

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL ALCOHOL POLIVINÍLICO REFORZADO CON NANOTUBOS DE CARBONO ORIENTADOS MECANICAMENTE

Cesar Isaza^{1}, Sergio Medina¹, Germán Sierra Gallego¹, Juan Meza¹*

1: Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, Escuela de materiales y minerales, Calle 75 No 79 A -51, Bloque M17 Medellín, Antioquia, Colombia, 050034

* Contacto: cesarisaz@gmail.com

RESUMEN

El alcohol polivinílico (PVA) tiene muchas aplicaciones en diversas ramas de la ciencia. Sin embargo, en aplicaciones estructurales, debido a sus bajas propiedades mecánicas y la degradabilidad térmica, su uso ha sido limitado. En este estudio, se reforzó PVA con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTC) para así aumentar algunas de sus propiedades como: módulo elástico, resistencia a la tensión y la dureza. Los nanotubos de carbono fueron dispersados en PVA por agitación ultrasónica, con ayuda de la adición de un surfactante. El polímero obtenido fue alineado mecánicamente a través de estiramiento del PVA a temperatura controlada, esto permitió que los NTC se orientaran en la dirección de la carga. Las propiedades mecánicas fueron medidas por ensayos de tensión y nanoindentación. Los resultados muestran aumentos significativos en la resistencia y la dureza, y aumento de hasta un 1700% en el módulo de elasticidad en comparación con las muestras no reforzadas del polímero. Estos resultados ponen de manifiesto la posibilidad de utilizar este tipo de material compuesto en aplicaciones estructurales.

Palabras Clave: *Nanotubos de carbono, Propiedades mecánicas, Alcohol polivinílico, Nanoindentación*

ABSTRACT

Polyvinyl alcohol (PVA) has many applications in science and engineering. However, due to its low mechanical properties and thermal degradability this material has not been used in structural applications. In this study PVA was reinforced with multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) in order to improve some of its properties like: elastic modulus, tensile strength and hardness. MWCNT were dispersed by sonication in 4% wt PVA-water dissolution plus a surfactant. Then the composite was stretched at a temperature between 70 °C to 80 °C which allow the CNTs to be aligned in the loading direction. Mechanical properties were measured by tensile and nanoindentation tests. Results show a considerable increase in the strength and hardness, and a raise of 1700% in elastic modulus compared to unreinforced polymer. These results demonstrate that this composite material could be used in structural applications.

Keywords: *Carbon nanotubes, Mechanical properties, Poly (vinyl) alcohol, Nanoindentation*

1 INTRODUCCIÓN

La nanotecnología ha impulsado grandes desarrollos en diferentes áreas de la ingeniería. Los nanotubos de carbono (NTC), que presentan propiedades mecánicas muy elevadas comparado con los materiales convencionales de ingeniería [1-6], han comenzado a ser utilizados en la fabricación de diversos materiales compuestos en la última década debido al incremento de la disponibilidad y disminución del costo[1]. Para la fabricación de materiales poliméricos reforzados con NTC se han estudiado varias técnicas, de las cuales la más usada es el mezclado de los NTC en solución acuosa del polímero[7-15]. Además de la fabricación del material compuesto, autores se han preocupado por la dispersión y la alineación de los NTC en la matriz polimérica ya que esto es la clave para obtener unas buenas propiedades. La técnica de dispersión más utilizada es la dispersión por agitación ultrasónica y la alineación por campo eléctrico de los NTC sumergidos en el polímero durante el periodo de curado [16-22]. Otra técnica para la alineación de los NTC es la alineación mecánica de los NTC a velocidad y temperatura controlada [23], la cual no requiere altos consumos de energía, y que será utilizada en este trabajo. Varios estudios han reportado para alcohol polivinílico reforzado con NTC, en porcentajes que típicamente están alrededor del 1% wt [24-26], un aumento en las propiedades mecánicas hasta del 300% en la resistencia mecánica y un aumento del 270% en el módulo de elasticidad, si bien algunos autores han conseguido porcentajes mayores de adición de NTC [25]. En este trabajo se explorará el efecto de la adición de NTC en PVA utilizando la técnica de alineación mecánica.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó PVA marca Sigma Aldrich totalmente hidrolizado, previamente diluido en agua destilada caliente al 4% wt. Los NTC de pared múltiple suministrados por industrias Nanoamor en Estados Unidos de América fueron introducidos en dicha solución en porcentajes de 0.25, 0,5 y 1 % wt. Para dispersar los NTC, éstos fueron sometidos a agitación magnética durante una hora a una velocidad media de 600 rpm y posteriormente se usó el equipo de ultrasonido Vibra Vell serie CVX, con una potencia de 100W y con una amplitud de la sonda del 20%, además se usó una energía máxima de dispersión de los NTC de 60 KJ para evitar daños en el NTC. La solución polimérica fue vertida en cajas de Petri acrílicas y se dejó curar el polímero por un periodo de 24 horas a una temperatura de 38°C. Posteriormente el polímero reforzado con los NTC es retirado de las cajas de Petri para realizar el procedimiento de estirado y alineación mecánica por medio de una fuerza externa uniaxial controlada, para esto fue utilizada una máquina de tracción Monsanto Tensometer tipo W. Se partió de láminas de 150x20mm con espesores medios aproximados de 200 micras montadas en mordazas metálicas planas y se aplicó una carga a tensión a velocidad controlada de 1mm por minuto, obteniendo deformaciones del orden de 69% para el polímero reforzado al 0.25% wt. de NTC y 38% para los polímero reforzados al 0.5 y 1% wt. de NTC a temperatura controlada de 70-80°C, para lo cual se hizo uso de resistencias en el montaje cercanas a las láminas de PVA, para sostener dichas temperaturas. Con este procedimiento de estirado y alineado se lograron espesores medios de 100 micras para el polímero reforzado al 0.25% wt. y de 150 para los polímeros reforzados al 0.5% y 1% wt. Todo el procedimiento es mostrado en la Figura 1. Finalmente se extraen las muestras y se realiza el ensayo de tensión en el equipo marca Shimadzu serie GX a una velocidad de 5 mm/min, con

muestras rectangulares de 80x10mm, montadas en mordazas planas, con espesores que varían entre 120 y 240 micras. Además para las muestras estiradas mecánicamente, se realizó el ensayo de tensión en la dirección de alineación de los NTC. En este ensayo de tensión se realizaron 5 pruebas para cada uno de los tres porcentaje de reforzante empleados, con alineación mecánica y no alineados, al igual que para las muestras de PVA sin reforzantes. Los ensayos de nanoindentación para determinar el módulo y la dureza del material compuesto se realizaron en el equipo Authority Ibis II con un indentador tipo Berkovich con un procedimiento de un solo ciclo de carga y descarga implementándose periodos de creep a carga máxima de 15 s [27,28], para ello se utilizaron materiales compuestos en forma de láminas con espesores que varían entre 150 y 240 micras a una carga máxima de 100mN alcanzando profundidades de penetración de 7 – 9 micras esto con el objetivo de no tener influencia del sustrato en el que se monta la lámina así como también para evitar efectos superficiales del compuesto [29]. Para estos ensayos se realizaron 9 indentaciones por muestra, en un arreglo de 3x3 con una distancia de separación entre indentaciones de 100 micras, teniendo una muestra para cada uno de los 3 porcentajes de reforzantes empleados, con alineación y no alineados, de igual forma que para el PVA sin refuerzo. El análisis estadístico usado fue el método de comparación simple representado por medio de cajas de bigotes, cuyos diagramas brindan información de los valores medios, dispersión y simetría de los resultados en los ensayos.

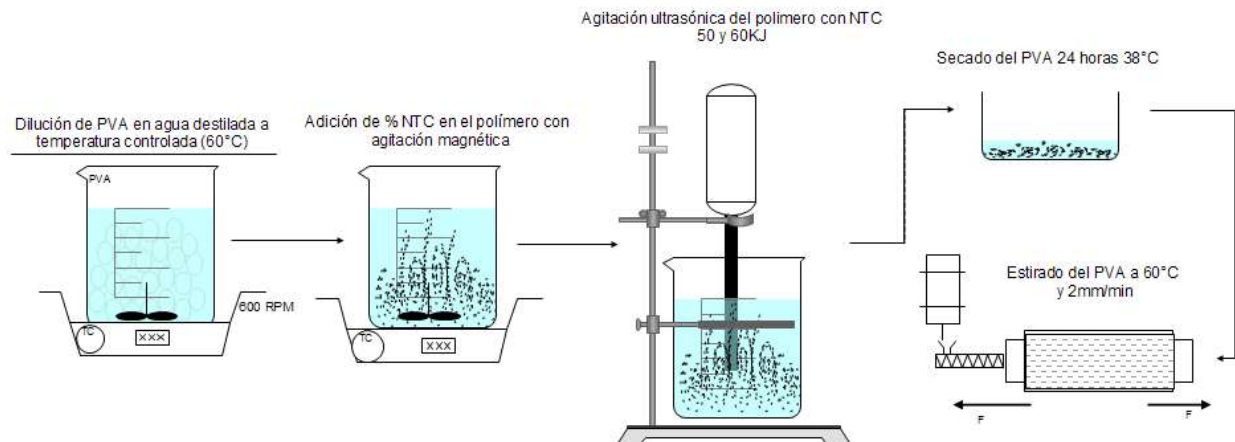


Figura 1. Manufactura del material compuesto.

3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

De los ensayos de tracción realizados se obtuvieron las propiedades de resistencia máxima a la tensión y el módulo de elasticidad; esta última como un valor cualitativo que es subestimado respecto al real ya que la deformación de la probeta fue medida por el desplazamiento entre las mordazas y no por extensometría en la probeta misma, lo cual además hace imposible descontar los deslizamientos en las mordazas.

En el caso del módulo de elasticidad, los resultados son mostrados en la Figura 2a. Se puede observar que el módulo medido tiene un aumento del 0%, 21% y 41% para los polímeros reforzados al 0.25, 0.5 y 1% wt. de NTC sin estiramiento mecánico, respectivamente (denominados como *no alineados*-NA). De igual forma para los polímeros reforzados estirados

(denominados como *alineación mecánica-MA*) se tienen aumentos del módulo de elasticidad del 130, 460 y 600% para los polímero reforzados al 0.25, 0.5 y 1% wt de NTC, respectivamente.

Las tendencias del módulo de elasticidad halladas por el ensayo de tensión, fueron corroboradas por los ensayos de nanoindentación, que se muestran en la Figura 2 b) y suponen un resultado cualitativo confiable de esta propiedad. De los resultados obtenidos se tiene que el polímero alcanza su máximo para el porcentaje de adición de 0,5% wt. de NTC y para porcentajes mayores decrece, como se muestra en la figura 2b). Sin embargo, hay que anotar que el aumento es alto comparado con el PVA sin algún tipo de refuerzo. Los aumentos para el polímero alineado en los tres casos son de 500, 1700 y 1330% para adiciones de 0.25, 0.5 y 1% wt. de NTC respectivamente; lo que es un aumento muy alto en la propiedad. También hay que anotar que en los tres casos del polímero sin alineación de los NTC también se tiene un incremento notable comparado con el módulo del PVA sin refuerzo como se muestra en a Figura 2 b).

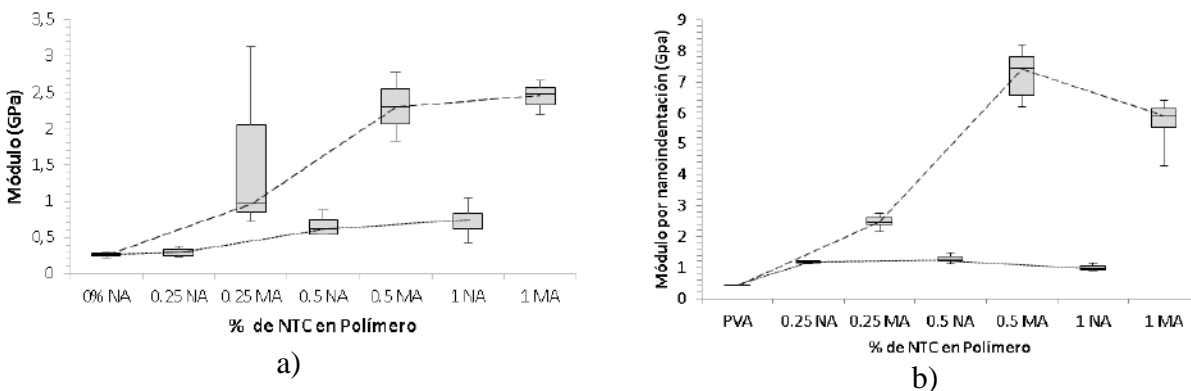


Figura 2. a) Módulo de elasticidad medido por tensión, b) Módulo de elasticidad medido por nanoindentación

En la Figura 3 se muestra cómo se comporta la resistencia máxima a la tensión para los porcentajes de adición de los NTC en función de la alineación mecánica para cada caso. Se observa que la resistencia del material compuesto tiene un decremento notorio para porcentajes de adición mayores al 0,5% wt. de NTC. Sin embargo, esta propiedad tiene un incremento de aproximadamente un 240 % para adiciones del 0,5% wt. de NTC comparado con el polímero sin reforzar. Para el material que no está alineado, el comportamiento resulto similar para los tres casos de adición de los NTC, lo que demuestra el papel fundamental de la alineación de los nanotubos en la modificación de la respuesta mecánica del compuesto.

De los resultados de resistencia y módulo de elasticidad se puede inferir que a medida que aumenta el porcentaje de adición de los NTC, se tendrán zonas de aglomeración de NTC que sirven como concentradores de esfuerzo que termina disminuyendo la resistencia a la tensión. Esto es especialmente notorio para el material reforzado al 1 % wt de NTC, en el que se evidencia la disminución en todas las propiedades, incluyendo la dureza que se muestra en la Figura 4, además de aumento grande en la dispersión de los resultados medidos por nanoindentación, lo que solo puede ser explicado por una mala dispersión del material de refuerzo. Un punto importante a discutir es que en el caso de la medición de propiedades por

nanointentación, aun cuando en este caso se censa un volumen del material y no una dirección en particular como en el caso del ensayo de tensión, las propiedades incrementan (hasta cierto porcentaje de adición de refuerzo) lo cual en principio podría significar que el proceso de estiramiento no sólo alinea los refuerzos sino que ayuda a la dispersión de los mismos. Sin embargo, esto deberá ser corroborado mediante técnicas de microscopía como AFM o Transmisión.

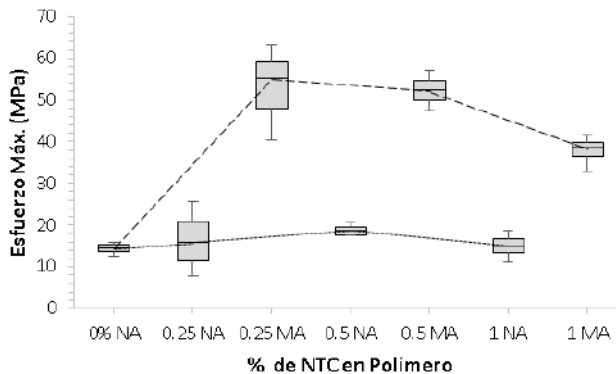


Figura 3. Resistencia máxima medida por tensión

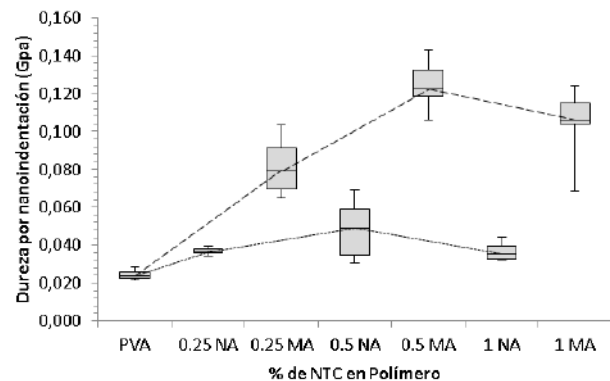


Figura 4. Dureza medida por Nanoindentación

De las diferentes gráficas obtenidas en los ensayos de tensión y nanoindentación, Figuras 2-4, se puede observar que los comportamientos de los intervalos de confianza no presentan un orden de simetría y en ciertos casos poseen una mayor dispersión que en otros. Esto se debe a que en las muestras de polímero reforzado con diferentes porcentajes de NTC no se tiene una homogeneidad de los reforzantes en el polímero, encontrando zonas y muestras con menor o mayor grado de dispersión y/o alineación de los NTC, permitiendo una gran variación en los resultados obtenidos. Esto se puede verificar ya que en los resultados de PVA sin reforzantes se tiene valores muy cercanos a la media, con intervalos de confianza más pequeños y simétricos.

4 CONCLUSIONES

Este estudio se presentaron los resultados de caracterización de las propiedades mecánicas del PVA reforzado con nanotubos de carbono (0,25, 0,5, 1% en peso de nanotubos de carbono) con orientación por estiramiento mecánico. Los resultados permitieron establecer que en general la adición de NTC por debajo del 0,5 wt% aumenta las propiedades de resistencia, rigidez y dureza del polímero, convirtiéndolo en un material con potenciales aplicaciones estructurales ya que este polímero se puede estabilizar químicamente y evitar degradación por humedad y temperatura del compuesto a temperaturas hasta de unos 200 °C. Los resultados también muestran que el proceso de estiramiento mecánico es fundamental para el incremento de las propiedades evaluadas y al mismo tiempo sugieren que este proceso de estiramiento ayuda en la alineación misma de los refuerzos.

5 AGRADECIMIENTOS

C. Isaza le da las gracias a COLCIENCIAS “PROGRAMA DE JÓVENES INVESTIGADORES 2011” y al grupo de tribología y superficies y la dirección de investigaciones DIME de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín por su apoyo a través de los proyectos: Convocatoria Nacional Apoyo para el Fortalecimiento de grupos de investigación o creación artística que soporten programas de posgrado de la Universidad Nacional de Colombia - 2012 y el proyecto de alianzas estratégicas: Materiales compuestos reforzados con nanotubos de carbono con diversas aplicaciones industriales. Los autores también agradecen al laboratorio de Caracterización de Materiales por su apoyo económico en el proyecto y al laboratorio de compuestos de Instituto Tecnológico Metropolitano (ITM) por proporcionar los equipos de tensión para la caracterización. Por último, le damos las gracias al laboratorio de química del cemento de la Universidad Nacional-Facultad de Minas por facilitar sus equipos para el desarrollo de esta investigación.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Iijima, S. "Helical microtubes of grafitic carbon", *Nature*, Vol. 354, 1991.
2. Treacy, M.M.J., et al., "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes", *Nature*, Vol. 381, 678-680, 1996.
3. Wong, E.W., Sheehan, P.E., Lieber, C.M., "Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength and Toughness of Nanorods and Nanotubes", *Science*, Vol. 277, 1971-1975, 1997.
4. Poncharal, P., Wang, Z.L., Ugarte, D., de Heer, W.A., "Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes", *Science*, Vol. 283, 1513-1516, 1999.
5. Yu, M.F., Lourie, O., Dyer, M.J., Moloni, K., Kelly, T.F., Ruoff, R.S., "Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes under Tensile Load", *Science*, Vol. 287, 637-640, 2000.
6. Salvétat, et al., "Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes", *Phys. Rev. Lett.* Vol. 82, No. 5, 944-947, 1999.
7. Gojny FH, et al., "Carbon nanotube reinforced epoxy composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotubecontent", *Compos SciTechnol*, Vol. 64, 2363–2371, 2004.
8. Moisala A, Li Q, Kinloch IA, Windle AH. "Thermal and electrical conductivity of single and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites", *Compos Sci. Technol*, Vol. 66, 1285–1288, 2006.
9. Kosmidou TV, Vatalis AS, Delides CG, et al., "Structural, mechanical and electrical characterization of epoxy-amine/carbon black nanocomposites", *Express Polym. Lett.*, Vol. 2, 364–372, 2008.
10. Grossiord N, Loos J, Regev O, Koning CE., "Toolbox for dispersing carbon nanotubes into polymers to get conductive nanocomposites", *Chem. Mater.*, Vol. 18, 1089–1099, 2006.
11. Kim JY, Kim SH., "Influence of multiwall carbon nanotube on physical properties of poly (ethylene 2,6 - naphthalate) nanocomposites", *Journal of Polym. Sci. B*, Vol. 44, 1062–1071, 2006.
12. Wardle BL, et al, "Fabrication and characterization of ultra-high volume fraction aligned carbon-nanotube-polymer composites", *Adv. Mater.*, Vol. 20, 2707–2714, 2008.

13. Vigolo B, et al., “Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes”, *Science*, Vol. 290, 1331–1334, 2000.
14. Mamedov AA, Kotov NA, Prato M, et al., “Molecular design of strong single-wall carbon nanotube/polyelectrolyte multilayer composites”, *Nat. Mater.*, Vol. 1, 190–194, 2002.
15. Masuda, J., Torkelson, J.M., “Dispersion and Major Property Enhancement in Polymer/Multiwall Carbon Nanotube Nanocomposites via Solid-State Shear Pulverization Followed by Melt Mixing”, *Macromolecules*, Vol. 41, 5974–5977, 2008.
16. Xie, X.L., Mai, Y.W., Zhou, X.P., “Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review”, *Mater. Sci. Eng. R*, Vol. 49, 89–112, 2005.
17. Mukhopadhyay, K., Dwivedi, C.D., Mathur, G.N., “Conversion of carbon nanotubes to carbon nanofibers by sonication”, *Carbon*, Vol. 40, 1373–1376, 2002.
18. Lu KL, Lago RM, Chen YK, Green MLH, Harris PJF, Tsang SC., “Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound”, *Carbon*, Vol. 34, 814–816, 1996.
19. Li, Y.B., Wei, B.Q., Liang, J., et al., “Fabrication of aluminum-carbon nanotube composites and their electrical properties”, *Carbon*, Vol. 37, 493-497, 1999.
20. Martin, C.A. et al, “Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites”, *Polymer*, Vol. 46, 877-886, 2005.
21. Kimura, T., Ago, H., Tobita, M., “Polymer Composites of Carbon Nanotubes Aligned by a Magnetic Field”, *Adv. Mater.*, Vol. 14, 1380, 2002.
22. Ko, F., Gogotsi, Y., Ali, A., Naguib, N., Ye, H., Yang, G., Li, C., “Electrospinning of Continuous Carbon Nanotube-Filled Nanofiber Yarns, *Advanced Materials*”, *Adv. Mater.*, Vol. 15, 1161, 2003.
23. Aleksey G., Rozhin et al, “Anisotropic saturable absorption of single-wall carbon nanotubes aligned in polyvinyl alcohol”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 405, 288-293, 2005.
24. Coleman, J.N., et al, “High-performance nanotube-reinforced plastics: Understanding the mechanism of strength increase”, *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 14, 791–798, 2004
25. Bhattacharyya, S., Salvetat, J.P., Saboungi, M.L. “Reinforcement of Semicrystalline Polymers with Collagen-Modified Single Walled Carbon Nanotubes”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, 233119, 2006.
26. Jin, L., Bower, C., Zhou, O., “Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, 1197, 1998.
27. Fischer-Cripps Lab. Limited, "IBIS Uncovered, nanoindentation system Manual", Australia, 2011.
28. Meza, J. M., Farias, C. M., Souza, R. M., Cruz, J., “Using the ratio: Maximum load over unload stiffness, P_m/S_u2 , on the evaluation of machine stiffness and area function of blunt indenters on depth-sensing indentation equipment”, *Materials Research*, Vol. 10, No. 4, 437-447, 2007.
29. Isaza, C., Meza, J.M., Medina, S., "A nanoindentation study of mechanical properties of polyvinyl alcohol reinforced with carbon nanotubes", *Nanotech*, Universidad de Antioquia, 2013.