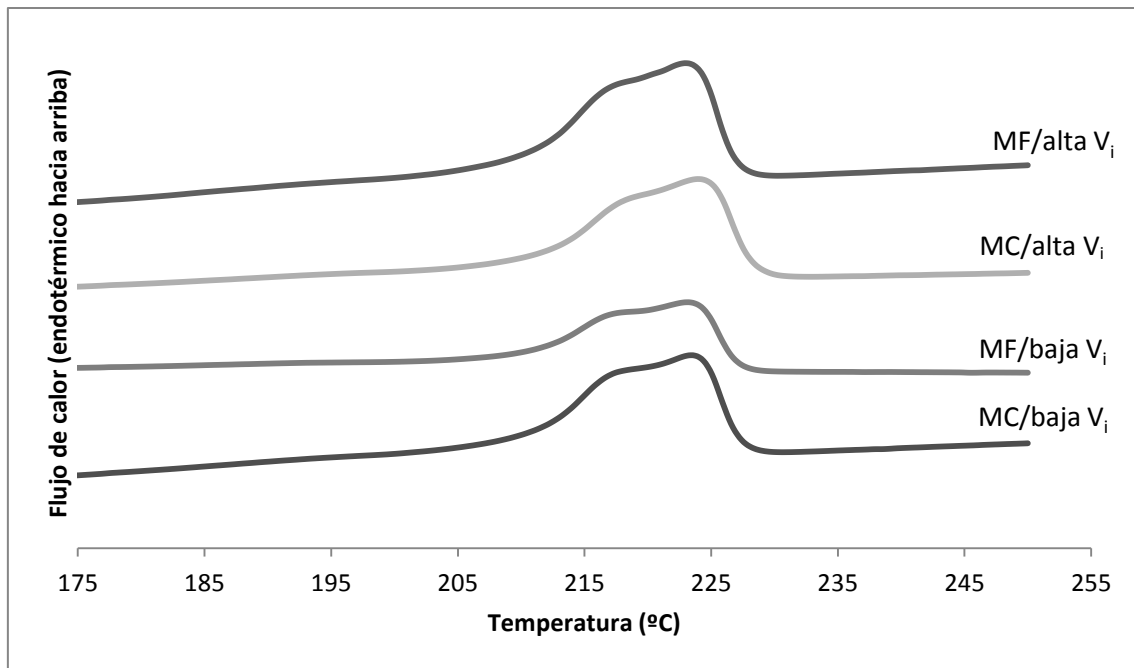


Figura 4.8. Detalle de los picos mostrados en la Figura 4.7.

Tanto el hombro ancho como el primer pico de fusión corresponderían a la fusión de los cristales imperfectos que se habían formado durante el barrido de enfriamiento. Simultáneamente a esta fusión, se produce la recristalización durante el barrido para dar cristales más perfectos, los cuales funden a temperaturas más altas del orden de 225°C, apareciendo así el segundo pico de fusión. Análisis calorimétricos realizados con la misma matriz polimérica [25, 35-37] muestran este doble pico y sugieren que puede deberse a la presencia de cristales en las formas monoclinica  $\alpha$  más estable y pseudohexagonal  $\gamma$ , correspondientes a los máximos de los picos de alta y baja temperatura respectivamente, causados por el polimorfismo de la PA6.

En el caso de las composiciones 2, 4 y 6% de contenido en CNT, dada la capacidad nucleante antes mencionada de los nanotubos, los cristales que se formaban eran más perfectos ya que cristalizaban a temperaturas más altas. Por ello no fundirían a T tan bajas como lo hacen los del 0% y en consecuencia solo se aprecia un único pico de fusión en la Figura 4.6. Esto no implica que en estas composiciones no se dé también una fusión y posterior recristalización, pero de haberlas es a temperaturas tan próximas a la fusión que no se pueden apreciar los dos picos.

## 4.2 Análisis mecánico-dinámico

Se realizaron los análisis mecánico-dinámicos de las mezclas con 0 y 6% de contenido en CNT en las condiciones de molde frío y baja  $V_i$  y molde caliente y alta  $V_i$ . Se eligieron estas mezclas con el fin de estudiar los extremos de las composiciones y las condiciones de inyección, y poder visualizar así mejor los posibles efectos.

Gracias a estos análisis se va a poder determinar la  $T_g$  de las diferentes mezclas, algo que no se ha podido precisar mediante los análisis calorimétricos.

En primer lugar se va a analizar el efecto de las condiciones de procesado comparando el módulo de almacenamiento y la tangente de pérdidas de una misma composición. A continuación se analizará el efecto del contenido en nanotubos comparando las curvas en unas mismas condiciones de procesado. Por último se muestran todas las  $T_g$  obtenidas a partir del máximo del pico de la curva de la tangente de pérdidas.

### 4.2.1 Efecto de las condiciones de procesado

La Figura 4.9 muestra la tangente de pérdidas frente a la temperatura para la composición del 0% en CNT de las diferentes condiciones de inyección. Las curvas correspondientes a la mezcla del 6% presentan un comportamiento similar.

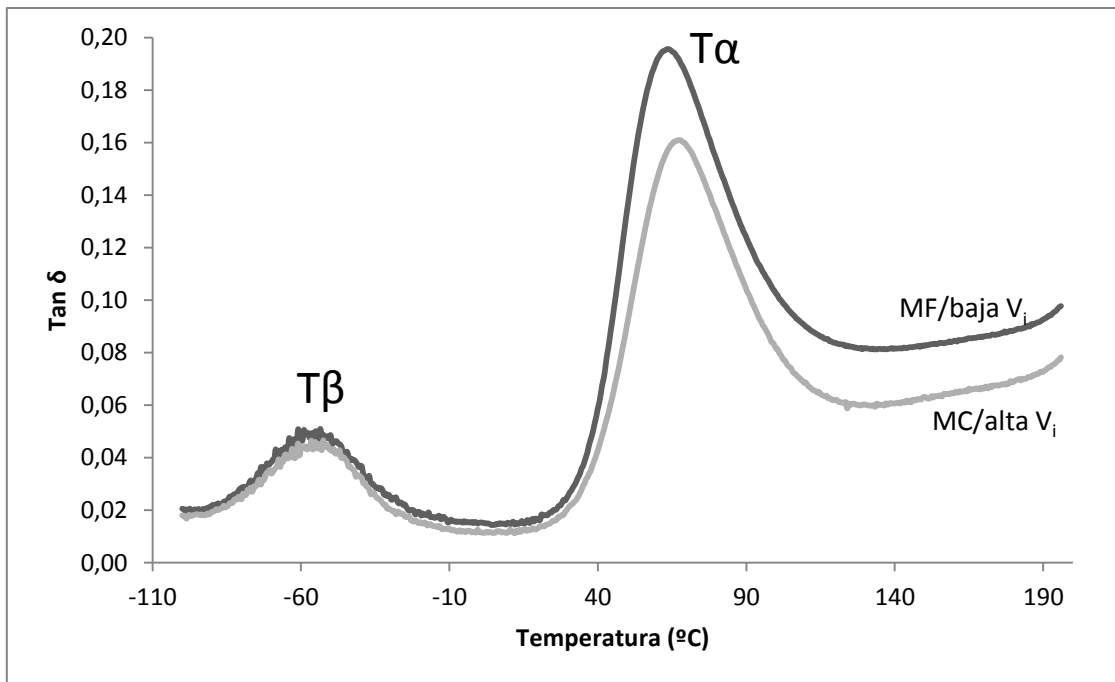


Figura 4.9. Variación de tangente de pérdidas con la temperatura para la mezcla con un contenido en CNT del 0% en las condiciones de molde frío y baja  $V_i$  y molde caliente y alta  $V_i$ .

En la Figura 4.9 se pueden apreciar dos picos para cada curva. El primero de ellos, cuyo máximo se puede observar a una temperatura aproximada de  $-60^{\circ}\text{C}$ , corresponde a la transición  $T_{\beta}$  de la PA6. Las transiciones secundarias se deben al movimiento de segmentos de cadena de tamaño inferior al de la  $T_g$ , a grupos laterales, etc. Como puede observarse, esta transición es prácticamente idéntica en las dos condiciones diferentes de procesado.

El segundo pico presenta un máximo a una temperatura aproximada de  $70^{\circ}\text{C}$  y está asociado a la transición vítrea. En este trabajo se ha evaluado la  $T_g$  como la  $T$  correspondiente al máximo de la transición  $T_{\alpha}$ . El pico correspondiente a las condiciones de molde frío y baja  $V_i$  es más intenso. Tras el pico, la caída de ambas curvas es muy parecida y la anchura de los picos es similar en ambos casos.

Las  $T_g$  correspondientes al molde frío y baja  $V_i$  y molde caliente y alta  $V_i$  son  $64,2$  y  $70,2^{\circ}\text{C}$  respectivamente. Este aumento de la  $T_g$  puede ser debido a una mayor cristalinidad provocada por una mayor temperatura del molde. Los resultados obtenidos en los análisis calorimétricos indican que la cristalinidad no cambia con las condiciones de procesado. Normalmente, los ensayos mecánico-dinámico son más sensibles que los análisis calorimétricos ya que en estos se dan procesos complicados de fusión-cristalización. Por lo tanto, parece que la

temperatura del molde sí influye en la cristalinidad de las mezclas, haciendo que sea mayor a mayor T del molde.

Más información se puede obtener mediante el análisis de  $E'$ , que se muestra en la figura 4.10.

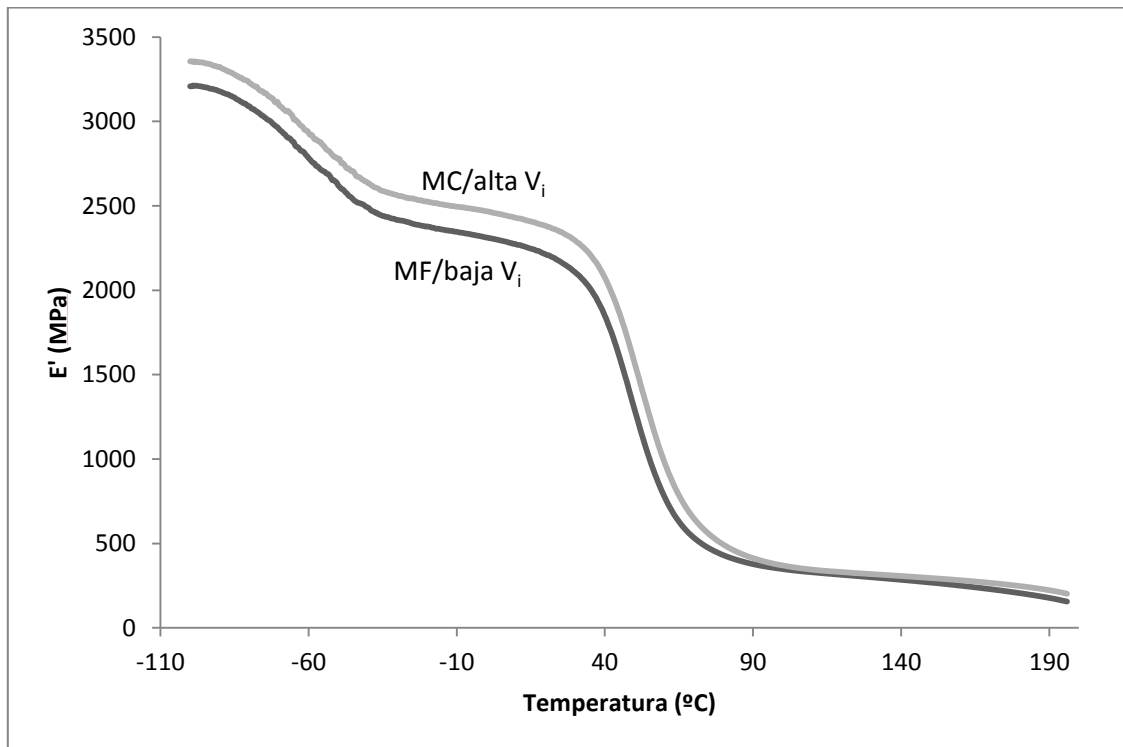


Figura 4.10. Variación del módulo de almacenamiento con la temperatura para la mezcla con un contenido en CNT del 0% en las condiciones de molde frío y baja  $V_i$  y molde caliente y alta  $V_i$ .

La forma de las curvas es muy similar en ambas condiciones, pero la curva correspondiente al molde caliente y alta  $V_i$  presenta mayores valores del módulo de almacenamiento. Esto refuerza el argumento de que las mezclas inyectadas en molde caliente son más cristalinas.

#### 4.2.2 Efecto del contenido en CNT

Para ver el efecto del contenido en CNT se analizará la mezcla obtenida a igual temperatura del molde y  $V_i$  con diferentes porcentajes de nanotubos. Como ejemplo, en la Figura 4.11 se representa el cambio de la tangente de pérdidas con la temperatura en las condiciones de molde caliente y alta  $V_i$  para las mezclas del 0 y 6% en CNT.

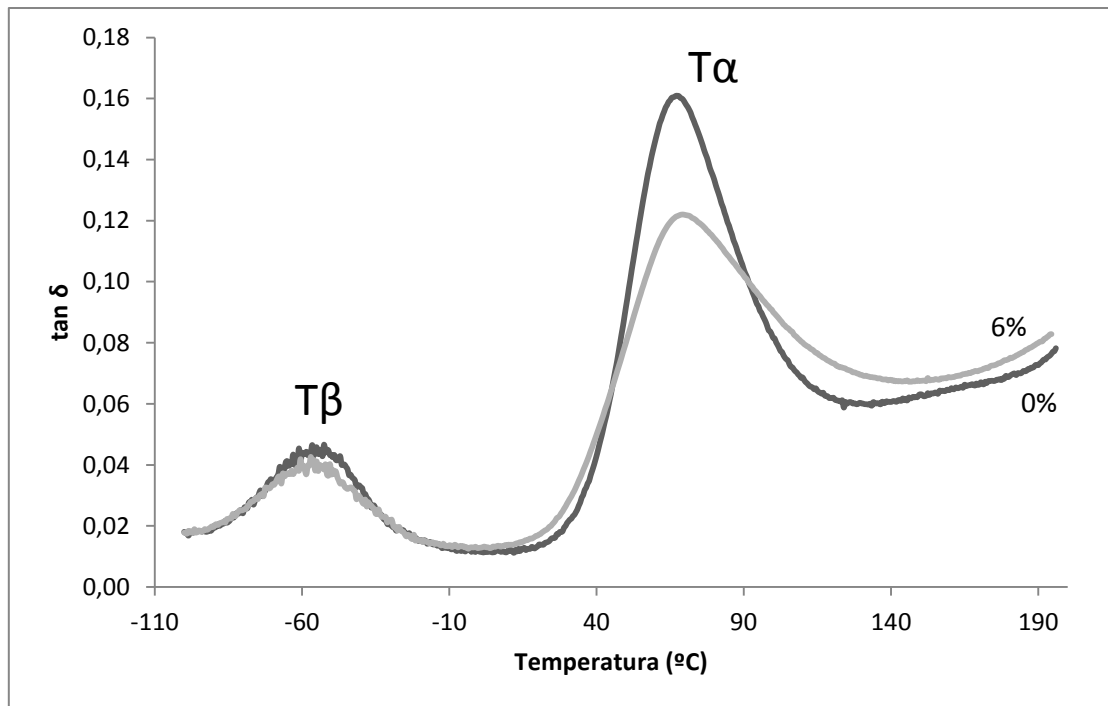


Figura 4.11. Variación de tangente de pérdidas con la temperatura en las condiciones de molde caliente y alta  $V_i$  para las mezclas con un contenido en CNT del 0 y 6%.

En este caso también se pueden apreciar dos picos para cada curva que corresponden a la  $T_\beta$  y a la  $T_\alpha$ . Los picos correspondientes a la  $T_\beta$  son iguales para las distintas composiciones, sin embargo el pico correspondiente a la transición vítrea es diferente en cada composición. El pico correspondiente a la mezcla del 0% en CNT es más intenso, aunque el de la mezcla del 6% es más ancho y presenta una caída menos brusca tras el máximo que la mezcla pura. Los valores de la  $T_g$  determinados como la T del máximo son 70'2 y 72'4°C para las mezclas de 0 y 6% respectivamente.

La diferencia de anchuras en los picos apreciable en la Figura 4.11 es debido a la presencia de CNT. Los nanotubos están dificultando y retrasando el movimiento de la matriz polimérica haciendo que el pico se ensanche. Existe por tanto una interacción entre los CNT y las cadenas de PA6.

En la Figura 4.12 se muestra la variación del módulo de almacenamiento con la temperatura para las diferentes composiciones de CNT:



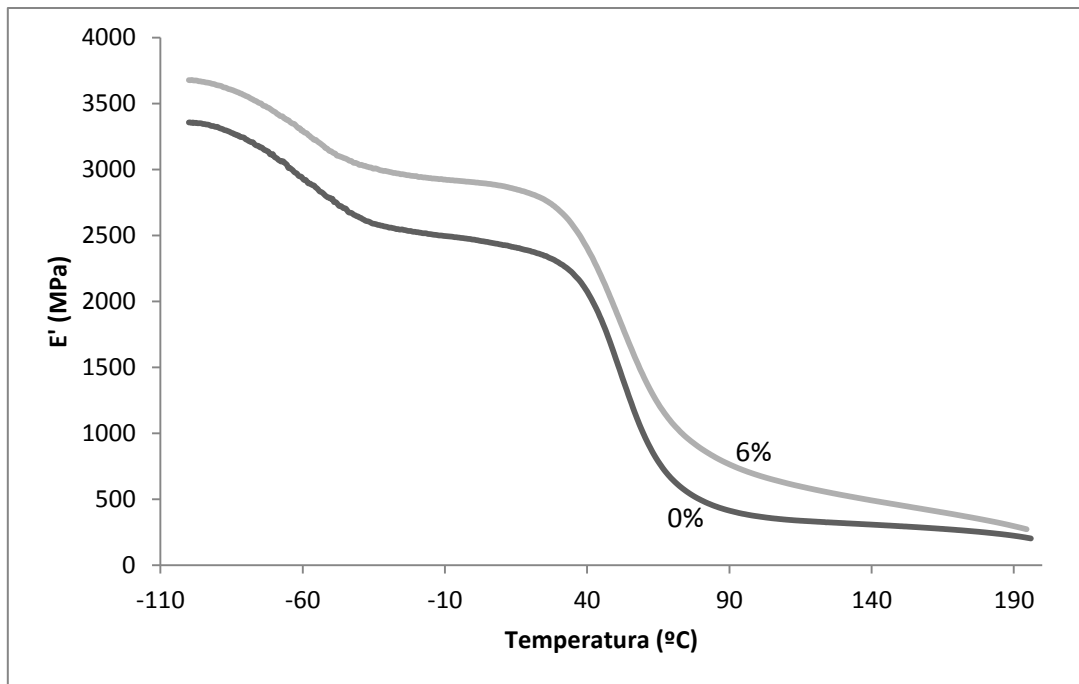


Figura 4.12. Variación del módulo de almacenamiento con la temperatura en las condiciones de molde caliente y alta  $V_i$  para las mezclas con un contenido en CNT del 0 y 6%.

Como puede verse, las curvas tienen una forma similar, pero los valores de  $E'$  para la mezcla con un contenido de CNT del 6% son mayores. Los nanotubos son mucho más rígidos que la matriz polimérica, lo cual hacen que a una  $T$  determinada el valor de  $E'$  sea mayor.

#### 4.2.3 Estudio de las temperaturas de transición vítreas

La tabla 4.3 recoge las  $T_g$  de los cuatro análisis mecánico-dinámico realizados.

Tabla 4.3. Valores de la  $T_g$  para las diferentes composiciones en las diferentes condiciones de inyección.

|                             | <i>MF/baja <math>V_i</math></i> | <i>MC/alta <math>V_i</math></i> |
|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| <i>Contenido en CNT (%)</i> | <i><math>T_g</math> (°C)</i>    | <i><math>T_g</math> (°C)</i>    |
| 0                           | 64,2                            | 70,2                            |
| 6                           | 69,1                            | 72,4                            |

Con la información obtenida en los diferentes apartados y a pesar de los resultados obtenidos en los análisis calorimétricos, parece que las condiciones de procesado afectan al porcentaje de cristalinidad. Este cambio de cristalinidad se ha atribuido a la temperatura del molde, siendo mayor la cristalinidad cuanto

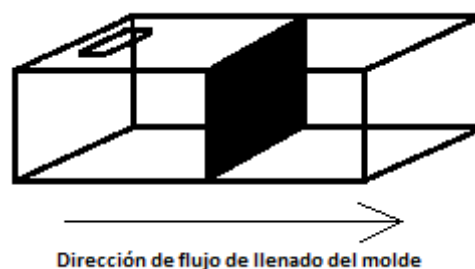
mayor es ésta. Esto se traduce en un aumento de la  $T_g$ , tal y como se observa en la Tabla 4.3.

Por otro lado, un aumento en el contenido de CNT también hace que la  $T_g$  aumente. En este caso esto es debido a la interacción que surge entre las cadenas de PA6 y los nanotubos de carbono, lo cual hacen que se retrase el movimiento de las matriz polimérica.

### 4.3 Microscopía electrónica de transmisión

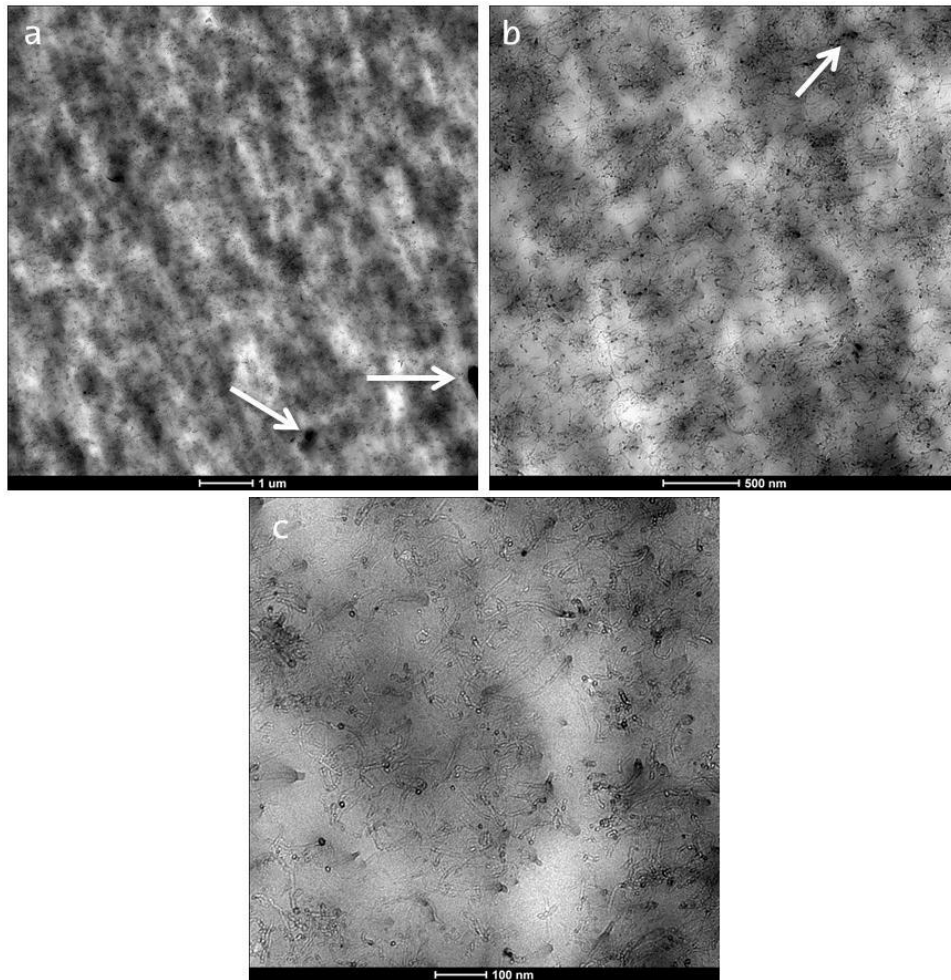
Con el fin de observar el efecto de las condiciones de inyección en la estructura de los nanocomposites, y especialmente en la orientación de los nanotubos de carbono, se observó la parte central de las placas obtenidas para las medidas de conductividad de las mezclas con un contenido en CNT del 6% en condiciones de molde frío a velocidades de inyección baja y alta. Se eligió el contenido en CNT del 6% ya que es el que mayor contenido en nanotubos tiene y por lo tanto será más fácil apreciar la posible orientación, la dispersión, los aglomerados... Las posibles diferencias observadas serán debidas únicamente a la velocidad de inyección. Es de esperar que a mayor velocidad de inyección, mayor sea la orientación de los CNT.

El plano que se observó fue el perpendicular a la base de la placa (Figura 4.13), por lo que se va a poder apreciar si existe orientación de los CNT en la dirección a través de la cual se va a medir la conductividad eléctrica.



*Figura 4.13. Representación de la placa cuadrada con el plano que se observa por TEM en negro y con la muesca rectangular en la parte superior izquierda.*

La Figura 4.14 muestra las micrografías correspondientes a la mezcla con un 6% en CNT en molde frío y baja  $V_i$ . Las correspondientes a la mezcla con un 6% en CNT en molde frío y alta  $V_i$  se estudiarán a continuación.



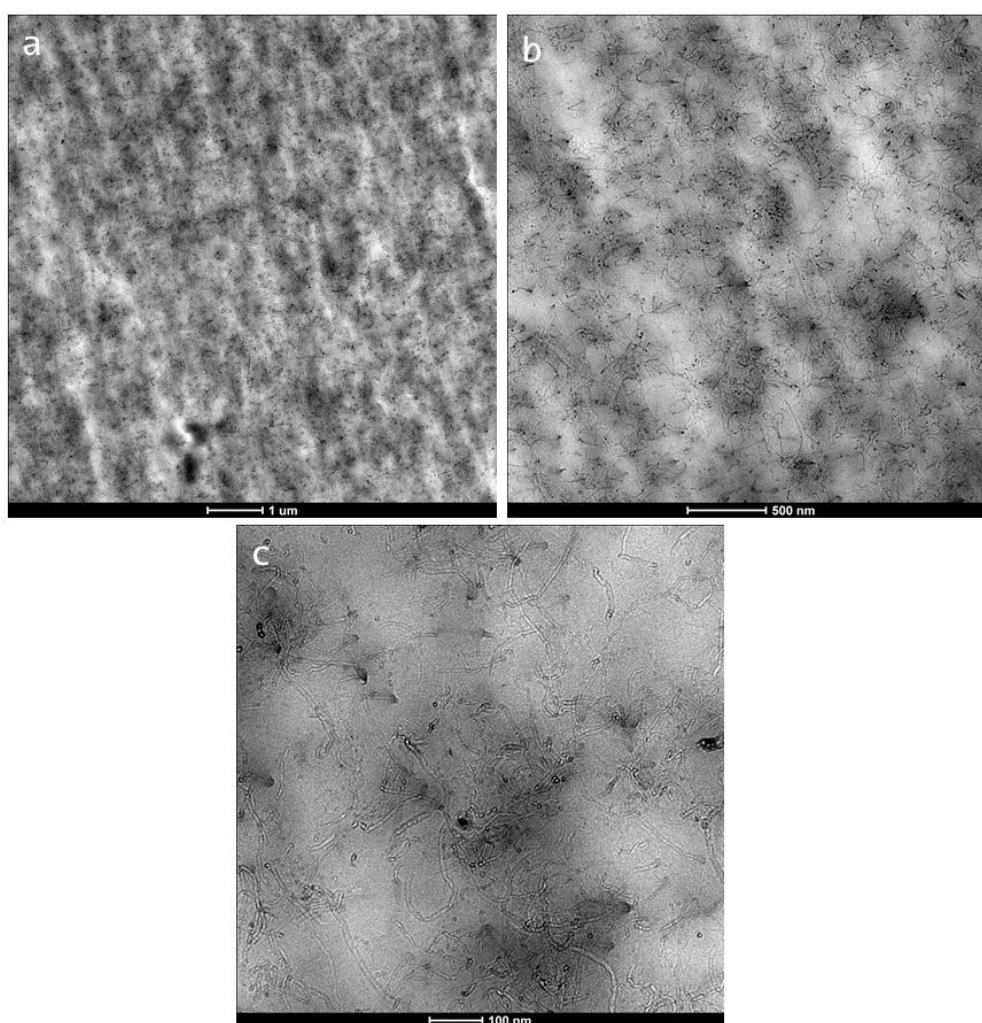
*Figura 4.14. Micrografías de TEM de la mezcla con un contenido en CNT de 6% en molde frío y baja  $V_i$ . a) 5000 aumentos, b) 14500 aumentos y c) 50000 aumentos.*

La Figura 4.14 muestra dos zonas bien diferenciadas. Las zonas más oscuras de un color gris son aquellas en las que los CNT están presentes. Las zonas más claras corresponden a las zonas en las cuales no están presentes los nanotubos, y por lo tanto solo hay matriz polimérica. Las zonas oscuras se encuentran en mayor proporción, habiendo solo unas pocas zonas claras. A pesar de ello, parece que no se ha llegado al límite de percolación ya que estas zonas carentes de CNT impiden que se forme una red de nanotubos continua. El estudio de las propiedades eléctricas permitirá confirmar esta observación.

Se pueden apreciar pocos aglomerados (parte inferior de la Figura 4.14a y esquina superior derecha de la Figura 4.14b que se muestran con flechas blancas) los cuales se manifiestan como puntos totalmente negros. Por lo tanto, las micrografías muestran una buena dispersión de los CNT en la matriz de PA6.

La definición del grado de orientación de los nanotubos en la matriz polimérica no resulta evidente ni sencilla. Algunos estudios [22] se han basado en medidas de dispersión de rayos X de ángulo amplio (WAXS) para la evaluación de la orientación. En este trabajo, por su complejidad práctica, no se pudo llevar a cabo, por lo que el grado de orientación se deduce de la simple observación de las micrografías. Tanto en la Figura 4.14b como en la 4.14c no se aprecia una orientación preferente de los CNT.

La Figura 4.15 muestra las micrografías de la mezcla con un 6% de contenido en CNT en molde frío y a una velocidad de inyección alta.



*Figura 4.15. Micrografías de TEM de la mezcla con un contenido en CNT de 6% en molde frío y alta  $V_i$ . a) 5000 aumentos, b) 14500 aumentos y c) 50000 aumentos.*

En la Figura 4.15 no se observan diferencias significativas respecto a la Figura 4.14. Como sucedía en el caso anterior, se observa una buena dispersión de los nanotubos y una escasa presencia de aglomerados.

En este caso tampoco parece haber una orientación preferente de los nanotubos, por lo que parece que la velocidad de inyección no influye de forma fácilmente medible en la orientación de los CNT.

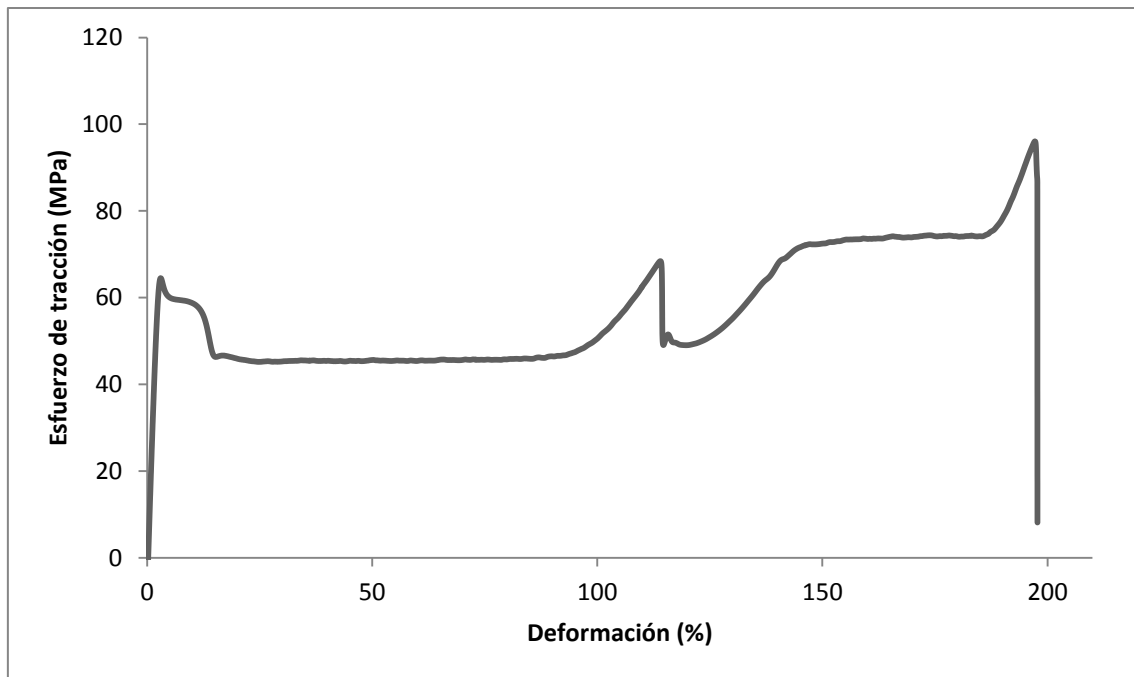
La única diferencia significativa que se puede apreciar es que a alta  $V_i$  los nanotubos parecen estar más extendidos que en el caso de baja  $V_i$ , en el cual parecen estar más ovillados.

Sería necesario utilizar técnicas más avanzadas de tratamiento de imágenes y observar más planos para poder sacar conclusiones claras acerca de la orientación de los nanotubos en muestras preparadas con distintas velocidades de inyección.

#### **4.4 Ensayos de tracción**

En la mayoría de las aplicaciones prácticas de cualquier material están presentes los esfuerzos mecánicos. Con el fin de analizar el comportamiento mecánico del sistema PA6/CNT se realizaron ensayos de tracción para las diferentes condiciones de procesado. Como se comentó en el apartado experimental, únicamente fue posible obtener 3 probetas por composición, dado la cantidad disponible de material. A pesar de que la norma indica la necesidad de realizar un mayor número de ensayos para cada valor, en este trabajo se considerará significativo el resultado obtenido.

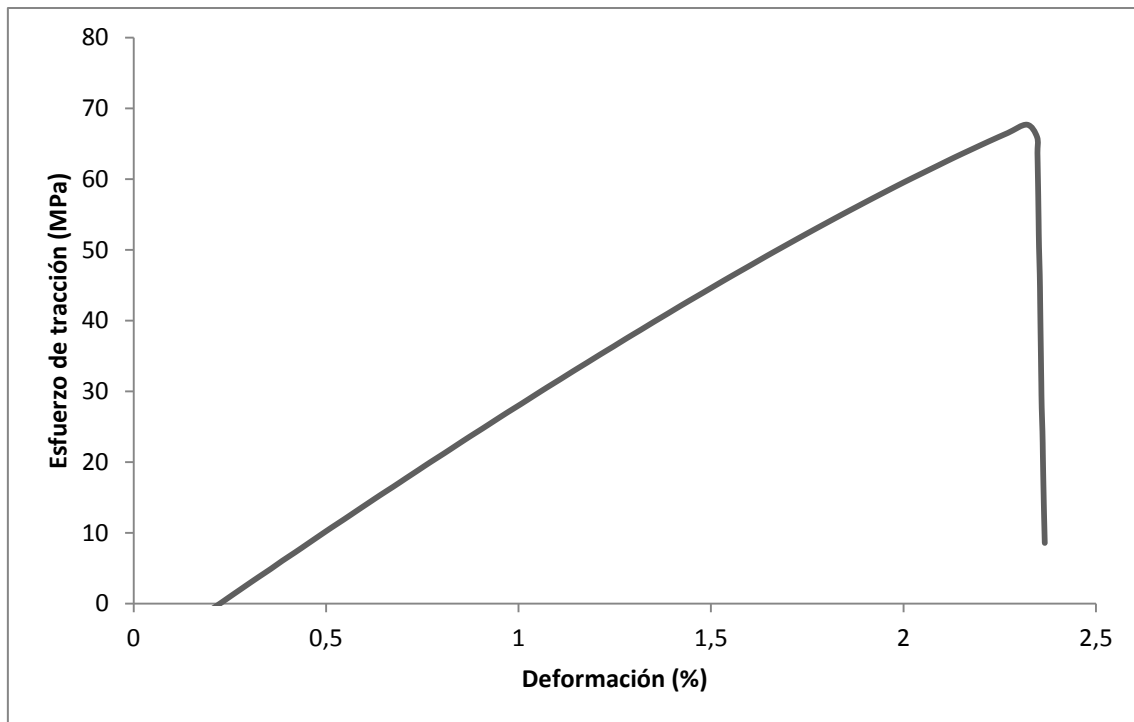
En primer lugar se va a analizar la curva de tracción de la PA6 pura. En la Figura 4.16 se muestra la curva para esta mezcla en molde caliente y baja  $V_i$ .



*Figura 4.16. Esfuerzo de tracción vs deformación para la mezcla pura en condiciones de molde caliente y baja  $V_i$ .*

La curva es la típica para un polímero dúctil, que muestra rendición con la aparición de estricción y posterior cold-drawing o estirado en frío antes de llegar al punto de rotura, que se da a deformaciones elevadas del orden del 200%.

Sin embargo, la adición de nanotubos de carbono incluso en bajas proporciones provoca un acusado cambio, como puede verse en la Figura 4.17 para mezclas con 2% de contenido en CNT, con una enorme reducción de la deformación a rotura que ahora es inferior al 25%.



*Figura 4.17. Esfuerzo de tracción vs deformación para la mezcla con un 2% de CNT en condiciones de molde caliente y baja  $V_i$ .*

Con el fin de profundizar en el análisis de las propiedades mecánicas, a continuación se presentan los apartados correspondientes al módulo de Young, tensión de rendición, tensión de rotura y deformación a rotura para las composiciones obtenidas en las diferentes condiciones de procesado.

#### **4.4.1 Módulo de Young**

El módulo de Young o módulo elástico proporciona información sobre la rigidez del material y su comportamiento a bajas deformaciones.

La Tabla 4.4 presenta el valor promedio de los módulos elásticos y su desviación estándar (S) obtenidos para cada composición en cada condición de procesado.

Tabla 4.4. Módulo de Young promedio y desviación estándar para todas las mezclas en las diferentes condiciones de procesado.

|                             | <b>Molde Frío</b>            |                |                                    |                |                              |                |
|-----------------------------|------------------------------|----------------|------------------------------------|----------------|------------------------------|----------------|
|                             | <b>Baja <math>V_i</math></b> |                | <b>Intermedia <math>V_i</math></b> |                | <b>Alta <math>V_i</math></b> |                |
| <b>Contenido en CNT (%)</b> | <b>E medio (MPa)</b>         | <b>S (MPa)</b> | <b>E medio (MPa)</b>               | <b>S (MPa)</b> | <b>E medio (MPa)</b>         | <b>S (MPa)</b> |
| 0                           | 2624                         | 78             | 2739                               | 79             | 2672                         | 34             |
| 2                           | 3574                         | 19             | 3481                               | 13             | 3517                         | 3              |
| 3                           | 3755                         | 64             | 3741                               | 43             | 3664                         | 45             |
| 4                           | 3868                         | 13             | 3870                               | 43             | 3760                         | 54             |
| 5                           | 4101                         | 47             | 4017                               | 32             | 4061                         | 16             |
| 6                           | 4090                         | 44             | 3996                               | 31             | 4034                         | 48             |
|                             | <b>Molde Caliente</b>        |                |                                    |                |                              |                |
|                             | <b>Baja <math>V_i</math></b> |                | <b>Intermedia <math>V_i</math></b> |                | <b>Alta <math>V_i</math></b> |                |
| <b>Contenido en CNT (%)</b> | <b>E medio (MPa)</b>         | <b>S (MPa)</b> | <b>E medio (MPa)</b>               | <b>S (MPa)</b> | <b>E medio (MPa)</b>         | <b>S (MPa)</b> |
| 0                           | 3197                         | 64             | 3203                               | 44             | 3240                         | 8              |
| 2                           | 3688                         | 11             | 3681                               | 36             | 3711                         | 15             |
| 3                           | 3912                         | 31             | 3818                               | 15             | 3799                         | 9              |
| 4                           | 3989                         | 53             | 4020                               | 7              | 3930                         | 9              |
| 5                           | 4056                         | 27             | 4049                               | 90             | 4087                         | 55             |
| 6                           | 4107                         | 69             | 4152                               | 32             | 4113                         | 61             |

Como puede verse, para una misma temperatura de molde y velocidad de inyección, el módulo de Young aumenta al aumentar el contenido en CNT. El cambio es más notable entre las composiciones de 0 y 2%. La adición de solo un 2% en CNT provoca un aumento del módulo del orden del 30% en molde frío y 15% en molde caliente. Mayores contenidos de CNT dan lugar a menores aumentos en el módulo.

El incremento de E por la adición de CNT es consecuencia de la interacción y consiguiente transmisión de esfuerzo entre la partícula y la matriz polimérica, que dificulta el movimiento de las cadenas y aumenta en consecuencia la rigidez [8].

El aumento de E, sin embargo, tiene un límite. Ciertos estudios [8, 13] indican que a partir de una concentración de CNT, las propiedades mecánicas no mejoran y pueden verse incluso empeoradas. Esto puede ser debido a la presencia de aglomerados [7], los cuales son concentradores de tensiones, y a una elevada viscosidad del fundido [8, 13], que hace que la uniformidad de la microestructura



se vea afectada y las propiedades mecánicas empeoren. Los resultados parecen indicar por tanto que para una matriz de PA6, un contenido en nanotubos de 5% es suficiente para obtener mejoras óptimas en el módulo de Young.

Por otra parte, si nos fijamos en el efecto de la temperatura del molde (Tabla 4.4) se puede apreciar que los valores correspondientes al molde caliente son mayores que los de molde frío para una composición y velocidad de inyección determinadas, resultados que se han podido observar en ciertos estudios [27]. Los valores obtenidos para el molde caliente son muy similares a los proporcionados por el fabricante (Tabla 3.1) y los obtenidos para el molde frío a los observados en la bibliografía [38].

Este aumento de E al aumentar la T del molde puede deberse a un mayor porcentaje de cristalinidad, tamaño o perfección de cristales, ya que éstos son más rígidos que la zona amorfa. Aunque este hecho no se apreció en barridos calorimétricos, ya fue apuntado en las medidas de DMA.

Por último la Tabla 4.4 muestra que, a una T y contenido de nanotubos determinada, los valores obtenidos del módulo no presentan cambios significativos con la velocidad de inyección. No se dispone de micrografías de TEM para estudiar la orientación de los CNT en la probeta de tracción, pero los resultados parecen indicar que un aumento en la velocidad de inyección no está generando una mayor orientación de los nanotubos a lo largo del eje en el que se realiza el ensayo de tracción.

#### **4.4.2 Tensión de rendición**

La Tabla 4.5 muestra la tensión de rendición promedio para todas las mezclas en las diferentes velocidades de inyección. No todas las probetas de una composición y condiciones determinadas sufrieron rendición. En algunos casos, ninguna de las tres probetas ensayadas alcanzó este punto. Esto se plasma en la Tabla 4.5 con el signo /.

Tabla 4.5. Tensión de rendición promedio y desviación estándar para todas las mezclas en las diferentes condiciones de procesado.

|                             | <b>Molde Frío</b>                        |                |  |                |  |                |
|-----------------------------|--|----------------|--|----------------|--|----------------|
|                             | <b>Baja <math>V_i</math></b>             |                | <b>Intermedia <math>V_i</math></b>       |                | <b>Alta <math>V_i</math></b>             |                |
| <b>Contenido en CNT (%)</b> | <b><math>\sigma_y</math> medio (MPa)</b> | <b>S (MPa)</b> | <b><math>\sigma_y</math> medio (MPa)</b> | <b>S (MPa)</b> | <b><math>\sigma_y</math> medio (MPa)</b> | <b>S (MPa)</b> |
| 0                           | 48,2                                     | 1,8            | 53,6                                     | 2,6            | 49,5                                     | 1,1            |
| 2                           | 73,4                                     | 0,4            | 71,9                                     | 0,0            | /  | /              |
| 3                           | /  | /              | 77,3                                     | 0,6            | 72,8                                     | 0,0            |
| 4                           | /  | /              | 80,2                                     | 0,0            | /  | /              |
| 5                           | 84,4                                     | 0,0            | /  | /              | /  | /              |
| 6                           | /  | /              | /  | /              | /  | /              |
|                             | <b>Molde Caliente</b>                    |                |  |                |  |                |
|                             | <b>Baja <math>V_i</math></b>             |                | <b>Intermedia <math>V_i</math></b>       |                | <b>Alta <math>V_i</math></b>             |                |
| <b>Contenido en CNT (%)</b> | <b><math>\sigma_y</math> medio (MPa)</b> | <b>S (MPa)</b> | <b><math>\sigma_y</math> medio (MPa)</b> | <b>S (MPa)</b> | <b><math>\sigma_y</math> medio (MPa)</b> | <b>S (MPa)</b> |
| 0                           | 64,6                                     | 1,8            | 67,4                                     | 2,1            | 67,6                                     | 0,5            |
| 2                           | 76,8                                     | 0,0            | 77,1                                     | 0,0            | 77,2                                     | 0,0            |
| 3                           | /  | /              | /  | /              | /  | /              |
| 4                           | /  | /              | 85,2                                     | 0,0            | 81,9                                     | 0,0            |
| 5                           | /  | /              | /  | /              | /  | /              |
| 6                           | /  | /              | /  | /              | /  | /              |

Igual que sucedía con E, para una T del molde y velocidad de inyección determinada, la tensión de rendición aumenta con el contenido en CNT. Los nanotubos son más rígidos y soportan mayores esfuerzos de tracción que las cadenas de PA6. Esto hace que la mezcla PA6/CNT presente mayores tensiones de rendición.

Los valores correspondientes a las mezclas en molde caliente son superiores a los de molde frío. Tal y como sucedía con el módulo de Young, un mayor contenido de material polimérico cristalizado o mayor tamaño de los cristales formados hacen que la mezcla soporte mayores esfuerzos.

A una T y contenido en CNT determinada, los valores de la tensión de rendición para las diferentes  $V_i$  son similares, algo que parece de nuevo indicar que la orientación de los nanotubos no está siendo modificada.

#### 4.4.3 Tensión de rotura

Tanto para el cálculo de los promedios de la tensión de rotura como de la deformación a rotura se descartaron las probetas que sufrieron rendición en las composiciones 2-6% debido a su diferente comportamiento mecánico.

La Tabla 4.6 muestra los valores de la tensión de rotura promedios.

Tabla 4.6. Tensión de rotura promedio y desviación estándar de aquellas probetas que no alcanzan el punto de rendición (con excepción de la PA6 pura, que se incluye como referencia).

|                             | <b>Molde Frío</b>            |         |                                    |         |                              |         |
|-----------------------------|------------------------------|---------|------------------------------------|---------|------------------------------|---------|
|                             | <b>Baja <math>V_i</math></b> |         | <b>Intermedia <math>V_i</math></b> |         | <b>Alta <math>V_i</math></b> |         |
| <b>Contenido en CNT (%)</b> | $\sigma_r$ medio (MPa)       | S (MPa) | $\sigma_r$ medio (MPa)             | S (MPa) | $\sigma_r$ medio (MPa)       | S (MPa) |
| 0                           | 99,6                         | 1,5     | 86,5                               | 7,4     | 91,5                         | 2,5     |
| 2                           | 67,9                         | 0,0     | 62,4                               | 6,8     | 58,7                         | 4,9     |
| 3                           | 70,3                         | 5,5     | 76,7                               | 0,0     | 63,3                         | 1,0     |
| 4                           | 70,7                         | 1,8     | 65,4                               | 10,3    | 67,6                         | 3,7     |
| 5                           | 77,1                         | 5,9     | 77,6                               | 3,6     | 61,8                         | 8,5     |
| 6                           | 66,1                         | 9,6     | 58,6                               | 3,7     | 74,4                         | 3,7     |
|                             | <b>Molde Caliente</b>        |         |                                    |         |                              |         |
|                             | <b>Baja <math>V_i</math></b> |         | <b>Intermedia <math>V_i</math></b> |         | <b>Alta <math>V_i</math></b> |         |
| <b>Contenido en CNT (%)</b> | $\sigma_r$ medio (MPa)       | S (MPa) | $\sigma_r$ medio (MPa)             | S (MPa) | $\sigma_r$ medio (MPa)       | S (MPa) |
| 0                           | 95,1                         | 4,1     | 104,2                              | 8,7     | 87,6                         | 13,7    |
| 2                           | 66,7                         | 1,0     | 61,3                               | 0,0     | 69,6                         | 2,4     |
| 3                           | 73,7                         | 11,2    | 74,0                               | 8,4     | 72,1                         | 2,2     |
| 4                           | 67,4                         | 6,6     | 79,4                               | 5,4     | 74,7                         | 7,6     |
| 5                           | 66,3                         | 10,1    | 70,9                               | 5,3     | 72,8                         | 2,3     |
| 6                           | 72,7                         | 8,2     | 67,8                               | 3,5     | 67,8                         | 12,2    |

Se observa que los valores correspondientes a la mezcla pura son superiores a las demás mezclas a una temperatura y velocidad de inyección determinada. No se visualiza una tendencia clara de los valores de la tensión de rotura con un aumento de contenido en nanotubos.

Estudios realizados con la misma matriz polimérica [8] contradicen los resultados obtenidos, ya que normalmente la tensión a rotura suele aumentar con el contenido de CNT. Los resultados obtenidos para el módulo de Young y la tensión de rendición sugerían una buena interacción entre el polímero y los nanotubos. La explicación a esta aparente contradicción es que, aunque las

curvas de tracción para muestras con contenido crecientes en CNT presentan valores más elevados de tensión a una deformación dada, el acusado descenso de ductilidad, que hace que las muestras rompan dentro de la zona elástica, hace que a menores deformaciones de rotura la tensión de rotura sea también menor.

También hay que tener en cuenta que los valores de la tensión de rotura, al igual que los de deformación a rotura que se comentan más adelante, son muy dependientes del estado de la probeta y presenta una alta variabilidad entre probetas. Esto se debe a que posibles defectos, aglomerados u otros presentes en la probeta pueden provocar su rotura prematura.

#### 4.4.4 Deformación a rotura

La Tabla 4.7 muestra los valores de deformación a rotura promedios.

*Tabla 4.7. Deformación a rotura promedio y desviación estándar de aquellas probetas que no alcanzan el punto de rendición (con excepción de la PA6 pura, que se incluye como referencia).*

|                             | <b>Molde Frío</b>            |       |                                    |       |                              |       |
|-----------------------------|------------------------------|-------|------------------------------------|-------|------------------------------|-------|
|                             | <b>Baja <math>V_i</math></b> |       | <b>Intermedia <math>V_i</math></b> |       | <b>Alta <math>V_i</math></b> |       |
| <b>Contenido en CNT (%)</b> | $\epsilon_r$ medio (%)       | S (%) | $\epsilon_r$ medio (%)             | S (%) | $\epsilon_r$ medio (%)       | S (%) |
| 0                           | 229,4                        | 5,6   | 215,5                              | 10,8  | 216,9                        | 2,4   |
| 2                           | 2,4                          | 0,0   | 2,3                                | 0,3   | 2,1                          | 0,2   |
| 3                           | 2,4                          | 0,3   | 3,3                                | 0,0   | 2,3                          | 0,0   |
| 4                           | 2,3                          | 0,1   | 2,3                                | 0,5   | 2,3                          | 0,2   |
| 5                           | 2,7                          | 0,6   | 2,6                                | 0,1   | 1,9                          | 0,3   |
| 6                           | 2,1                          | 0,3   | 1,9                                | 0,2   | 2,4                          | 0,2   |
|                             | <b>Molde Caliente</b>        |       |                                    |       |                              |       |
|                             | <b>Baja <math>V_i</math></b> |       | <b>Intermedia <math>V_i</math></b> |       | <b>Alta <math>V_i</math></b> |       |
| <b>Contenido en CNT (%)</b> | $\epsilon_r$ medio (%)       | S (%) | $\epsilon_r$ medio (%)             | S (%) | $\epsilon_r$ medio (%)       | S (%) |
| 0                           | 204,7                        | 10,3  | 225,4                              | 19,6  | 191,0                        | 37,9  |
| 2                           | 2,3                          | 0,0   | 2,0                                | 0,0   | 2,3                          | 0,1   |
| 3                           | 2,6                          | 0,6   | 2,5                                | 0,5   | 2,4                          | 0,1   |
| 4                           | 2,1                          | 0,2   | 2,6                                | 0,3   | 2,7                          | 0,6   |
| 5                           | 2,1                          | 0,4   | 2,2                                | 0,1   | 2,3                          | 0,1   |
| 6                           | 2,3                          | 0,3   | 2,0                                | 0,1   | 2,1                          | 0,5   |

Se puede observar una diferencia significativa entre la mezcla pura y las muestras que contienen nanotubos para una T del molde y velocidad de inyección

determinada. No se aprecia diferencia significativa entre las mezclas que contienen CNT.

En el caso de la mezcla pura, los resultados muestran un descenso en la ductilidad con molde caliente. Estudios realizados con POM a diferentes temperaturas del molde y del fundido muestran también este comportamiento, el cual es atribuible a la diferencia en la estructura interna cristalina formada a causa de la T del molde [26].

Lo más destacado es el acusado descenso de la ductilidad, ya que la adición de nanotubos, si bien da lugar a mejoras en el módulo, fragiliza enormemente al material. Esto no significa que el material obtenido no sea útil, ya que en muchas aplicaciones el parámetro de diseño que se usa es la tensión elástica máxima que puede soportar el material.

## **4.5 Propiedades eléctricas**

Con el fin de comparar las diferentes condiciones de inyección y el método de obtención de probetas, se realizó la medida de la conductividad volumétrica de las placas obtenidas por inyección y moldeadas por compresión. Los resultados se presentan en los apartados siguientes.

### ***4.5.1 Conductividad volumétrica de las placas moldeadas por inyección***

En este apartado se presentará el efecto de la T del molde, la velocidad de inyección y el contenido de CNT en la conductividad volumétrica de las placas obtenidas por inyección.

La Figura 4.18 muestra la conductividad volumétrica media de las placas en las diferentes condiciones de temperatura del molde y velocidad de inyección.

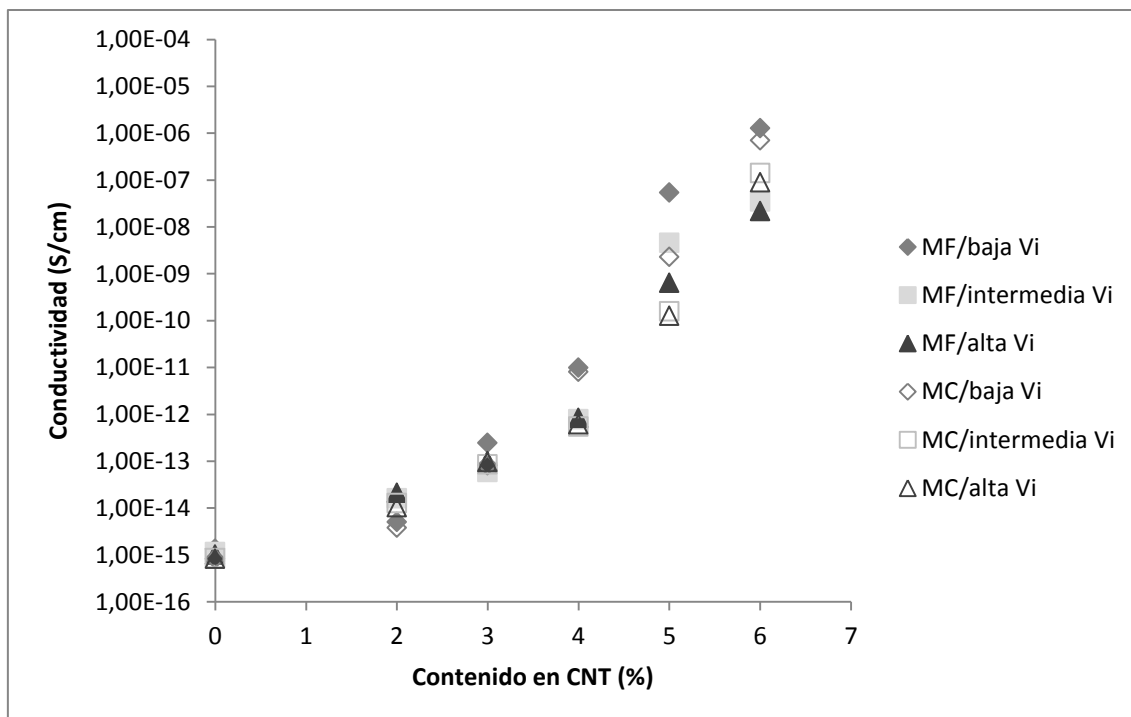


Figura 4.18. Conductividad media vs contenido en CNT para las placas obtenidas por inyección en las diferentes condiciones de procesado.

En la Figura 4.18 se observa un aumento de la conductividad volumétrica a medida que aumenta el contenido en CNT, comportamiento que suele ser habitual [14, 39].

La conductividad se encuentra en un rango comprendido entre  $10^{-15}$  y  $10^{-6}$  S/cm pasando las muestras de ser aislantes a semiconductoras [2, 20, 40]. La variación que presentan los valores debido a las condiciones de procesado es mayor en las mezclas con mayor contenido en CNT y se analizará más adelante en este apartado.

La curva presenta una forma sigmoideal que no llega a un "plateau" a altos contenidos en CNT. Estudios realizados [6, 19] con PA6 establecen un límite de percolación comprendido entre 4-6% de contenido en CNT. Sin embargo en este caso, a la vista de los resultados expuestos, el límite de percolación no se ha superado, y por lo tanto no se ha formado una red conductora continua de CNT [9], tal y como ya parecían sugerir las observaciones por TEM del apartado 4.3. Las diferencias observables en el límite de percolación son consecuencia de las condiciones de procesado empleadas en cada estudio ya que la percolación depende del grado de dispersión de los nanotubos en la matriz polimérica. Las micrografías obtenidas por TEM parecían indicar una buena dispersión. Sin embargo, ciertos estudios revelan [11] que una buena dispersión no implica

necesariamente una disminución en el límite de percolación, ya que éste depende también de otros parámetros tales como la relación de aspecto (cociente L/D) de los nanotubos.

Los cambios provocados por la temperatura y la velocidad de inyección se analizan para cada composición por separado. A continuación se muestran todas las figuras correspondientes a las mezclas 0, 2, 3, 4, 5 y 6 % de contenido en CNT.

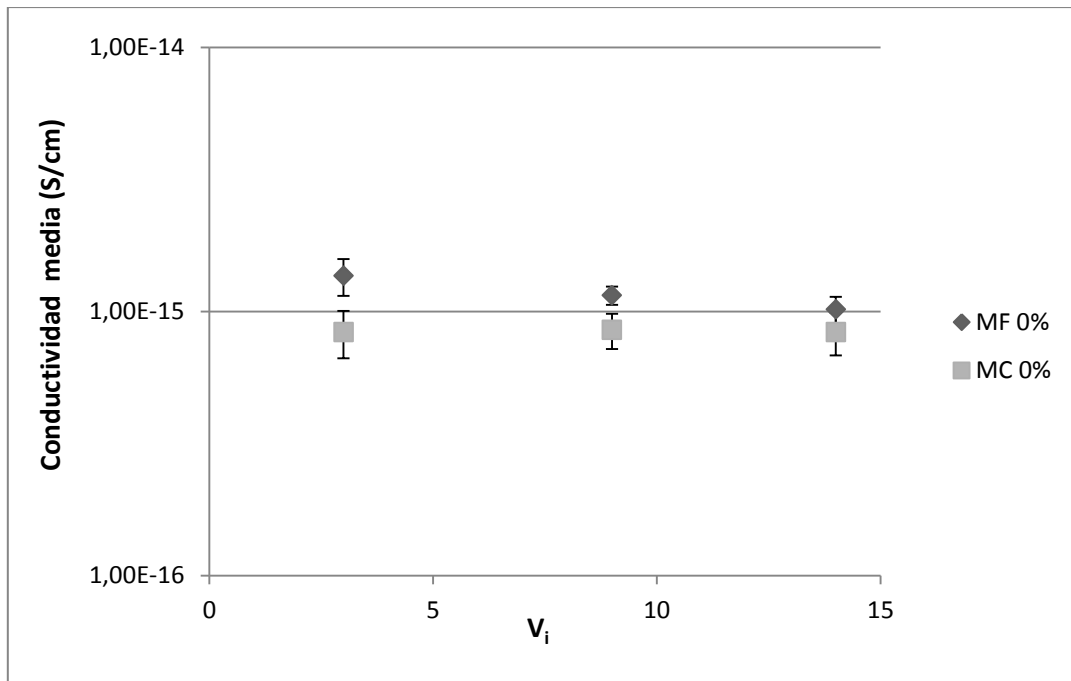


Figura 4.19. Conductividad media vs velocidad de inyección para la mezcla pura en molde frío y caliente.

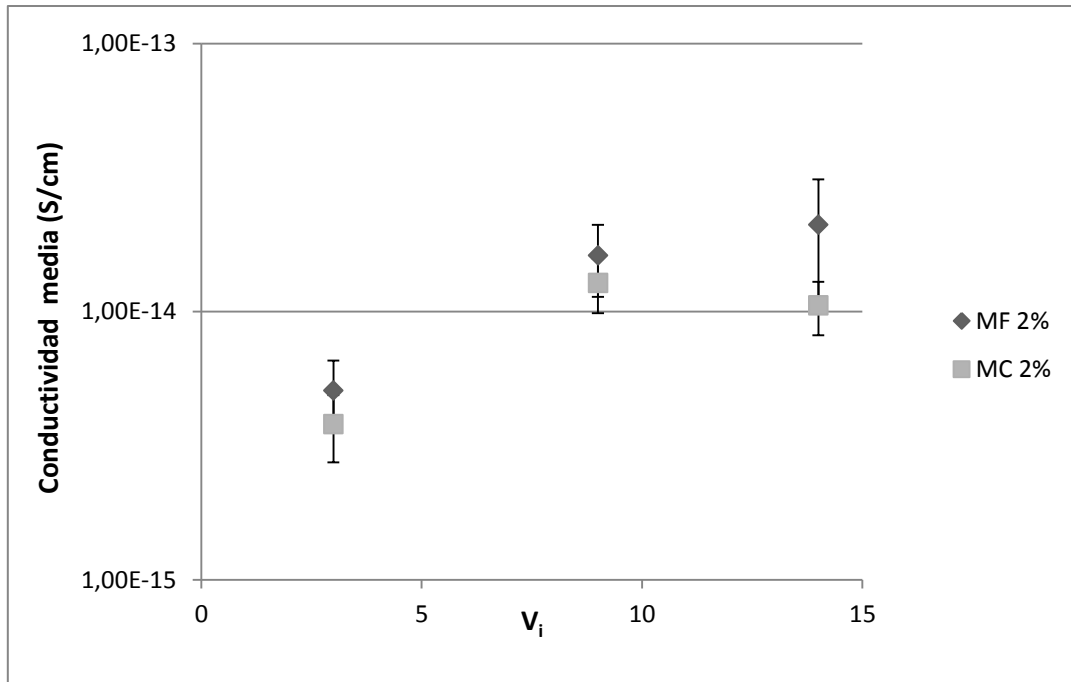


Figura 4.20. Conductividad media vs velocidad de inyección para la mezcla con un contenido en CNT del 2% en molde frío y caliente.

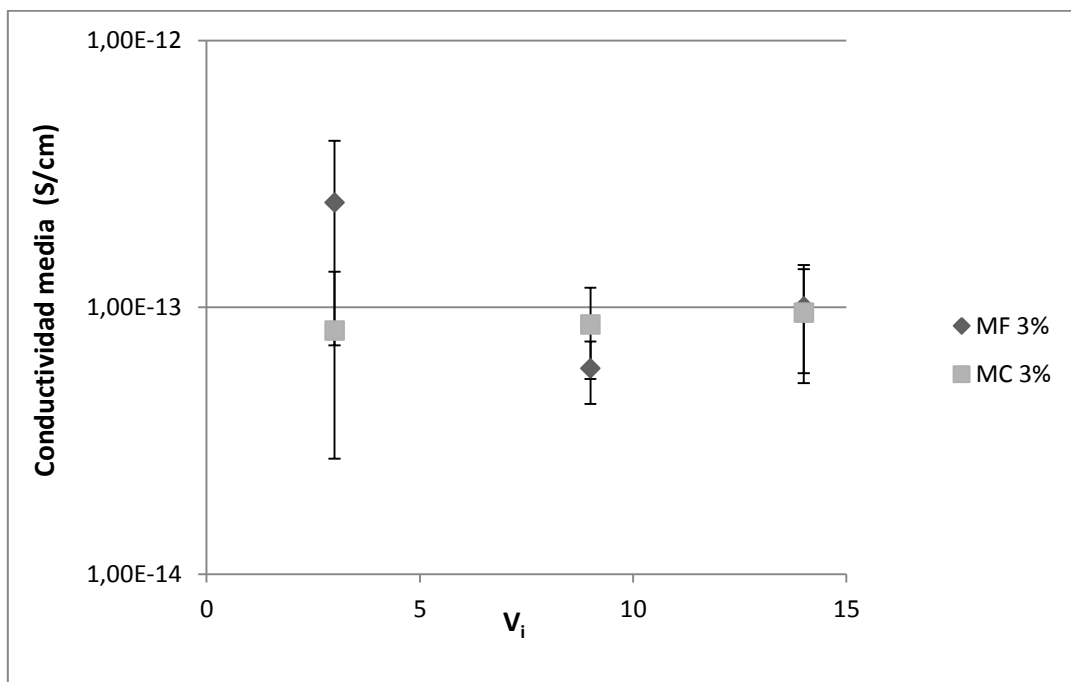


Figura 4.21. Conductividad media vs velocidad de inyección para la mezcla con un contenido en CNT del 3% en molde frío y caliente.



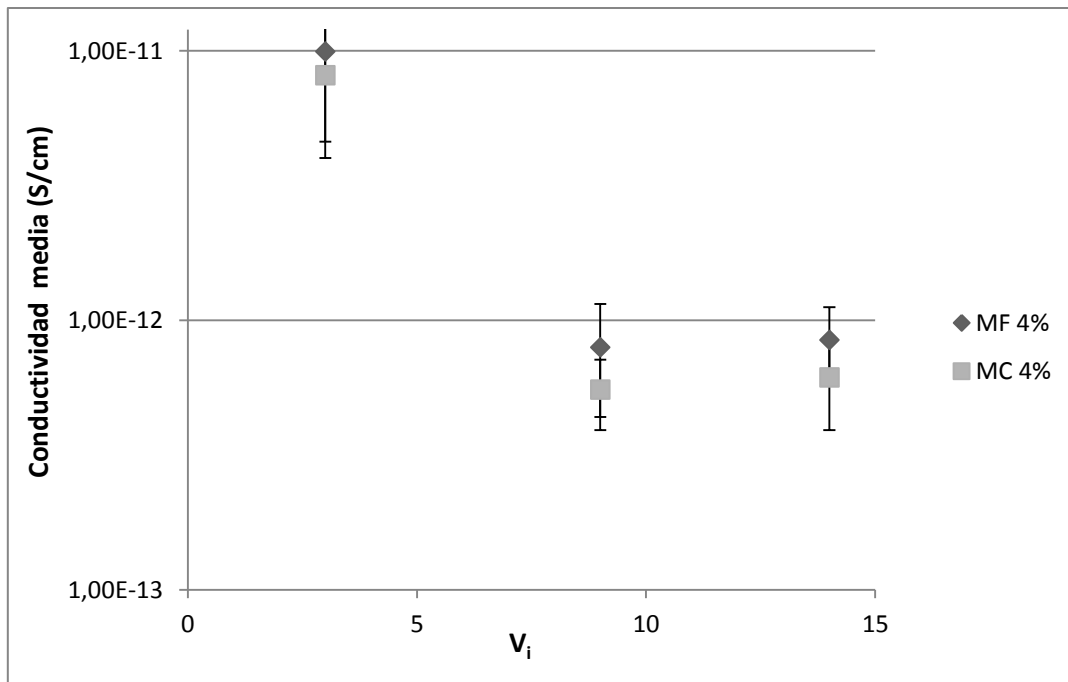


Figura 4.22. Conductividad media vs velocidad de inyección para la mezcla con un contenido en CNT del 4% en molde frío y caliente.

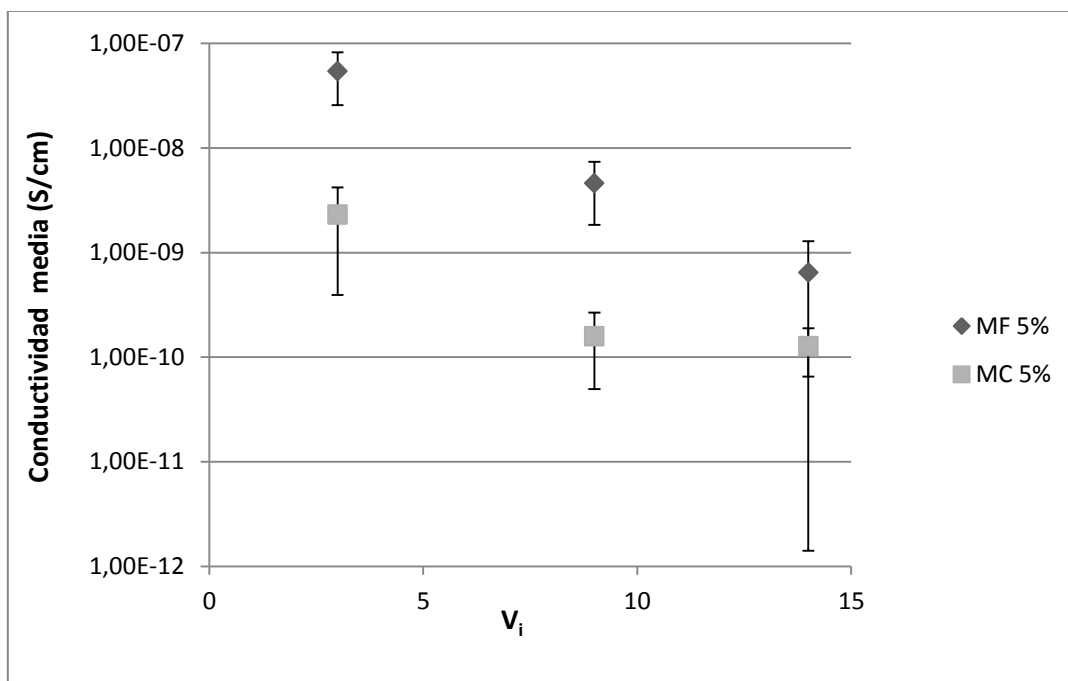


Figura 4.23. Conductividad media vs velocidad de inyección para la mezcla con un contenido en CNT del 5% en molde frío y caliente.

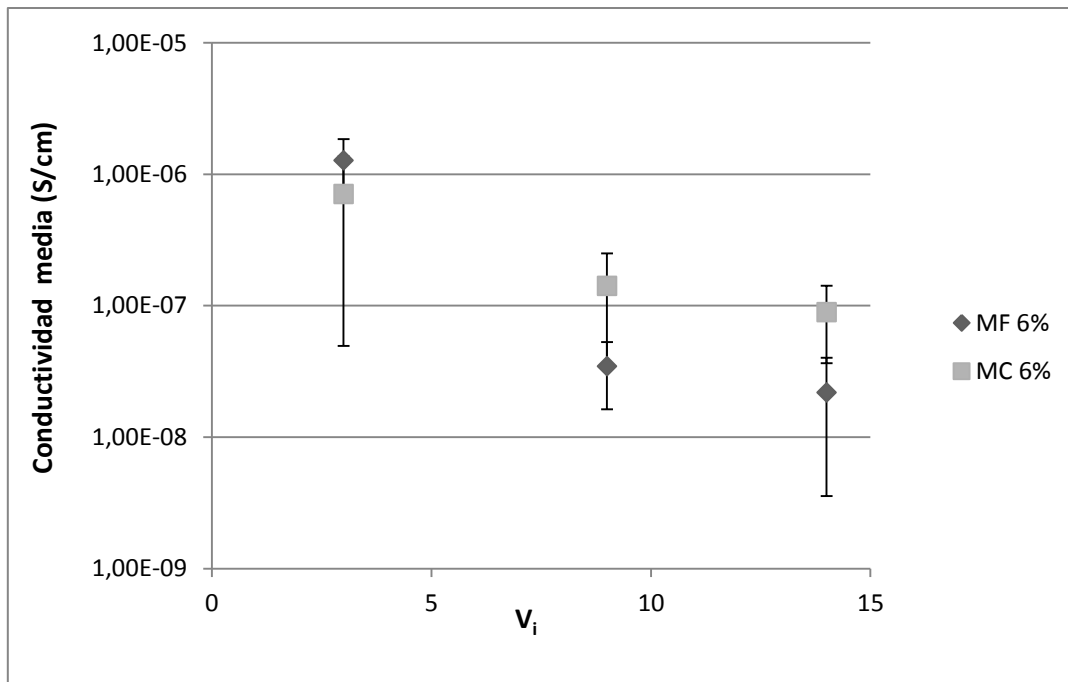


Figura 4.24. Conductividad media vs velocidad de inyección para la mezcla con un contenido en CNT del 6% en molde frío y caliente.

Los valores de conductividad volumétrica para la mezcla pura son similares para las diferentes velocidades de inyección. Estos resultados no son sorprendentes ya que la conducción en polímeros aislantes, como la PA6, aunque su origen no está del todo claro, se suele atribuir a la presencia de impurezas [20], por lo que no debe estar afectada por la orientación de las cadenas de polímero.

También se comprueba que la conductividad volumétrica es superior en molde frío, condición que resultados anteriores parecían indicar que da lugar a una menor cristalinidad. Se ha observado que en materiales heterogéneos, como mezclas de polímeros inmiscibles y polímeros semicristalinos, coloides etc, las partículas cargadas responsables de la conducción iónica quedan atrapadas en la interfase o en la intercara entre dos medios de diferente conductividad. En este caso se trataría de la frontera entre cristales y fase amorfa. A esto se le denomina polarización de Maxwell-Wagner-Sillars [24]. Por lo tanto, los resultados obtenidos indicarían que temperaturas altas de molde darían lugar a mayor cantidad de barreras que dan como resultado menor conductividad.

Si se adiciona un 2% de CNT, la  $V_i$  sí que tiene clara influencia en la conductividad. La Figura 4.20 muestra un aumento de la conductividad volumétrica con la velocidad de inyección. Se han realizado diferentes análisis estadísticos, tales como la prueba t de Student, para comprobar el nivel de

confianza de los resultados y se ha comprobado que las diferencias son significativas. A bajos contenidos en CNT, alejados del umbral de percolación, la conductividad volumétrica del nanocomposite está condicionada por la matriz polimérica aunque aumentada por la conducción de los nanotubos. Al no existir percolación, la conducción a través de la muestra dependerá de la distancia promedio entre nanotubos, siendo mayor  $\sigma$  cuanto menor sea esta distancia. Una mayor  $V_i$  daría lugar a un alineamiento más perfecto de los nanotubos que facilita la formación de un camino conductor y por lo tanto el paso de los electrones a través de los nanotubos [10]. Estos resultados parecen indicar que sí hay un cambio de orientación en los nanotubos a medida que aumenta la velocidad de inyección.

Los valores correspondientes al molde frío son superiores a los de molde caliente, tal y como sucedía en la mezcla pura y por los mismos motivos antes explicados.

Mayores cantidades de CNT (3%) dan lugar a mayores conductividades de las muestras que era de  $10^{-15}$  S/cm en la PA6 pura, hasta aproximadamente  $10^{-13}$  S/cm para esta composición. La separación entre nanotubos ha disminuido con respecto a la mezcla del 2%, y la conductividad de la muestra no es tan dependiente de la conductividad de la matriz. La contribución de los nanotubos es mayor ahora.

Sin embargo, en el caso del 4, 5 y 6% (Figuras 4.22-4.24) la conductividad disminuye según aumenta la velocidad de inyección. Para un 4% de CNT la conductividad es ya del orden de  $10^{-12}$  S/cm. La contribución de los nanotubos ya es grande, y parece haber un cambio en el efecto que provoca la orientación de los nanotubos en la conductividad. Con altos contenidos en CNT la orientación parece ser perjudicial, comportamiento que se ha podido observar en otros estudios [8].

En los casos del 5 y 6%, las desviaciones estándar de los resultados son altas. A valores tan próximos del límite de percolación, pequeños cambios en la composición de la mezcla provocados durante el procesado pueden tener gran influencia en las conductividades, reflejándose en una mayor dispersión de los valores obtenidos.

Por último, la figura 4.24 muestra que a contenidos altos en CNT la temperatura del molde, que repercute en la cristalinidad de la PA6, parece no tener influencia en la conductividad. Con mayor cantidad de nanotubos, la conducción se da a través de éstos y no a través de la matriz polimérica, teniendo menor efecto la polarización de Maxwell-Wagner-Sillars.

A la vista de los resultados obtenidos, se puede concluir que un contenido alto en CNT, próximo al 6%, y una velocidad de inyección baja son las mejores condiciones para obtener una buena conductividad en sistemas PA6/CNT obtenidos por moldeo por inyección. En cuanto a la T del molde se refiere, hay que tener en cuenta que las diferencias de las placas obtenidas con molde frío y con molde caliente no son muy elevadas, y que además la obtención de una placa en molde caliente supone mayor coste energético debido a la necesidad de tener que calentar el molde.

#### ***4.5.2 Conductividad volumétrica de las placas moldeadas por compresión***

Uno de los objetivos de este estudio era comparar la conductividad de las placas obtenidas por moldeo por compresión y moldeo por inyección. Los resultados de conductividad volumétrica obtenidos para las placas procesadas por moldeo por compresión no resultaron fiables debido a problemas surgidos en el procesado y en consecuencia no se ha podido llevar a cabo dicha comparativa.

## 5 CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El contenido en CNT, la velocidad de inyección y la temperatura del molde no afectan ni a la temperatura de fusión ni al porcentaje de cristalinidad del sistema PA6/CNT.
- Los CNT actúan como agentes nucleantes en el barrido de enfriamiento, dando lugar a dos poblaciones de cristales diferentes. La población de cristales más perfectos aumenta con el contenido en CNT.
- Los análisis mecánico-dinámico muestran que un aumento de la temperatura del molde supone un aumento de la cristalinidad. La  $T_g$  también aumenta al aumentar el contenido de CNT, ya que el movimiento de las cadenas de PA6 se ve dificultado.
- Los CNT muestran una buena dispersión en la matriz polimérica y no se aprecian aglomerados. No parece haber ni una orientación preferente ni influencia de las condiciones de procesado.
- El módulo de Young y la tensión de rendición aumentan con el contenido en nanotubos y con la temperatura del molde. No se aprecian diferencias con la velocidad de inyección en estas propiedades, lo cual implica que no existe una orientación de los CNT en las probetas de tracción.
- La tensión de rotura y la deformación a rotura disminuyen al añadir nanotubos a la matriz polimérica. No se aprecian diferencias con las condiciones de inyección en estas propiedades.
- A bajos contenidos en CNT, la conductividad volumétrica aumenta con la velocidad de inyección. A mayores contenidos de nanotubos, un aumento en la  $V_i$  hace disminuir la conductividad.
- A bajos contenidos en CNT, las placas obtenidas en molde frío presentan mayor conductividad volumétrica. A mayores contenidos en nanotubos, la conductividad parece ser independiente de la temperatura del molde.

No se ha podido comparar el efecto que causa el método de procesado en las propiedades eléctricas. Sin embargo, se ha podido comprobar que utilizando una temperatura de molde elevada, se pueden conseguir compuestos PA6/CNT

con mejoras en el módulo de Young y en la tensión de rendición, sin que esta alta temperatura afecte a las propiedades eléctricas.

Futuros estudios podrían centrarse en comprobar si, a contenidos de nanotubos cercanos al límite de percolación, mayores temperaturas del molde a las utilizadas en este trabajo no presentan ningún efecto en la conductividad o por el contrario suponen una mejora en las propiedades eléctricas. También se podría seguir otra metodología para obtener sin ningún problema las placas por moldeo por compresión, y así poder comparar los resultados de la conductividad volumétrica de ambos métodos.

## 5. CONCLUSIONS

In sight of results obtained, the next conclusions can be deduced:

- The amount of CNT, the injection speed and the mold temperature do not affect neither the melt temperature nor the degree of crystallinity of the PA6/CNT nanocomposites.
- The CNT act as nucleating agents in the cooling scan, yielding to two types of crystals. The amount of the most perfect crystals increases with the CNT content.
- The dynamic mechanical analysis show that an increase on the mold temperature means an increase on crystallinity. The  $T_g$  also increase with the amount of CNT, because they difficult the movement of PA6 chains.
- The CNT show a good dispersion in the polymer's matrix and agglomerates are not seen. It seems there is not neither a preferential orientation nor a influence of the injection conditions.
- Young's modulus and yield stress increase with the amount of nanotubes and with the mold temperature. Differences on these properties due to the injection speed are not seen, which would indicate that it does not exist an orientation of the CNT in the tensile specimens.
- The tensile strength and strain of break decrease when CNT are added to the polymer. Differences on these properties due to the injection conditions are not seen.
- At low amount of CNT, the volumetric conductivity increases with the injection speed. At higher amount of nanotubes, an increase on the injection speed decreases the conductivity.
- At low contents of CNT, the samples molded at the lower temperature are more conductive. At higher amount of nanotubes, the conductivity seems to be independent of mold temperature.

It has not been possible to compare the effect that the molding method causes on electrical properties. However, it has been possible to verify that using a high mold temperature, PA6/CNT nanocomposites with improvements at Young's modulus and yield stress can be obtained, electrical properties not being affected by this high temperature.

Future studies may focus on verifying if near the percolation threshold, higher mold temperatures than those used in this study do not affect the conductivity or in contrast they give an improvement on electrical properties. Another methodology could also be followed to obtain compression molding sheets without any problems, and consequentially compare the conductivity of both methods.



## 6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. C. Tjong, *Mater. Sci. Eng., R*, **53**, 73-197 (2006)
- [2] "Ciencia e Ingeniería de los Materiales", D. R. Askeland, Paraninfo (Madrid 2001)
- [3] "Polymer Microscopy", Linda C. Sawyer and David T. Grubb, Chapman and Hall (Cambridge 1987)
- [4] F. Stan, L. I. Sandu, C. Fetecau, *Composites B*, **59**, 109-122 (2014)
- [5] F. Puch, C. Hopmann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 40893-40908 (2014)
- [6] V. Kumar, A. Rawal, *Polymer*, **97**, 295-299 (2016)
- [7] P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, J. K. Kim, *Composites A*, **41**, 1345-1367 (2010)
- [8] M. Moniruzzaman, K. I. Winey, *Macromolecules*, **39**, 5194-5205 (2006)
- [9] X. Yan, Y. Imai, D. Shimamoto, Y. Hotta, *Polymer*, **80**, 18-26 (2015)
- [10] M. Felisberto, A. Arias-Durán, J. A. Ramos, I. Mondragon, R. Candal, S. Goyanes, G. H. Rubiolo, *Physica B*, **407**, 3181-3183 (2012)
- [11] J. Li, P. C. Ma, W. S. Chow, C. K. To, B. Z. Tang, J.K. Kym, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 3207-3215 (2007)
- [12] Y. Zeng, P. Liu, J. Du, L. Zhao, O. M. Ajayan, H. M. Cheng, *Carbon*, **48**, 3551-3558 (2010)
- [13] G. Mittal, V. Dhand, K. Y. Rhee, S. J. Park, W. R. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **21**, 11-25 (2015)
- [14] M. A. Calin, L. R. Manea, L. Schacher, D. Adolphe, A. L. Leon, G. L. Potop, M. Agop, *J. Nanomaterials*, Article ID514501 (2015)
- [15] H. Zeng, C. Gao, Y. Wang, P. C. P. Watts, H. Kong, X. Cui, D. Yan, *Polymer*, **47**, 113-122 (2006)
- [16] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 357-401 (2010)
- [17] A. Allaoui, S. Bai, H.M. Cheng, J.B. Bai, *Compos. Sci. Technol.*, **62**, 1993-1998 (2002)

- [18] S. Kanagaraj, F. R. Varanda, T. V. Zhil'tsova, M. S. A. Oliveira, J. A. O. Simoes, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 3071-3077 (2007)
- [19] I. González, J. I. Eguiazábal, J. Nazabal, *Composites A*, **43**, 1482-1489 (2012)
- [20] "Materials Science and Engineering. An introduction", 7ª edición, W.D. Callister Jr, John Wiley and Sons Inc (Nueva York 2007)
- [21] Z. Ounaies, C. Park, K. E. Wise, E. J. Siochi, J. S. Harrison, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1637-1646 (2003)
- [22] J. Severino, J. M. Yang, L. Carlson, R. Hicks, *Carbon*, **100**, 309-317 (2016)
- [23] X. L. Xie, Y. W. Mai, X. P. Zhou, *Mater. Sci. Eng., R*, **49**, 89-112 (2005)
- [24] G.P. Baeza, J. Oberdisse, A. Alegria, M. Couty, A-C Genix, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 1660 (2015)
- [25] C. Millot, L. A. Fillot, O. Lame, P. Sotta, R. Seguela, *J. Therm. Anal. Calorim.*, DOI 10.1007/s10973-015-4670-5 (2015)
- [26] F. Baldi, A. Bongiorno, I. Fassi, A. Franceschini, C. Pagano, T. Riccò, R. Surace, F. Tescione, *Polym. Eng. Sci.*, **54**, 512-521 (2014)
- [27] C. L. Porras, M. A. E. Alcalá, A. T. Terán, A. M. Lucero, J. A. A. Martínez, *Ind, Eng. Chem. Res.*, **52**, 5666-5671 (2013)
- [28] "Plastics Materials", 7ª edición, J. Brydson, Butterworth Heinemann (Oxford 1999)
- [29] F. Puch, C. Hopmann, *Polymer*, **55**, 3015-3025 (2014)
- [30] "Carbon Nanotube-Polymer Composites", 1º edición, B. P. Grady, Wiley (2011)
- [31] E. Klata, S. Borysiak, K. Van de Valde, J. Garbarczyk, I. Krucinska, *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, **12**, 64-69 (2004)
- [32] Y. Katoh, M. Okamoto, *Polymer*, **50**, 4718-4726 (2009)
- [33] W. J. Sichina, *Thermal Analysis*, Perkin Elmer (2000)
- [34] S. Wu, H. Li, G. Huang, J. Wu, *RSC Adv*, **4**, 19024-19033 (2014)

- [35] E. Logakis, C. Pandis, V. Peoglos, P. Pissis, A. Kanapitsas, J. Pionteck, P. Pötschke, M. Micusik, M. Ormastová, *NSTI-Nanotech* 2007, **2**, 96-99 (2007)
- [36] B. Krause, P. Pötschke, L. Häubler, *Compos. Sci. Technol*, **69**, 1505-1515 (2009)
- [37] T. Liu, I. Y. Phang, L. Shen, S. Y. Chow, W. D. Zhang, *Macromolecules*, **37**, 7214-7222 (2004)
- [38] O. Meincke, D. Kaempfer, H. Weickmann, C. Friedrich, M. Vathauer, H. Warth, *Polymer*, **45**, 739-748 (2004)
- [39] A. A. Moud, A. Javadi, H. Nazockdast, A. Fathi, V. Altstaedt, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **53**, 368-378 (2015)
- [40] "Electrical Properties of Polymers", A.R. Blythe, Cambridge Solid State Science Series (Nueva York 1980)