

EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL USO DE ADITIVOS DE CARBONO EN LAS PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS DE UN MATERIAL TERMOPLÁSTICO CON POTENCIALES APLICACIONES EN EL SECTOR BIOMÉDICO Y AEROESPACIAL

Rodrigo José Mora Bolaños¹, Claudia Chaves Villareal², José Roberto Vega-Baudrit^{1,3*}

1) Laboratorio Nacional de Nanotecnología LANOTEC CeNAT, San José, Costa Rica

2) Escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica

3) Laboratorio de Polímeros POLIUNA, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica. Correo electrónico:

jvegab@gmail.com

Recibido: Enero de 2021; Aceptado: Febrero de 2021

RESUMEN

Se realizó un estudio comparativo para evaluar el efecto de agregar nanotubos de carbono multipared (NTCPM) y de fibra de carbono (FC) en las propiedades mecánicas y térmicas, en una resina termoplástica de Acrilonitrilo–Butadieno–Estireno (ABS), con potenciales aplicaciones en los sectores de dispositivos biomédicos y aeroespaciales, de gran auge en *Costa Rica*.

Se empleó ABS comercial con FC al 15%, y se comparó con ABS conteniendo 1 y 0,5% de NTCPM, según se sugiere en la literatura. Se realizaron estudios mediante análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis térmico dinámico mecánico (DMTA).

Los TGA mostraron un mejoramiento en las propiedades térmicas, el ABS sin aditivos mostró una degradación inicial a 320°C, mientras que al estar reforzado con FC lo hizo 370°C y con NTCPM al 0,5% y 1% lo hizo a 340°C. En DSC se mostraron ligeros cambios, poco significativos en la temperatura de transición vítrea (T_g) entre los materiales con aditivos y el material puro. En el DMTA se mostró disminución de propiedades mecánicas al añadir FC, sin embargo, se observó un aumento al agregar nanotubos de carbono. Se concluyó que el impacto obtenido en las propiedades térmicas en ambos aditivos puede ser ventajoso para aplicaciones que requieren cuidados de temperatura en procesamiento, y que las propiedades mecánicas se optimizan con los NTCPM ante mayor porcentaje agregado debido a la buena adhesión de los nanotubos a la matriz de ABS.

Palabras Claves: nanotubos de carbón, fibras de carbón, polímero ABS, degradación térmica

ABSTRACT

A comparative study was carried out to evaluate the effect of adding multi-walled carbon nanotubes (NTCPM) and carbon fiber (FC) on the mechanical and thermal properties, in an Acrylonitrile–Butadiene–Styrene (ABS) thermoplastic resin, with a view to future applications in the biomedical and aerospace device sectors, which are booming in *Costa Rica*.

Commercial ABS with 15% carbon fiber was used, and it was compared with ABS containing 1 and 0.5% of NTCPM, as indicated in the literature. Studies were performed using thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), and thermal dynamic mechanical analysis (DMTA).

TGAs showed an improvement in thermal properties, ABS without additives showed initial degradation at 320°C, while being reinforced with carbon fiber made it 370°C and with 0.5 and 1% multi-walled carbon nanotubes % did it at 340°C. In DSC, slight changes in the glass transition temperature (T_g) were shown between the materials with additives and pure material. In DMTA, a decrease in mechanical properties was shown when adding carbon fiber; however, an increase was observed when adding carbon nanotubes. It was concluded that the impact obtained on the thermal properties in both additives could be advantageous for applications that require care of temperature in processing and that the mechanical properties are optimized with the multi-wall carbon nanotubes before a higher percentage added due to the excellent adhesion of the nanotubes to the ABS matrix.

Key words: carbon nanotubes, carbon fibers, ABS polymer, thermal degradation.

INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos se definen aquellos materiales que se forman por la unión de dos o más materiales para conseguir la combinación de propiedades que no es posible obtener en los materiales originales. Estos productos se caracterizan por poseer 2 fases, una matriz (conocida como fase continua) y un reforzante (conocida como fase discontinua). Se clasifican en tres tipos: matriz metálica, matriz cerámica y matriz polimérica. En el caso de los compuestos de matriz polimérica, dependiendo del tipo de polímero que sea la matriz, así se establece la clasificación de estos compuestos, en termoestable o termoplástica [1].

Para el caso de matrices termoestables, las más comunes son las resinas epóxicas y las de éster de vinilo, ya que se pueden generar de ellos una gran variedad de productos, con las más diversas propiedades. La naturaleza de sus ramificaciones entrecruzadas y de acomodo tridimensional, hace que sus propiedades mecánicas se vean dependientes tanto por los monómeros que componen el polímero, como por la densidad y el largo de las mismas ramificaciones [2].

Para el caso de las matrices termoplásticas, el acomodo de las moléculas, al no ser de naturaleza entrecruzada, las propiedades mecánicas tal como la rigidez, serán dependientes de la naturaleza del monómero y del peso molecular. Un caso de amplio interés comercial es el Acrilonitrilo–Butadieno–Estireno (ABS), por la disponibilidad y facilidad de procesamiento de este polímero [2]. Las propiedades presentes en el compuesto ABS, se deben al aporte de cada uno de los componentes. El acrilonitrilo da una excelente resistencia térmica, y dureza [3]. El butadieno genera una alta resistencia al impacto y el estireno proporciona rigidez y facilidad de procesado [4]. La estructura química de este polímero no es la de un polímero aleatorio, sino que se puede considerar como un copolímero de índole vítreo por los enlaces estireno–acronitrilo y de una índole elástica por la gran influencia del butadieno.

También es posible obtener una gran resistencia al impacto con las proporciones correctas entre el estireno y el acronitrilo [5]. De acuerdo con la literatura [6], la obtención del ABS define en gran parte las propiedades posibles a obtener cuando se utiliza como resina termoplástica. Se enfatiza en que estas mismas propiedades varían de acuerdo con el tipo de ABS con el que se esté trabajando.

Aditivos: Se definen y diferencian los conceptos de relleno y reforzantes en polímeros de la siguiente manera: Según la norma ASTM D–883 de la *American Society for Testing Materials*, un relleno es un material relativamente inerte que se incorpora al plástico para modificar su resistencia mecánica, estabilidad, propiedades de uso, u otras características o para reducir su precio, mientras

que un plástico reforzado es un plástico con propiedades de resistencia muy superiores a la de la resina básica que resultan de la presencia de rellenos de alta resistencia embebidos en la composición. Algunos tipos de reforzantes de carbono son los nanotubos de carbono y la fibra de carbono [6].

El descubrimiento de los Nanotubos de Carbono (NTC) fue realizado por *Iijima* y su equipo en 1991 mientras realizaban una investigación relacionada a posibles estructuras cilíndricas en compuestos de carbono [7]. Después de este descubrimiento diversas áreas de investigación nacen aprovechando los beneficios de estos nanotubos de carbono, campos de estudio e investigación relacionados a este aditivo en sí, tales como aplicaciones aeroespaciales, construcción, deportes e industria automotriz [8].

En lo que respecta a la naturaleza de los NTC, son una red hexagonal de átomos de carbono enrollados en un cilindro hueco, siendo algunas veces cerrado o hemicerrado, con una media molécula de fulereno. A pesar de poseer una composición química similar a la del grafeno, su isotropía de alto grado es lo que diferencia los nanotubos de carbono con respecto a los demás aditivos de carbono, ya que esta propiedad dota a NTC de condiciones y capacidades de muy alto rango [9, 10].

Algunos autores distinguen las variantes que existen para estos NTC [10]. Los nanotubos de carbono multipared (NTCPM) son diversos cilindros de grafeno concéntricos, son estructuras mucho más largas comparadas con las de nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS) los cuales son cilindros individuales de un diámetro entre 1–2 nm. Es importante recalcar que, el tamaño del diámetro y la distribución en forma de red hexagonal, afecta significativamente la densidad electrónica y hace que los NTC posean alta conductividad eléctrica. Sus altas propiedades mecánicas se deben a que el enlace covalente de carbono–carbono con hibridación 2D es uno de los enlaces más fuertes y estables que existen en la naturaleza, y resulta en un material muy fuerte con una alta proporción en resistencia–peso [9].

En lo que respecta a especificar los efectos que poseen los NTC al utilizarse como aditivo en diversas matrices termoplásticas, se llega a una amplia extensión de investigaciones y artículos que cuantifican los efectos que trae consigo estos aditivos [11]. Se detallan como existe un aumento en las propiedades mecánicas y eléctricas conforme se aumenta el porcentaje de NTCPM. En el caso de las propiedades mecánicas, se muestra que existe un aumento del esfuerzo último de tensión de una manera progresiva, con el aumento de los NTCPM. Es notable el efecto observado al añadir 1% de NTC, pero también la disminución del esfuerzo de tensión a partir de 5%, causado por la

presencia de aglomeraciones de los NTC en la matriz de ABS [11].

Algunos autores –como Thomas–, en su investigación con NTCPM, [12] concluyeron que, el empleo de los NTCPM, aumenta la resistencia mecánica del material polimérico empleado como matriz. Otros autores compararon diferentes compuestos de ácido poliláctico PLA reforzados con NTCPM [13]. Encontraron una mejor estabilidad térmica al utilizar este aditivo. Llegaron a esta conclusión al analizar la temperatura a la cual se pierde el 5 y el 50% del peso total de la muestra analizada, con una tasa de cambio de 10°C/min. La temperatura a la cual se perdió el 5% del peso total pasa de 280,5 a 309,2°C al colocar 2% de NTCPM en la matriz PLA. Para el caso de la temperatura donde se perdió el 50% del peso total pasó de 336,7 a 347,9°C con el mismo porcentaje de NTCPM en la matriz de PLA. Otros autores [14], realizaron estudios mecánicos a una resina de polipropileno reforzada PP, y obtienen un aumento de las propiedades mecánicas, a través del módulo de *Young*, en la resina termoplástica con NTCPM. Registran un cambio de 37% del módulo al pasar de 1.200 a 1.650 MPa con 2,1% de NTCPM.

Un estudio térmico a través de un TGA y FTIR evidenció el aumento de la estabilidad térmica del compuesto con el mismo porcentaje [14], pero una modificación adicional a los NTCPM, mediante una oxidación a través de una reacción con ácidos fuertes, aumentan esas propiedades y presentan mejor comportamiento, que NTCPM sin ningún tratamiento [13].

De acuerdo con la literatura [15], otro estudio reveló un cambio poco significativo en la temperatura de degradación del ABS al añadir NTCPM 0,5, 1, 2, 3, 5 y 10% en peso. Asimismo, se concluyó que el ABS se degrada en un solo paso; mencionan que este comportamiento es típico del ABS tanto en estado puro como reforzado, a la vez que su temperatura de degradación no se verá afectada por una cantidad de NTCPM. Otros autores indicaron que al añadir 5% de NTCPM a una resina de ABS, encuentran un cambio mínimo en la temperatura de degradación térmica mediante Análisis Termogravimétrico (TGA). ABS puro mostró una degradación inicial a 125°C y al estar reforzada con 5% de NTCPM lo hizo a una temperatura alrededor de 135°C [16].

Algunos autores, encontraron que añadir NTCPS en una concentración de 0,5% a una resina termoplástica de ABS aumenta la temperatura de transición vítrea de 101 a 107°C y concluyen que la rigidez de los nanotubos afecta la cristalización del material polimérico [17].

Por otro lado, se indica que las FC poseen alta resistencia y alto módulo, poseen un diámetro de 7 a 8 μm y constan de pequeñas “cristalitas” de grafito”. Los átomos de carbono en las FC se encuentran unidos por fuertes enlaces covalentes, lo que les confiere alta resistencia mecánica y buenas propiedades eléctricas, no así –a diferencia de los NTC– las unidades cristalinas son

altamente anisótropas [18].

Askeland et al. indican que el método de fabricación de las FC, se realiza a través de la carbonización de un filamento orgánico de algún diámetro determinado. Este filamento orgánico por lo general es un poliacronitrilo (PAN) o algún tipo de resina, es expuesto a altas temperaturas para descomponer el compuesto, lo cual deja solo el elemento de carbono [19].

Smith et al. mencionan sobre la FC “...los materiales compuestos por resinas plásticas reforzadas con FC se caracterizan por dar una combinación ligera de gran resistencia y consistencia (módulo de elasticidad)” [3]. Otros autores demuestran que añadir FC a una matriz termoplástica optimizan la estabilidad térmica de todo el compuesto, a la vez que, ante mayor longitud de FC, la estabilidad térmica tiende a aumentar [20]. Llegaron a esta conclusión mediante resultados obtenidos por TGA, a una matriz de polipropileno reforzada al 10% con FC a longitudes de 0,5 mm, 1, 2, 5 y 10 mm. Ante cualquier longitud de FC, el inicio de la degradación con relación al porcentaje de peso perdido siempre fue mayor a los 300°C registrados en la matriz de polipropileno sin reforzante. Por ejemplo, con el refuerzo de FC con una longitud de 10 mm, la degradación se registró a 320°C.

En otro estudio, los autores reafirmaron que añadir un 10% de FC de 10 mm a una resina termoplástica de polipropileno aumenta la temperatura de degradación del compuesto en un 14%, lo cual indica que si existe un cambio importante en las propiedades térmicas donde se añaden estos aditivos [21]. Explican que esto se debe a la mayor capacidad de absorción calorífica de la FC que la del polipropileno PP. En otro estudio, se menciona que al agregar FC a la matriz polimérica del poliéster éter cetona PEEK, el comportamiento térmico observado mediante los análisis de DSC, indican que las FC actúan como un agente nucleante ante la cristalización del PEEK, mejorando sus propiedades. Este resultado se logró visualizar mediante un cambio de la temperatura de transición vítrea T_g del polímero [22].

Karsli y *Aytac* [23] reafirmaron que al agregar FC en porcentajes pequeños de 2%, en una matriz polimérica de poliamida 6, disminuyen la temperatura de transición vítrea del polímero, al pasar de 59 a aproximadamente 56,4°C. Conforme fueron agregando más porcentaje de FC, observaron que existe un porcentaje de FC de 6% que da una temperatura máxima de transición vítrea con un valor de 62°C, pero a partir de ese porcentaje, se genera una disminución de la T_g ; así al utilizar 20%, se llega a un valor de 53°C. Ante esto, concluyen que las FC, conforme se agregan en mayor cantidad, empiezan a detener la movilidad de las cadenas poliméricas en la matriz. Este comportamiento evita que exista crecimiento de cristales en la matriz.

Análogamente en una publicación [24] se utilizan los mismos porcentajes de FC, pero en una matriz de polipropileno. Sus resultados muestran que, ante un aumento de FC en la matriz, la temperatura de fusión no muestra cambios apreciables respecto a la cantidad de FC añadida. A diferencia de lo estipulado por *Karsli* y *Aytac* [23], la temperatura de transición vítrea sí presenta cambios importantes; por lo que se concluye que la FC puede llegar a ejercer modificaciones térmicas importantes en algunos parámetros como la temperatura de transición vítrea y en otros no como la temperatura de fusión.

Otros investigadores indican que en una resina termoplástica de ABS con FC al 3, 5, 7,5, 10 y 15% como reforzante, se genera un aumento de sus propiedades mecánicas tales como resistencia a la tensión y módulo de *Young*; este último en un 32 para el caso de 7,5% de FC presente en la matriz de ABS, aunque si observaron una disminución de su ductilidad [25].

Tibbetts y *McHugh* [26], realizaron ensayos mecánicos de compresión y tensión a varios tipos a diversas matrices de poliamidas (PA) reforzadas con FC entre 2 y 16%, y concluyeron que un aumento de la concentración de FC mejora las propiedades ante tensión y compresión, aumentando de 80 la resistencia a la tensión a 95 MPa. Estos resultados son proporcionales a la adhesión de las FC a la matriz, por lo cual se deduce que la adhesión también determinará el comportamiento mecánico de estos aditivos.

Se puede explicar el trabajo realizado por *Fu* et al. [27] en un material compuesto de PP con FC, que presenta mayor resistencia que el polipropileno reforzado con fibra de vidrio, pero se observa también que la FC, cuando se aumenta en porcentaje de volumen a la resina, aumenta su módulo elástico significativamente. Pero este mismo aumento de volumen posee mínimo efecto en su resistencia a la tensión. Esta última solo presenta cambios notables cuando se aumenta el largo de la FC. Lo que concluyen *Fu* et al. [27] respecto a esto, es que el largo de la FC es de igual importancia que el porcentaje de volumen añadido como reforzante.

Tekinalp et al. [28] hacen un estudio comparativo entre muestras fabricadas por inyección y por impresión 3D mediante Metodología de Deposición Fundida, con el mismo porcentaje de FC. El esfuerzo de tensión aumentará ante el porcentaje de FC añadido en ambos casos. En esta investigación se evaluaron muestras entre un 0 a un 40% de FC. Ante este último porcentaje de aditivo, la diferencia del esfuerzo de tensión observada es poca, siendo de menor valor la que se fabricó mediante impresión 3D. Lo anterior se debe a un buen control de variables de ABS reforzado con FC para el caso de impresión 3D. Dos variables que son de suma importancia de acuerdo con *Tekinalp* et al. [28], son la orientación de la FC y la porosidad que existe. La primera es

de suma importancia, pues la FC debe estar orientada en la misma dirección a la cual se aplicaría la carga de tensión. En el caso de la porosidad, su presencia permite generar vacíos que generan concentradores de esfuerzos, haciendo que disminuya la resistencia del compuesto [28, 29].

En el *Laboratorio Nacional de Nanotecnología LANOTEC CENAT*, se vienen trabajando con este tipo de estudios, aplicando diversos tipos de nanopartículas de origen natural como la celulosa, o inorgánicas como el silicio o los NTC en diversos tipos de matrices poliméricas, tanto termoplásticas como resinas [30–34].

El objetivo de esta investigación fue analizar el impacto de los aditivos de NTCPM y FC en las propiedades mecánicas y térmicas de una resina termoplástica de Acrilonitrilo–Butadieno–Estireno (ABS). Inicialmente se reforzó el ABS comercial con NTCPM y con CF en porcentajes variables. Posteriormente se caracterizaron los materiales sintetizados mediante Análisis Termogravimétrico (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Térmico Dinámico Mecánico (DMTA). Finalmente se compararon las ventajas y desventajas involucradas en los procesos de fabricación mediante impresión 3D y mezcla mecánica para obtener las muestras de ABS reforzado.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales de partida. Para la obtención de las muestras del polímero ABS y las partículas de carbón a estudiar, se emplearon dos metodologías: equipo de impresiones 3D y mezclas mecánicas (ver Figura 1).

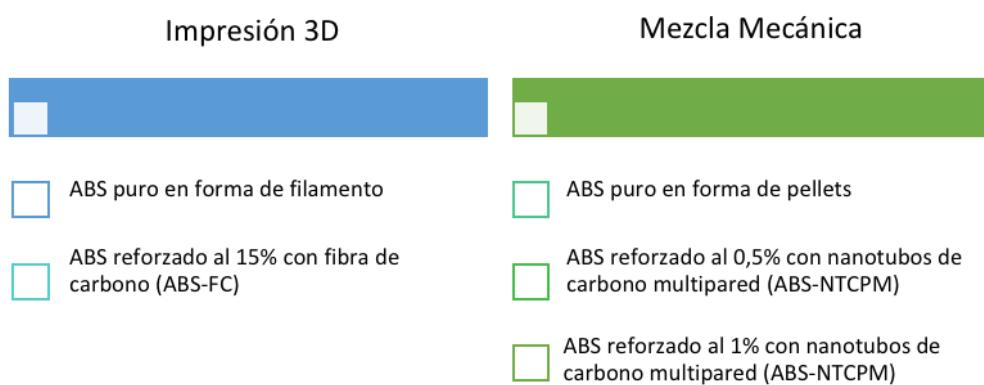


Figura 1. Esquema de proceso de fabricación de muestras de ABS con los aditivos a trabajar.

Para la obtención de muestras de ABS puro mediante impresión 3D se utilizó un filamento de 750 gramos de ABS puro del tipo “*ABSCENT™ ABS, 3DFILAMENT*”, con una densidad de

1,09 g/cm³. El ABS reforzado con FC es un filamento del tipo “CARBONX™ CARBON FIBER ABS 3D PRINTING FILAMENT”, reforzado con FC al 15%. Ambos productos son de la empresa 3DX Tech. En la Figura 2 se muestran ambos filamentos, el filamento blanco corresponde a ABS puro y el filamento negro corresponde a ABS reforzado con FC.

Para la obtención de las muestras mediante mezcla mecánica convencional, se utilizaron pellets de ABS (proveedor 3DXTech) y NTCPM comerciales. El ABS posee un 98% de pureza con una densidad de 1,09 g/cm³. La pureza de estos nanotubos es de un 97%, con diámetros entre 3 y 15 nm y de largos entre 15 y 30 nm. En la Figura 3, se observan los pellets de ABS y NTCPM.



Figura 2. Filamentos de Impresión 3D. Fuente: Propia



Figura 3. Pellets de ABS y Nanotubos de Carbono Multipared. Fuente: Propia

Obtención de muestras para pruebas de caracterización. Impresión 3D. La impresión de las muestras se realizó mediante FDM para obtener probetas con las especificaciones geométricas que rigen las normas correspondientes. Para trabajar las pruebas de tensión se siguió la norma

ASTM D3039, que se ajusta para pruebas de tensión de polímeros para matriz reforzada y con pruebas de poco espacio. En la Figura 4 se observan las geometrías utilizadas para el ensayo de tensión con las medidas correspondientes.

La obtención de las probetas mediante impresión 3D, se realizaron en una impresora marca *Metal Prusa*, modelo *Prusa Research i3* la cual se observa en la Figura 5.

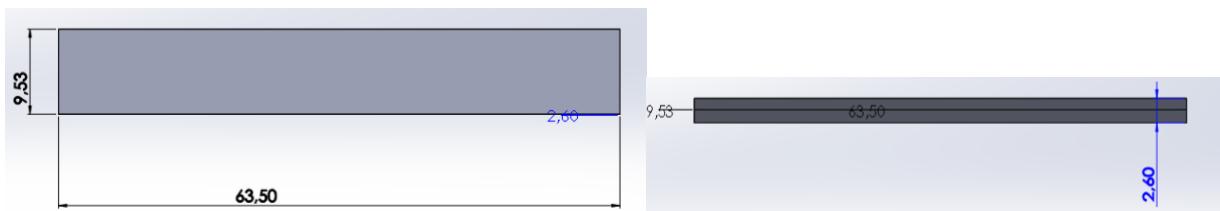


Figura 4. Especificaciones geométricas utilizadas para los ensayos de tensión basadas en la norma ASTM D3039.

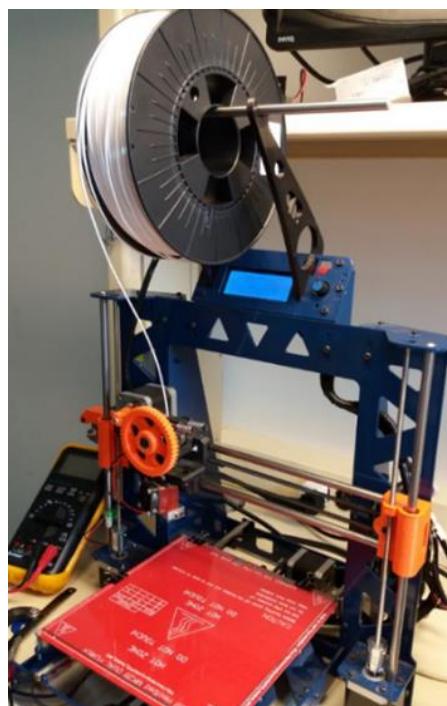


Figura 5. Impresora 3D modelo *Prusa Research i3*.

Para el filamento de ABS puro, las impresiones se realizaron con una temperatura de extrusión de 235°C y temperatura de cama de 75°C. Para el caso de ABS reforzado con FC al 15%, el proveedor recomienda una temperatura de cama de 110°C.

Para todas las muestras se utilizó una velocidad de 60 mm/s con un tipo de llenado de parámetro de línea. La orientación de impresión fue realizada en 45°, tal y como muestra la Figura

6. Cada cilindro azul corresponde al recorrido del extrusor en el cabezal de la impresora. La flecha naranja corresponde a la dirección que se aplicará la fuerza del ensayo.

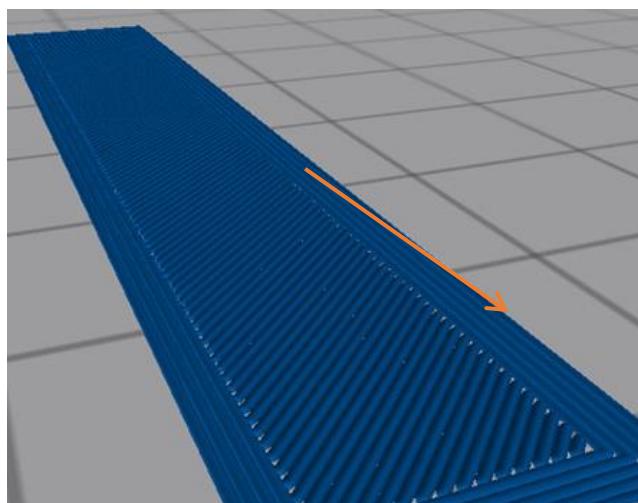


Figura 6. Orientación de impresión de las Probetas.

Mezcla Mecánica. Para el caso de las muestras de ABS puro y con NTCPM, se empleó un mezclador de cizalla marca *Brabender, modelo ATR Plastic – Corder* que se observa en la figura 7. La mezcla se realizó a una temperatura de 220°C a 100 rpm por 5 minutos, en una proporción de NTCPM de 0, 0,5 y 1% del peso total de ABS. Posterior al uso del mezclador Brabender, se colocaron las muestras en una prensa térmica a través de un molde de acero inoxidable 304, calidad 2B según la norma ASTM D3039. El uso de la prensa térmica fue a una presión de 30 MPa con una temperatura de 150°C, por un lapso de 10 minutos.



Figura 7. Mezclador Brabender utilizado. Fuente: Propia

Caracterización de las Propiedades físico-mecánicas. Para determinar la estabilidad térmica y el perfil de degradación de los compuestos se realizaron análisis de termogravimetría

TGA. Los parámetros utilizados para realizar esta técnica fueron los recomendados por la literatura consultada [16]. El ensayo fue realizado en un equipo marca *TA Instruments, modelo TGA Q-500*. La prueba se realizó desde una temperatura inicial de 30 a 1000°C con una velocidad de calentamiento de 20°C/min, con una atmósfera de nitrógeno a una muestra con un peso inicial de aproximadamente 5,884 mg, que fue cortada.

La temperatura de transición vítrea fue determinada mediante la técnica de DSC. Los parámetros del DSC utilizados para este proyecto fueron los recomendados en la literatura [17]. Fue realizada en un equipo marca *TA Instruments, modelo DSC Q-200*. Se realizaron 3 barridos, con una temperatura inicial de 30 hasta un calentamiento de 250°C y con un enfriamiento hasta -90°C. Se empleó una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 20°C/min, en una atmósfera de nitrógeno. Se emplearon muestras de aproximadamente 5 mg. El tiempo total de la prueba fue de 5 minutos.

El ensayo de tensión fue realizando mediante un analizador dinámico mecánico térmico DMTA. Se utilizó un reómetro híbrido marca *TA Instruments modelo Discovery HR-3*. Las condiciones se realizaron siguiendo las recomendaciones de la literatura [15]. Se empleó una geometría de platos paralelos a una temperatura de 150°C. Por último, se realizó microscopía óptica para observar las fallas en las muestras después del ensayo de tensión. Fue realizado en un microscopio marca *Matic modelo BA410*.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Obtención de Muestras. Como se observa en la Figura 8, por ambos métodos empleados (impresión 3D y mezclas), se obtuvieron las probetas con las especificaciones geométricas requeridas según la norma ASTM D3039.

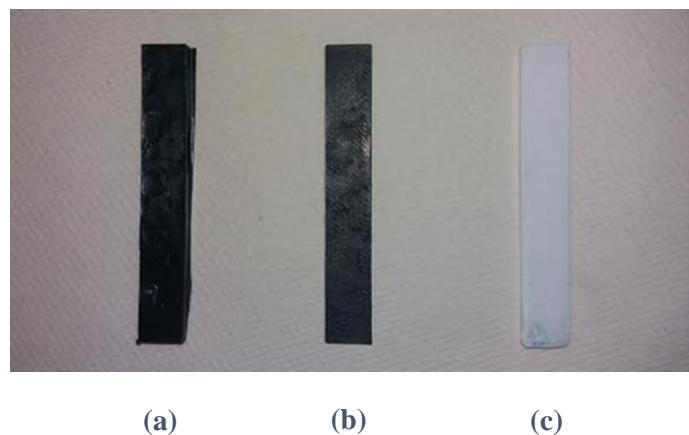


Figura 1. Muestras obtenidas. a) NTCMP al 1%. B) Reforzada con FC al 15% C) ABS puro.

Ánalisis Termogravimétrico (TGA). En la Figura 9 se observa el TGA para la muestra de

ABS sin ningún reforzante, con FC al 15% y con NTCPM al 0,5 y 1%. Para todos los casos, el cambio abrupto del porcentaje de peso por encima de 350°C indica el comienzo de la degradación del material.

Como se indica en la literatura [21], la muestra de ABS puro presenta una degradación de un sólo paso, aunque a veces puede mostrar un segundo paso debido a que, durante el proceso de degradación térmica del polímero, las cadenas del ABS sufren división y oxidación, lo cual genera un termograma con dos picos [34]. La temperatura inicial de degradación se da a 320°C, y en un rango de 500 a 550°C, se muestra la pérdida del 99% de su peso inicial.

El ABS reforzado al 15% con FC, se degrada a una mayor temperatura con respecto a los demás compuestos, a partir de 370°C se da una pérdida de peso de manera sustancial. Se observó que la degradación al 99% de la muestra respecto a su peso inicial, fue aproximadamente a 460°C. De acuerdo con la literatura [21], las FC poseen mayor capacidad de absorción calorífica que el ABS puro. Esto explicaría porque, de todos los compuestos, fue el que presentó un mejor comportamiento de resistencia ante el inicio de la degradación. Esta diferencia es bastante pronunciada y es debido al alto porcentaje de FC presente. De lo obtenido se muestra una concordancia con los resultados mostrados en la literatura [21], donde trabajaron con 10% de FC como reforzante, donde la temperatura en la que se perdió el 99% del peso inicial final de degradación fue de 472, pero se difiere con la temperatura donde se inició dicha degradación, que fue de 300°C.

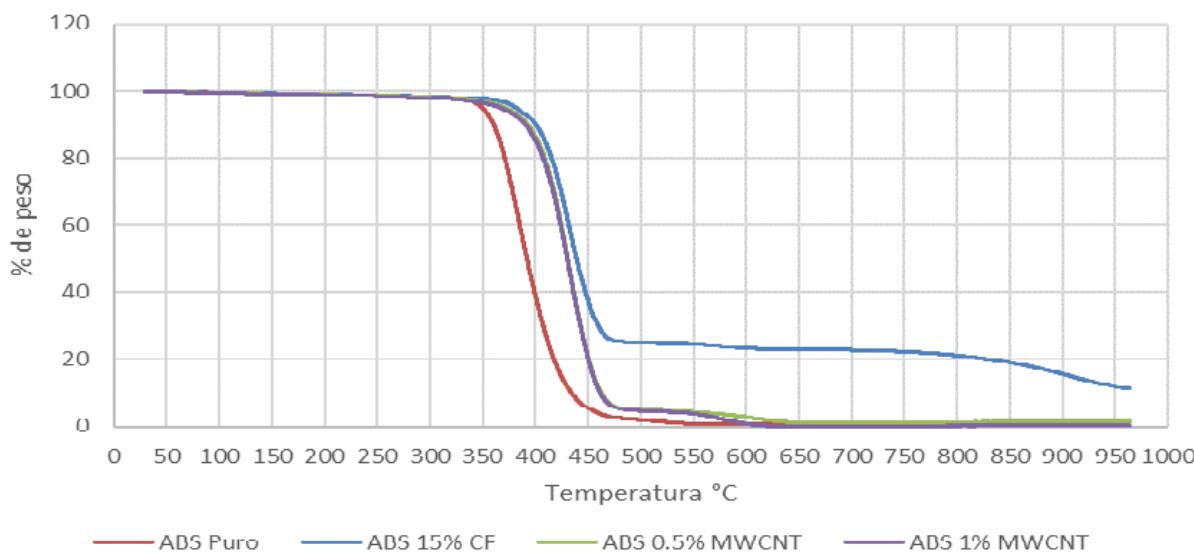


Figura 9. Resultados de TGA desde una temperatura de 30 a 1.000°C. Fuente: Propia

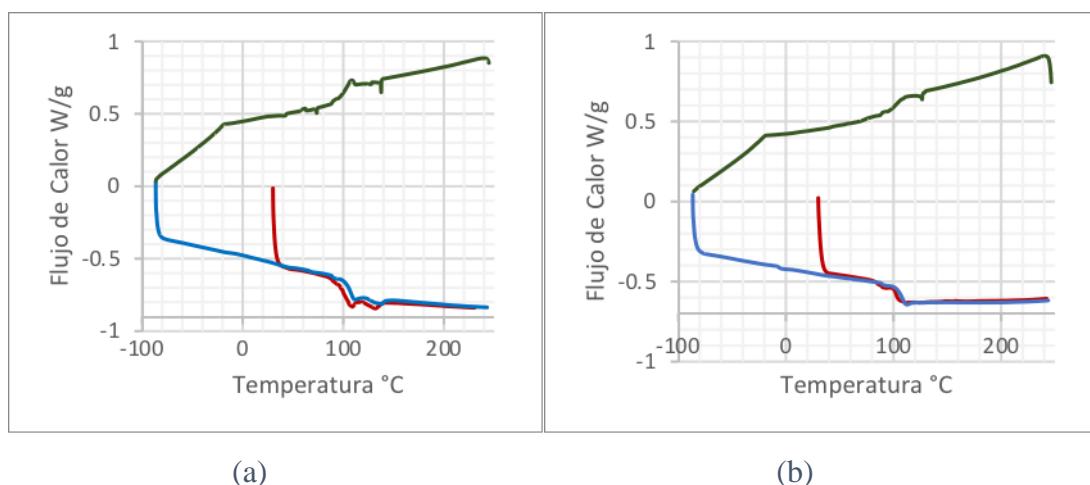
Para los compuestos reforzados con NTCPM a un 0,5 y 1%, también se observa un aumento

de la temperatura a la cual se da el proceso de degradación, aunque es menor en comparación con el ABS reforzado con FC. El inicio de porcentaje de pérdida de peso –para ambos casos– sucedió aproximadamente a 340°C. Lo mismo sucedió para la temperatura a la cual se llegó al 99% del peso perdido. Ambos casos se dieron aproximadamente a los 430°C. Como se había mencionado en la literatura [16], el ABS ante mayores porcentajes de NTCPM presentan aumento en la estabilidad térmica, por lo cual explicaría diferencia entre el ABS en estado puro y al estar reforzado con NTCPM en cualquiera de los dos porcentajes utilizados.

De forma general, al comparar ABS puro con el reforzado, la degradación térmica de estos últimos ocurre a mayor temperatura, indicando una tendencia a mejorar la estabilidad térmica de la matriz polimérica.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Los resultados obtenidos en la calorimetría diferencial de barrido se muestran en las Figuras 10 y 11. En la Figura 10, la curva roja representa el primer calentamiento, la curva verde representa el enfriamiento posterior y la curva celeste representa el segundo calentamiento. Se puede observar que el polímero del ABS puro, muestra un perfil típico de un polímero termoplástico [3], el cual no se ve alterado por la presencia de las partículas de carbono.

Con respecto al termograma de la muestra de ABS con FC al 15% mostrada en la Figura 10 (b); la diferencia observada con respecto al ABS puro de 10(a), es de apenas unos 2 grados centígrados, es decir que la temperatura de transición vítrea entre el ABS puro y al añadir FC al 15%, es poco significativa. En términos generales, se observa que la FC no afecta la estabilidad de algunas propiedades térmicas del ABS, como las entalpías de fusión y cristalización, y la temperatura de transición vítrea.



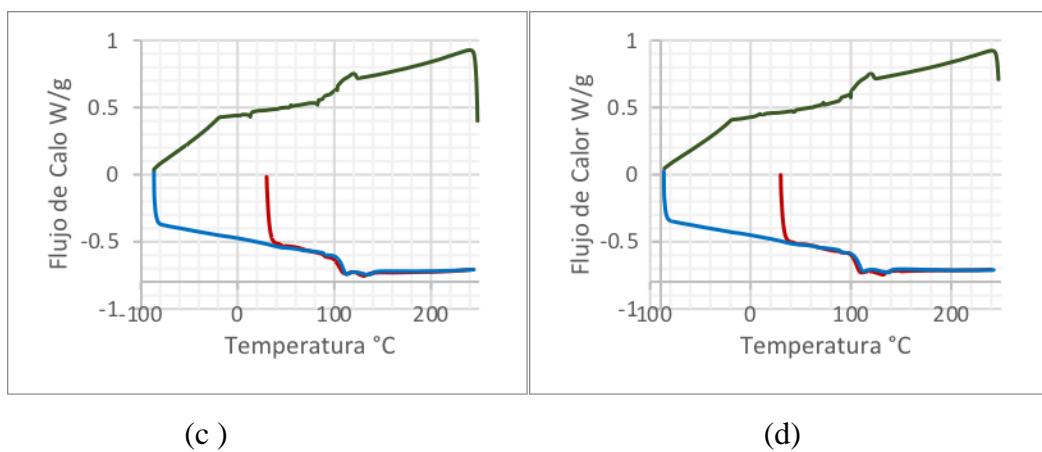


Figura 2. Resultados de DSC de (a) ABS Puro, (b) ABS-FC 15%, (c) ABS-NTCPM 0,5% y (d) ABS-NTCPM 1%.

Lo mismo se observó en el caso de la comparativa entre la muestra de ABS puro, con las que contienen NTCPM, mostradas en las Figuras 10c y 10d. Al añadir NTCPM a la matriz de ABS; tanto para 0,5% como para un 1%, hay cambios poco significativos en la temperatura de transición vítreo según se muestra en la Figura 11.

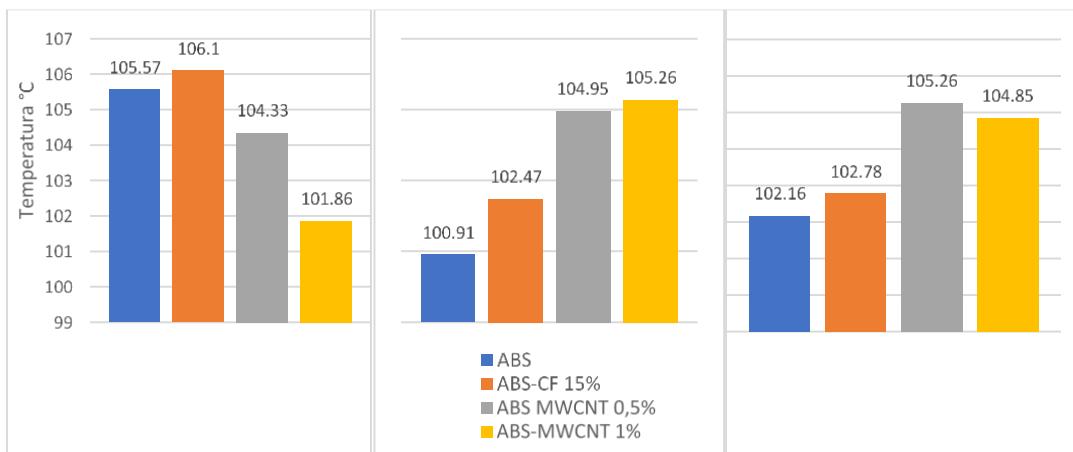


Figura 11. Temperaturas de Transición Vítreo de ABS puro y reforzado con FC 15% y NTCPM 0,5 y 1% medidas en (a) Primer barrido, (B) Segundo Barrido y (c) Tercer Barrido.

Propiedades Mecánicas. En la Figura 12 se muestran los resultados comparativos de los ensayos del esfuerzo último de tensión entre muestras de ABS puro con (a) muestras con NTCPM y (b) muestras con FC como aditivo. En ambas gráficas puede observarse la desviación estándar de cada valor obtenido.

Para ambos casos, se observa que los resultados están en kPa, y no en MPa como suele reportarse. Lo anterior se debe a que, durante el ensayo, se aplicó a una temperatura de 150°C de manera constante, con lo que se sobrepasó la temperatura de transición vítreo (100 a 106°C), como

se observa en la Figura 11. De acuerdo con lo establecido en la literatura [35, 36], sobrepasar esta temperatura lleva al polímero a comportarse como un sólido elástico, por lo cual no se estaban midiendo esfuerzos en un sólido rígido y de comportamiento ordenado, llevando a resultados de esfuerzos de menor valor debido a la naturaleza elástica de la matriz de ABS a esa temperatura. Esta situación presenta concordancia con los resultados de *Martins* et al. [38], a la misma temperatura. Se aprecian cambios considerables en estos esfuerzos medidos al agregar aditivos en la matriz de ABS.

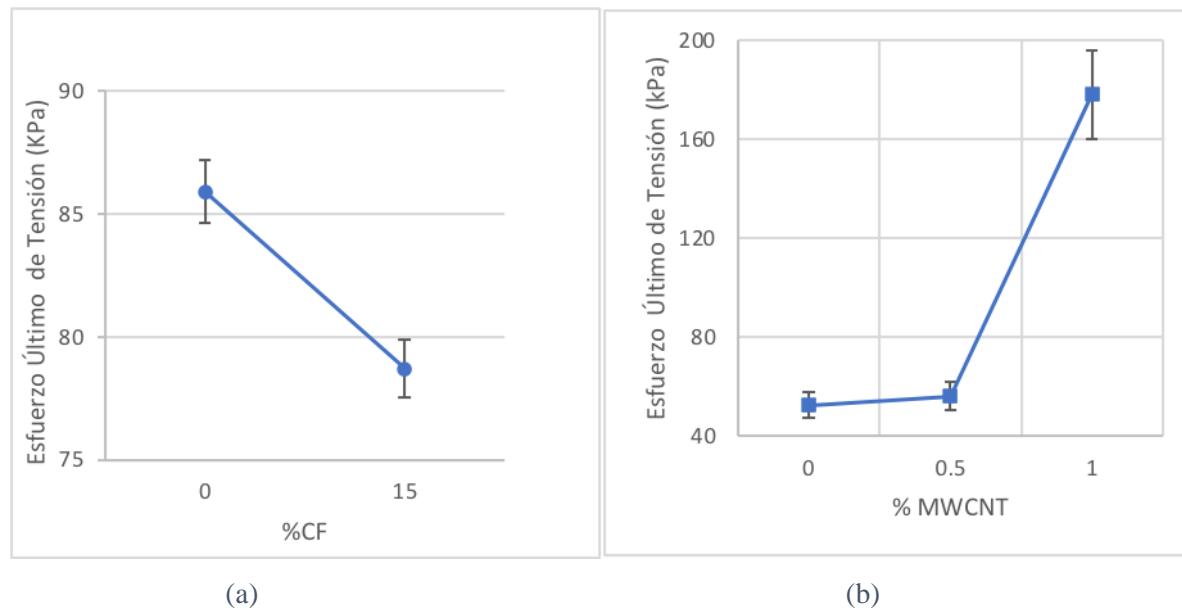


Figura 3. Resultado comparativo de ensayos de tensión entre muestras de ABS puro con (a) muestras con NTCMPM y (b) muestras con FC como aditivo.

Al observar con detalle la Figura 12a, el esfuerzo último a la tensión pasó de aproximadamente 86 a aproximadamente 79 kPa. El esfuerzo disminuyó a pesar del alto porcentaje de FC presente en la matriz de ABS. Esta disminución no es tan pronunciada como el gráfico aparenta en primera instancia, pero si se denota que el efecto de la FCFC más bien fue de impacto negativo en la matriz de ABS. Este impacto negativo puede ser debido a lo expuesto en la literatura [28, 29] con relación a las variables de impresión 3D para componentes reforzados con FC. Una de estas variables –según los autores– es que la orientación de las FC debe ser igual a la dirección de la carga aplicada durante el análisis. Con respecto a dicha orientación, las impresiones se realizaron con un ángulo a 45° , en esa orientación las FC presentes en la matriz de ABS no quedaron en la misma dirección a la cual se aplicó la carga de tensión durante el ensayo. Por lo cual, el efecto de aumento de resistencia de la FC, se pudo haber perdido por la orientación de impresión realizada.

Detallando la Figura 12b, se observa un aumento del esfuerzo último al agregar NTCPM a la matriz de ABS. Los NTCPM en 0,5% obtuvieron un esfuerzo último de 56,2 kPa, presentando una leve mejora con respecto al ABS en estado puro que obtuvo un esfuerzo último de tensión de 52,5 kPa. Para el caso de la matriz de ABS reforzada al 1% con NTCPM el esfuerzo último fue de 178,03 kPa. Siendo este un esfuerzo mucho más alto que el esfuerzo del ABS puro. Como se indica en la literatura [11, 12], el aumento en porcentaje hacia 1% de NTCPM aumentarán la resistencia mecánica. Variando el panorama que lo encontrado por [12] refiere al esfuerzo último de tensión a 25 y no a 150°C como lo sucedido en este resultado.

La razón por la cual ante 1% de NTCPM se puntúa mucho más el esfuerzo, puede ser a lo fundamentado anteriormente por [13]. El método de mezcla pudo haber sido más eficiente haciendo que la adhesión de los NTCPM a la matriz de ABS fuera mayor, sumado a que el porcentaje también fue mayor. Esto también es aplicable si se compara con el caso de la impresión 3D de ABS reforzado con FC al 15%. El porcentaje fue menor pero el esfuerzo último de tensión fue mucho mayor, indicando que la mezcla mecánica es ideal si se necesita mejor adhesión de los aditivos a la matriz. No así, sería mejor esa observación si fuese comparado ante un mismo porcentaje de FC que el utilizado para el de los NTCPM. También de nuevo acotando que se está partiendo de muestras bajo temperaturas, bastante lejos de su temperatura de transición vítrea pero inclusive en esta circunstancia, los nanotubos de carbono al 1% siguen presentando mejoras ante el esfuerzo último de tensión.

Por último, la diferencia del esfuerzo último de tensión que se observa en el ABS al 0% en ambos casos, puede ser debido a que se utilizaron métodos de fabricación diferentes. Mostrando mayor esfuerzo último de tensión el que fue fabricado mediante impresión 3D. Existe la posibilidad de un mejor orden de las cadenas de ABS al ser fabricado por este método [28].

Microscopía óptica. En la Figura 13, se observan las fotos realizadas con el microscopio óptico –a 2 aumentos– a la muestra de ABS pura, en la zona cercana donde ocurrió la falla del ensayo; en la Figura 14 se observa la muestra de ABS reforzada con FC al 15% y en la Figura 15, se observan las muestras de ABS reforzado con NTCPM al 1% a diferentes acercamientos en donde ocurrió la falla durante el ensayo.

La microscopía óptica en la Figura 13, indica que el ABS puro, presentó un estiramiento del cuerpo de la probeta hasta que falló debido a la fuerza aplicada. Siendo esto un comportamiento esperado según lo indica la literatura [28].



Figura 43. Muestra de ABS en microscopía (a) 40X (b) 100X.

En el caso de la muestra de ABS con FC al 15%, se confirma lo ya antes mencionado con respecto a la dirección de la FCFC; según se observa en las Figuras 14b y 14c se denota que la FC no estaba en la dirección a la cual se aplicó el ensayo. La flecha celeste indica la dirección a la cual se aplicó el esfuerzo durante el ensayo y las flechas amarillas indican las direcciones que tomaron las FC presentes en la matriz, durante el ensayo. Esta es una de las razones por la cual los esfuerzos medidos en la prueba fueron más bajos de lo esperado. En la Figura 14d, se observa transversalmente el orden de las capas de impresión realizadas en la probeta de FC. Dicha imagen muestra cierta porosidad a través del cuerpo de la muestra, puede ser vista como los puntos más oscuros de esta vista transversal.

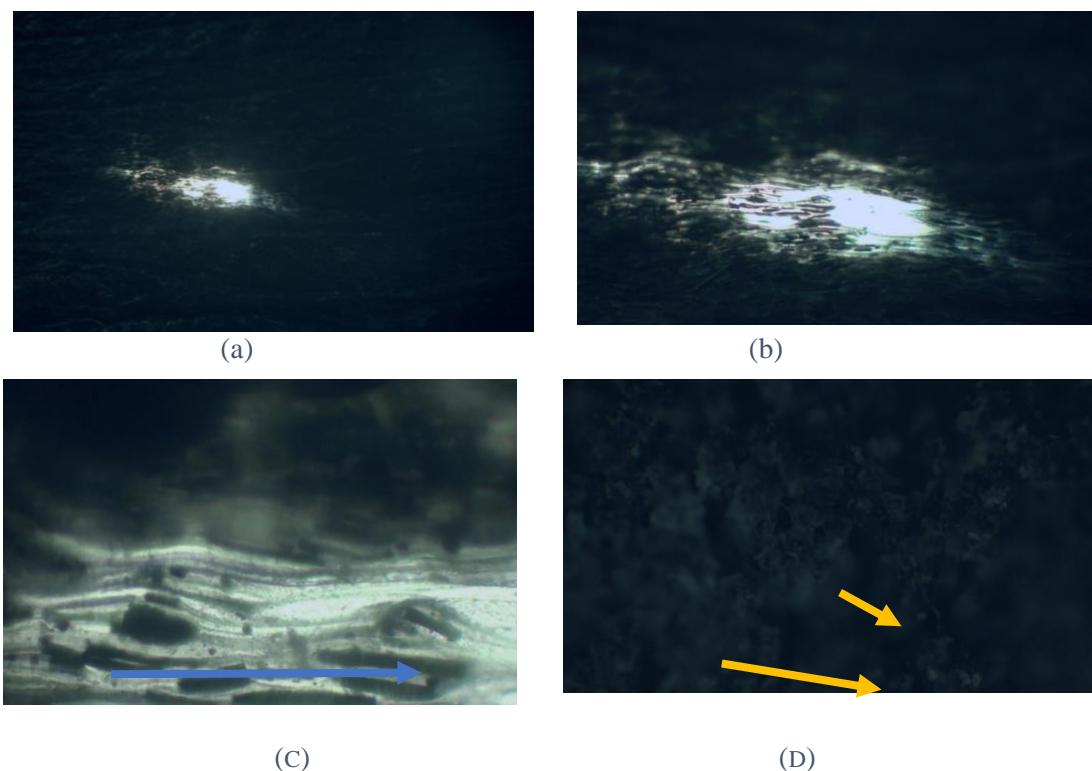


Figura 5. Muestra de ABS reforzada con CF en microscopía óptica a (a) 40X (b) 100X y (c) 400X. (d) Una vista Transversal a 40X.

Esta porosidad se relaciona directamente con las variables de impresión 3D mencionadas por *Tekinalp* et al. [28]. Los autores mencionan que esta porosidad genera vacíos, que eventualmente generan concentradores de esfuerzos y *Love* et al. [29] explican que mala adhesión de capas pueden generar esta porosidad. Como se había mencionado, para el caso de la impresión de muestras de ABS reforzado con FC, se tuvo que imprimir con una temperatura de cama más baja de la recomendada. Esto pudo haber generado un efecto directo en la adhesión de las capas durante la impresión, la muestra no quedaba muy fija en la cama y la adhesión no fue constante. Esto también afectó negativamente la propiedad de resistencia última a la tensión por los posibles concentradores de esfuerzos generados.

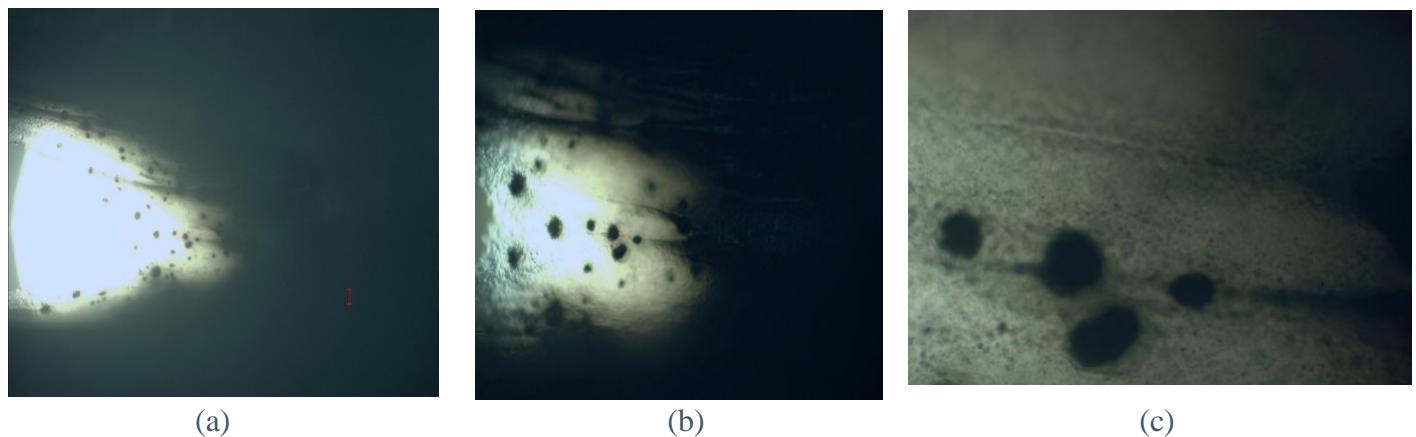


Figura 6. Muestra de ABS reforzada con MWCNT en Microscopía a (a) 40X, (b) 100X y (c) 400X.

En las Figuras 15 (a), (b) y (c) se denotan aglomeraciones de NTCPM en la matriz de ABS. Inclusive, en la zona cerca de la falla, se observan algunos remanentes de los NTCPM, lo que indica una buena adhesión de los mismos a la matriz. Algunos autores hacen referencia a la adhesión como un buen indicador de la mejora de las propiedades de un material, lo indicaría la obtención de una mezcla homogénea de los NTCPM en el ABS, mediante el equipo *Brabender* [13].

CONCLUSIONES

Se realizó un estudio comparativo de las propiedades térmicas y mecánicas entre los aditivos de FC y de NTCPM en una resina termoplástica de ABS. Los efectos en las propiedades térmicas mostraron un cambio importante en la resistencia a la degradación térmica de acuerdo con las temperaturas alcanzadas, pero los cambios mostrados en las temperaturas de transición vítrea fueron casi nulos. Esto indica una ventaja de procesamiento de un compuesto de ABS reforzado con FC o NTCPM. Agregar alguno de los aditivos a una resina termoplástica de ABS no implicaría alguna complejidad para procesarlo, ya que sus temperaturas de transición vítrea, al permanecer casi

invariantes, no involucran nuevas variables térmicas a considerar que pueden hacer que el compuesto pierda calidad o propiedades esenciales, a la vez que será más resistente ante la degradación térmica con cualquiera de los aditivos.

Las propiedades mecánicas evaluadas mediante el esfuerzo último de tensión sí presentaron cambios apreciables con respecto a una matriz de ABS pura, a pesar de que fueron trabajadas a una temperatura más alta de la temperatura de transición vítrea, lo cual afectó visiblemente los esfuerzos medidos. La FC al 15% representó una disminución en el esfuerzo último de tensión y esto fue en mayor parte debido a una orientación incorrecta de la FC, lo cual fue corroborado mediante observaciones con la microscopía óptica. Esto ayuda a determinar que, si se plantea reforzar con FC algún polímero, también involucra conocer la dirección de la FC en la matriz. El control correcto de esta variable define en gran medida si se puede optimizar mecánicamente un polímero mediante FC. A la vez que la adhesión de las capas también fue una variable que impactó el resultado de las propiedades mecánicas. La microscopía mostró que se generó porosidad en las capas de la muestra de FC impreso, llevando indirectamente a concentradores de esfuerzo en el cuerpo de la muestra.

Los NTCPM aumentaron el esfuerzo último de tensión del ABS. A la vez este aumento fue congruente con la cantidad porcentual de NTCPM agregados. Un mayor incremento de las propiedades mecánicas de una matriz polimérica reforzada con MWCNT es alcanzada con una mezcla que asegure la mejor adhesión de los NTCPM a la matriz.

BIBLIOGRAFÍA

1. Besednjak A “Materiales compuestos. Procesos de fabricación de embarcaciones”, Ediciones de la UPC, S.L. (España), 2005
2. Hull D, Clyne T “*An introduction to composite materials*”. Cambridge (Inglaterra): Cambridge Univ. Press, 2007
3. Smith, W; Hashemi, J; Nagore Cázares, G; Esquivel González, R; Barba Pingarrón, A. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales, 3rd ed., Madrid (España): Concepción Fernández Madrid, 1998.
4. Difallah BB, Kharrat M, Dammak M, Monteil G, *Materials & Design*, 34, 782 (2012)
5. Moore, J.D. *Composites*, **4(3)**, 118 (1973)
6. Seymour R, Carraher C “*Introducción a la química de los polímeros*”, Barcelona (España), Reverté, 2002
7. Sánchez JR, MoleQla: *Revista de Ciencias de la Universidad Pablo de Olavide*, (2), 14(2011).
8. Ku H, Wang H, Pattrachaiyakoop N, Trada , *Composites Part B: Engineering*, 42(4), 856(2011)
9. Breuer O, Sundararaj U, *Polymer composites*, **25(6)**, 630 (2004)
10. Ajayan PM, Zhou OZ “Carbon nanotubes”. Berlin, Heidelberg (Alemania): Springer, 2001
11. Jyoti J; Basu S; Singh BP; Dhakate SR. *Composites Part B: Engineering*, 83, 58(2015).
12. Thomas, D.J. *The International J. Advanced Manufacturing Technology*, 95(9–12), 4191(2018)
13. Kim, H.S; Park, B.H; Yoon, J.S; Jin, H.J. *Eur. Polymer J.*, **43(5)**, 1729 (2007)
14. Koval'chuk, A.A; Shevchenko, V.G; Shchegolikhin, A.N; Nedorezova, P.M; Klyamkina, A.N; Aladyshev, A.M. *Macromolecules*, 41(20), 7536(2008).
15. Al-Saleh, M.H; Al-Saidi, B.A; Al-Zoubi, R.M. *Polymer*, 89 (2016).
16. Kapoor, S; Goyal, M; Jindal, P. *Indian Journal of Science and Technology*, 10(17), (2017).
17. Yang S, Castilleja JR, Barrera EV, Lozano K, *Polymer Degradation and Stability*, 83(3), 383(2004)

18. Hull D, Clyne TW “An Introduction to Composite Materials”, 2nd Edition, Cambridge University Press, 1996
19. Askeland D, Baselga L, Bravo de Pedro J, *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Madrid (España): Paraninfo, 2001
20. Rezaei F, Yunus R, Ibrahim N *Materials & Design*, **30**(2), 260(2009)
21. Rezaei F, Yunus R, Ibrahim N, Mahdi E, *Polymer–Plastics Technology and Engineering*, **47**(4), 351(2008)
22. Lee, Y; Porter, R.S. *Polymer Engineering & Science*, 26(9), 633(1986).
23. Karsli, N.G; Aytac, A. *Composites Part B: Engineering*, 51, 270(2013).
24. Karsli NG, Aytac, A; Deniz, V. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 31(15), 1053(2012)
25. Ning, F; Cong, W; Qiu, J; Wei, J; Wang, S. *Composites Part B: Engineering*, 80, 369(2015).
26. Tibbetts, G.G; McHugh, J.J. *Journal of Materials Research*, 14(7), 2871(1999).
27. Fu, S.Y; Lauke, B; Mäder, E; Yue, C.Y; Hu, X, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 31(10), 1117 (2000)
28. Tekinalp, H.L; Kunc, V; Velez–Garcia, G.M; Duty, C.E; Love, L.J; Naskar, A.K; Ozcan, S. *Composites Science and Technology*, 105, 144(2014).
29. Love, L.J; Kunc, V; Rios, O; Duty, C.E; Elliott, A.M; Post, B.K; Blue, C.A. *Journal of Materials Research*, 29(17), 189(2014).
30. Navarro–Bañón, V; Vega–Baudrit, J; Vázquez, P; Martín, J.M. *Macromolecular symposium*, 221, 11(2005)
31. Quesada K, Alvarado P, Sibaja M, Vega–Baudrit J, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **5**(2), 157 (2005)
32. Vega–Baudrit J, Navarro V, Vázquez P, Martín JM, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **26**(5), 378 (2006)
33. Redondo, C; Leandro, R; Blanch, D; Espinoza, C; Hidalgo, D; Vega–Baudrit, J. *Advances in Polymer Technology*, 1(2020)
34. Arreche, R.A; Montes de Oca, G; Vega–Baudrit, J.R; Vázquez, P. *Waste and Biomass Valorization*, 11, 245(2020)
35. Dul, S; Fambri, L; Pegoretti, A. *Nanomaterials*, 8(1), 49(2018)
36. Callister, W.D. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales* (Vol. 1). México DF (México): Reverté, 2002
37. Martos JMM, Cuevas FDPG, Físico JC “*Ciencia e Ingeniería de los Materiales*”. México (México). Ediciones Paraninfo, SA, 2014
38. Martins, J.N; Klohn, T.G; Bianchi, O; Fiorio, R; Freire, E. *Polymer bulletin*, 64(5), 497(2010)