

División de Estudios de Posgrado e Investigación



**“PREPARACIÓN DE UN COMPOSITO A PARTIR DE PLA Y  
FIBRA DE CARBONO”**

**TESIS**

Para obtener el grado de:  
**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Presenta:  
**Ing. David Carrillo Aguillón**

Directora de Tesis:  
**Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda**

Co-Director de Tesis:  
**Dr. Tomás Lozano Ramírez**



Cd. Madero, Tamps; a **20 de Mayo de 2016.**

OFICIO No.: U1.204/16  
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

**ING. DAVID CARRILLO AGUILLÓN**  
**NO. DE CONTROL G07070021**  
**PRESENTE**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
SECRETARIO :	DR. TOMÁS LOZANO RAMÍREZ
VOCAL :	DR. HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
SUPLENTE:	DRA. MARISELA ESTEFANIA ANGELES SAN MARTÍN
DIRECTORA DE TESIS :	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
CO-DIRECTORA DE TESIS:	DR. TOMÁS LOZANO RAMÍREZ

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"PREPARACIÓN DE UN COMPOSITO A PARTIR DE PLA Y FIBRA DE CARBONO"**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

**ATENTAMENTE**

"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"®

*M. P. María Yolanda Chávez Cinco*  
**M.-P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO**  
**JEFA DE LA DIVISIÓN**



**S.E.P.**  
DIVISION DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E  
INVESTIGACION  
ITCM

c.c.p.- Minuta  
Archivo  
MYCHC 'RSR' jar



Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.  
Tel. (833) 357 48 20. e-mail: itcm@itcm.edu.mx  
www.itcm.edu.mx



# Índice

Índice .....	i
Índice de figuras .....	iv
Índice tablas .....	viii
Resume .....	ix
1. Marco teórico .....	1
1.1 Polímeros .....	1
1.2 Tipos de polímeros .....	2
1.2.1 Termoplásticos amorfos .....	2
1.2.2 Termoplásticos cristalinos .....	3
1.3 Biopolímeros .....	4
1.4 PLA .....	5
1.5 Compositos de PLA .....	8
1.6 Fibras de carbono .....	9
1.7 Plásticos reforzados con fibra de carbono (CFRP) .....	12
1.8 Oxidación de la fibra de carbono .....	13
1.8.1 Oxidación por ácido .....	14
1.8.2 Oxidación por plasma .....	16
1.9 Técnicas de caracterización .....	17
1.9.1 DMA .....	17
1.9.2 DSC .....	19
1.9.3 TGA .....	22

1.9.4	SEM.....	23
1.9.5	IR .....	24
1.9.6	XPS .....	24
1.9.7	Pruebas de tensión .....	26
1.9.8	Pruebas de impacto .....	29
1.9.9	Reología .....	30
2.	Metodología.....	33
2.1	Materiales y reactivos .....	33
2.2	Síntesis de fibra de carbono .....	34
2.3	Diseño de experimentos .....	36
2.4	Preparación de compositos .....	37
2.4.1	Mezclador Brabender .....	37
2.5	Caracterización .....	39
2.5.1	IR .....	39
2.5.2	XPS .....	40
2.5.3	SEM .....	40
2.5.4	Elaboración de probetas.....	41
2.5.5	DSC .....	43
2.5.6	DMA .....	44
2.5.7	Resistencia a la tensión.....	44
2.5.8	Pruebas de impacto .....	45
2.5.9	Reología.....	46
3.	Resultados y discusión .....	47
3.1	Fibra de carbono .....	47

3.1.1	IR .....	47
3.1.2	XPS .....	48
3.1.3	SEM .....	50
3.2	Compositos .....	51
3.2.1	DSC .....	51
3.2.2	DMA .....	53
3.2.3	TGA .....	56
3.2.4	Pruebas de tensión .....	57
3.2.5	Pruebas de impacto .....	59
3.2.6	Reología.....	61
4.	Conclusiones .....	66
	Bibliografía.....	68

## Índice de figuras

Figura 1.1	Diagrama de Temperatura vs. Peso molecular en polímeros amorfos .....	3
Figura 1.2	Diagrama de Temperatura vs. Peso molecular en polímeros cristalinos.....	4
Figura 1.3	Síntesis de PLA .....	8
Figura 1.4	Monocasco de modelo i3 de la marca BMW en el que son empleados CFRP .....	12
Figura 1.5	Demanda de CFRP en miles de toneladas.....	13
Figura 1.6	Grupos funcionales ácidos en fibra de carbono oxidada.....	15
Figura 1.7	Gráfica típica del análisis de DMA.....	18
Figura 1.8	Ejemplo de un pico de DSC .....	20
Figura 1.9	DSC de dos diferentes tipos de polímeros .....	21
Figura 1.10	Ejemplo de un termograma para una resina .....	22
Figura 1.11	Imagen SEM.....	23
Figura 1.12	Un haz de rayos X con energía $h\nu$ interactúa con un electrón, el cual es emitido a una energía $h\nu$ capaz de escapar de la superficie de la muestra..	26
Figura 1.13	Máquina para ensayos de tensión.....	27
Figura 1.14	Comportamiento de distintos tipos de materiales al ensayo de tensión .....	28
Figura 1.15	Esquema del funcionamiento de la prueba de impacto y el tipo de probeta empleada.....	30
Figura 1.16	Representación del funcionamiento de un viscosímetro rotacional .....	32
Figura 2.1	Estructura química del PLA .....	33
Figura 2.2	Oxidación de fibra de carbono por tratamiento químico.....	35
Figura 2.3	Oxidación de fibra de carbono por tratamiento por plasma .....	35

Figura 2.4	Mezclador interno tipo Brabender.....	38
Figura 2.5	Diagrama de condiciones de proceso .....	38
Figura 2.6	Modelo FTIR PerkinElmer.....	39
Figura 2.7	Accesorio utilizado para el análisis de las pastillas de fibra de carbono y KBr .....	39
Figura 2.8	Equipo de Espectroscopía Electrónica de Rayos X .....	40
Figura 2.9	Prensa hidráulica con placas de enfriamiento con atmósfera de Nitrógeno marca Carver .....	42
Figura 2.10	Prensa con enfriamiento por medio de agua marca Carver.....	42
Figura 2.11	Equipo DSC Q2000 TA Instrument .....	43
Figura 2.12	Equipo de DMA .....	44
Figura 2.13	Máquina universal Instron.....	45
Figura 2.14	Máquina de prueba de impacto Izod .....	46
Figura 2.15	Réometro Anton Parr .....	46
Figura 3.1	Espectro infrarrojo de fibra de carbono trataquímicamente (FCTQ) y tratada con plasma (FCTP) en modo de % de Transmitancia .....	47
Figura 3.2	Espectrograma XPS de fibra de carbono oxidada por tratamiento con plasma de oxígeno .....	48
Figura 3.3	Escaneo cercano de la región C1s .....	49
Figura 3.4	Fibra de carbono antes del tratamiento .....	50
Figura 3.5	Fibra de carbono tratada químicamente .....	51
Figura 3.6	Termograma de la capacidad calorífica del PLA y los compositos con fibra de carbono tratada químicamente.....	52

Figura 3.7	Termograma de la capacidad calorífica del PLA y los compositos con fibra de carbono tratada con plasma .....	52
Figura 3.8	Resultados del módulo de almacenamiento del PLA puro y compositos de fibra de carbono tratada químicamente .....	53
Figura 3.9	Resultados del módulo de almacenamiento del PLA puro y compositos de fibra de carbono tratada con plasma.....	54
Figura 3.10	Tan $\delta$ de PLA puro y de los compositos de fibra de carbono tratada químicamente .....	55
Figura 3.11	Tan $\delta$ de PLA puro y compositos de fibra de carbono tratada con plasma.	55
Figura 3.12	Degradación térmica del PLA puro y los compositos de fibra de carbono tratada con HNO.....	56
Figura 3.13	Degradación térmica del PLA puro y los compositos de fibra de carbono tratada con plasma.....	57
Figura 3.14	Diagrama de esfuerzo-deformación del PLA y de los compositos con fibra de carbono tratada químicamente.....	58
Figura 3.15	Diagrama de esfuerzo-deformación del PLA y de los compositos con fibra de carbono tratada con plasma .....	58
Figura 3.16	Resultados de las pruebas de impacto del PLA puro y los compositos de fibra de carbono tratada químicamente .....	60
Figura 3.17	Resultados de las pruebas de impacto del PLA puro y los compositos de fibra de carbono tratada con plasma.....	60
Figura 3.18	Barrido de frecuencia de PLA puro.....	61
Figura 3.19	Barrido de frecuencia del composito PLA5FCTQ .....	62
Figura 3.20	Barrido de frecuencia del composito PLA10FCTQ.....	62
Figura 3.21	Barrido de frecuencia del composito PLA15FCTQ.....	63



Figura 3.22	Barrido de frecuencia del composito PLA5FCTP.....	63
Figura 3.23	Barrido de frecuencia del composito PLA10FCTP.....	64
Figura 3.24	Barrido de frecuencia del composito PLA15FCTP.....	64
Figura 3.25	Gráfica de J vs tiempo a diferentes esfuerzos para el composito PLA15FCTP.....	65

## Índice de tablas

Tabla 1.1	Comparación de las propiedades físicas del PLA y de algunos polímeros sintéticos.....	7
Tabla 2.1	Propiedades físicas de la fibra de carbono empleada.....	34
Tabla 2.2	Diseño de experimentos .....	36
Tabla 3.1	Valores de energía de enlace para cada uno de los grupos funcionales presentes en la fibra de carbono oxidada por tratamiento con plasma.....	49
Tabla 3.2	Resultados de las pruebas de tensión de los compositos de PLA/fibra de carbono .....	59
Tabla 3.3	Viscosidad compleja e índice de flujo del PLA puro y los compositos .....	65

## Resumen

En el trabajo aquí presentado se buscó mejorar las propiedades físicas del Ácido Poliláctico (PLA). En trabajos anteriores llevados a cabo por otros autores con el mismo fin se llegaron a utilizar diferentes tipos de fibras naturales, arcillas, cristales de celulosa y otros materiales carbonosos, como por ejemplo el grafeno o nanotubos de carbono. En dichos trabajos se logró el mejoramiento de las propiedades físicas del PLA. Esta investigación utilizó fibra de carbono de Poliacrilonitrilo (PAN), las cuales fueron dispersadas por medio de un mezclador interno Brabender, a concentraciones de hasta 15 % peso. Con tal de mejorar la adhesión del polímero con la fibra de carbono, se utilizaron dos métodos para oxidar la superficie de la última: el conocido tratamiento químico de oxidación por tratamiento con  $\text{HNO}_3$  y el tratamiento de oxidación por plasma de oxígeno.

Se prepararon y estudiaron 6 compositos de fibra de carbono y PLA; tres con fibra de carbono oxidada por tratamiento químico y tres con fibra de carbono oxidada por tratamiento con plasma de oxígeno. Las concentraciones de fibra de carbono fueron de 5, 10 y 15 % peso. Las técnicas de caracterización empleadas para la fibra de carbono fueron: las espectroscopías infrarroja y fotoelectrónica de Rayos X, con las cuales se comprobó la presencia de grupos funcionales en la superficie de la fibra de carbono. Con respecto a los compositos, estos fueron estudiados por medio de calorimetría diferencial de barrido para determinar las temperaturas de cristalización y fusión, análisis reológicos con la finalidad de saber si el comportamiento reológico de los compositos podía ser predicho por un modelo empírico, el análisis dinámico-mecánico determinó el comportamiento viscoelástico de los compositos y sus módulos de almacenamiento, las pruebas de tensión midieron los módulos elásticos y las deformaciones en el punto de ruptura.

La dispersión de la fibra de carbono llevada a cabo por medio del mezclador interno resultó lo suficientemente buena en los compositos, además de evitar una excesiva degradación del PLA. EL composito con concentración de 15 % peso de fibra de carbono, tanto oxidada con  $\text{HNO}_3$  y oxidada con plasma obtuvieron los mejores resultados en las pruebas de impacto. No hubo un cambio significativo en las temperaturas de cristalización y fusión de los compositos con respecto al polímero puro.

# 1. Marco teórico

## 1.1 Polímeros

Un polímero es una macromolécula con una masa molar mucho más grande que la de las sustancias orgánicas comúnmente encontradas, como son los alcoholes, éteres, etc., y la cual está constituida por una unidad repetitiva más pequeña. Aunque no hay una definición específica que pueda ser universalmente utilizada y aceptada para definir lo que es un polímero, una masa molar de por lo menos algunos miles es tomada por lo general como un buen indicativo.

Los polímeros pueden tener diferentes tipos de estructuras, entre las que se encuentran estructuras lineales, ramificadas o en red, por mencionar algunas. El tipo de estructura tiene una influencia muy significativa en las propiedades de cada polímero en particular.

La industria de los polímeros se ha mantenido estable e incluso con el paso del tiempo ha tenido un aumento ligeramente constante, las cuales pueden ser atribuidas a diferentes razones. Una razón principal es el hecho de que mientras que materiales de diferente naturaleza que los polímeros y que son empleados en las mismas áreas que estos, han sufrido un continuo incremento en sus precios, el desarrollo de la industria petroquímica ha llevado a la reducción en los precios de los materiales poliméricos [1].

Esto, además, ha provocado una tendencia a incrementar el uso de los polímeros en cada aspecto de la vida cotidiana. Tal incremento también ha hecho necesario que los polímeros posean propiedades acordes a los usos que se les dará. Entre estas propiedades esperadas por los polímeros destacan la tenacidad, baja conductividad térmica, baja conductividad eléctrica y una baja resistencia al calor comparada con la resistencia que presentan los metales.

## **1.2 Tipos de polímeros**

La estructura de los polímeros consiste en una larga cadena de unidades repetitivas de alto peso molecular, aunque estas cadenas no tienen el mismo peso molecular, dando lugar a una distribución del peso molecular. Esta distribución en algunos casos puede ser muy grande. Además, la cadena de enlaces carbono – carbono puede girar con relativa libertad según la estructura de la unidad repetitiva del polímero. Esta libertad de movimiento provocará que sea más probable que la cadena se pueda enrollar en lugar de que se pueda estirar.

Algunos polímeros que son afectados por calor y alcanzan cierta temperatura presentan un movimiento en sus cadenas lo que les provoca que se ablanden y puedan fluir. Si el calentamiento se detiene y el polímero vuelve a enfriarse, el polímero de nueva cuenta volverá al estado sólido. Los polímeros que presentan este comportamiento son llamados termoplásticos.

Otro tipo de polímero son llamados termoestables y son polímeros que no presentan ablandamiento como los termoplásticos y no tienen una temperatura de fusión, sino que alcanzando cierta temperatura comienzan a degradarse. Esto es debido a que las cadenas del polímero presentan fuertes enlaces cruzados y llegan a formar complejas redes entre ellos.

### **1.2.1 Termoplásticos amorfos.**

Son polímeros que tienen una estructura suficientemente irregular que les impide cristalizarse. Como ejemplos de estos tenemos al Poliestireno (PS) y el Polimetil metacrilato (PMMA). Esta irregularidad estructural proviene de su tipo de polimerización; polimerización por radicales libres, la cual no permite que los grupos que contiene la unidad repetitiva se encuentren en una configuración completamente aleatoria.

Estos polímeros a bajas temperaturas tienen una apariencia parecida al vidrio, esto quiere decir que son rígidos y quebradizos, sin embargo, cuando se calientan y alcanzan su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), tienden a suavizarse. Para polímeros con pesos moleculares moderados tienden a fluir, en cambio aquellos con altos pesos moleculares pueden descomponerse. La figura 1.1 muestra este comportamiento.

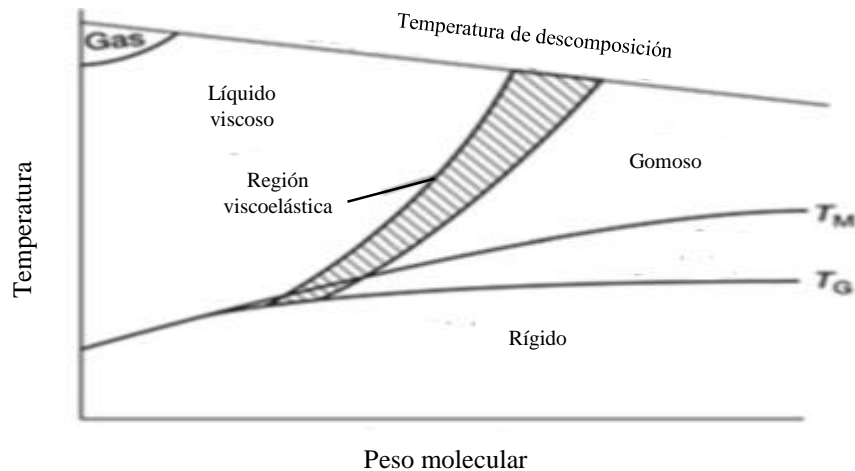


Figura 1.1 Diagrama de Temperatura vs. Peso molecular en polímeros amorfos.

Los polímeros termoplásticos de cierto peso molecular pueden ser procesados como líquidos o como hules. En el caso de los polímeros de peso molecular más elevado la única forma de ser procesados es en su estado de hule, o su peso molecular debe ser disminuido.

### 1.2.2 Termoplásticos cristalinos

Los polímeros tales como el Polietileno (PE) o el Nylon 6,6 no tienen una forma externa regular como es propia en los cristales, por medio de análisis de difracción de rayos X se puede llegar a saber que estos polímeros presentan patrones característicos. Esto indica que las cadenas poliméricas o segmentos de ellas a cierta temperatura presentan un arreglo

altamente ordenado, o cristalino. La figura 1.2 muestra el comportamiento de los polímeros cristalinos en función de la temperatura.

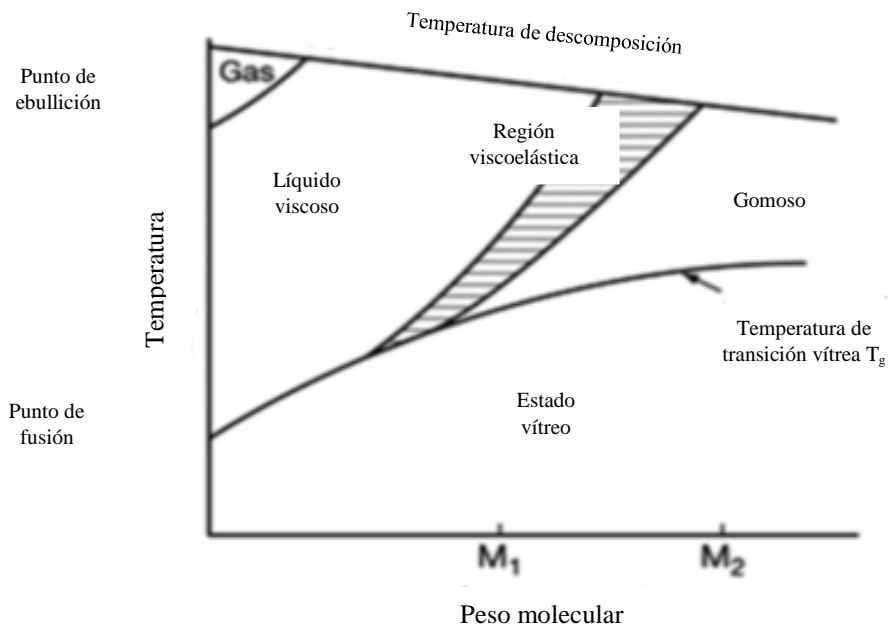


Figura 1.2 Diagrama de Temperatura vs. Peso molecular en polímeros cristalinos.

### 1.3 Biopolímeros

Los problemas ambientales derivados del uso y desecho de plásticos a nivel mundial son un problema serio. La contribución a los residuos sólidos por parte de los plásticos dificulta el problema dado que tardan mucho tiempo en reintegrarse al medio ambiente, las tecnologías de reciclado aún no son lo suficientemente adecuadas para la reincorporación rápida de productos plásticos.

Los polímeros de fuentes renovables (biopolímeros) han atraído considerablemente la atención sobre todo en las últimas dos décadas, principalmente debido a dos razones: primero por la preocupación generalizada respecto al cuidado del medio ambiente y segundo

por el carácter no renovable y finito del petróleo, base principal de los polímeros sintéticos [2].

Algunos factores que potencializan el uso de biopolímeros para el cuidado del medio ambiente son la solubilidad acuosa que permite que su degradación sea más rápida, sin embargo, esta misma sensibilidad a la humedad limita las aplicaciones de los biopolímeros [4]. Otra limitación de varios polímeros naturales es su sensibilidad a las altas temperaturas, ya que limita su uso en proceso. Las limitantes representan un área de oportunidades para la investigación de materiales y aplicación de estos, ya que existen ejemplos de biopolímeros con muy prometedoras aplicaciones.

El estudio y utilización de los polímeros naturales es un área de interés en ascenso. Las nuevas áreas de investigación traen consigo oportunidades para el desarrollo de materiales y aplicaciones. La inherente biodegradación de los biopolímeros puede permitir un control ambiental a partir de los polímeros empleados.

## **1.4 PLA**

Uno de los polímeros con mayor potencial de aplicación es el ácido poliláctico (PLA). El ácido poliláctico es obtenido a partir de la polimerización del ácido láctico, que a su vez poder ser obtenido a partir de la fermentación de carbohidratos y que estos pueden ser subproductos de origen agrícola. La obtención del PLA por medio de estas fuentes renovables permite su producción a precios considerablemente más baratos que el de los polímeros sintéticos. El PLA es un poliéster con un alto potencial con aplicaciones variadas en donde las diferentes mezclas de sus isómeros permiten obtener materiales con diferentes características [1].

El ácido láctico es un ácido orgánico que se encuentra en diversos productos de origen natural. Los primeros estudios del aislamiento del ácido láctico a partir de la leche ocurrieron en 1780, mientras que Pasteur descubrió que los microorganismos son los agentes responsables de la acidificación de la leche. La precipitación y esterificación ocurrió pocos



años después. La formación del dímero a partir de la condensación del ácido láctico fue reportada por Carothers en 1932.

Los polímeros basados en unidades derivados del ácido láctico fueron encontrados inestables en condiciones de humedad, y el uso de este tipo de polímeros no fue considerado relevantes hasta después de los años de 1960.

El ácido láctico existe en dos formas ópticamente activas: enantiómeros D- (PDLA) ó L- (PLLA). Dependiendo de la proporción de tales enantiómeros, el PLA puede variar en sus propiedades física, térmicas y forma cristalina. El PLLA ha sido el más estudiado debido a que el ácido láctico que se obtiene de las fuentes renovables contiene mayormente enantiómeros L-, además de poder ser absorbido por el cuerpo humano. En cuanto al PLA comercial, por lo general es preparado en mezclas ópticamente inactivas o mezclas racémicas [19].

Las propiedades de barrera del PLA contra orgánicos permeables como el acetato de etilo son comparables al PET. Mecánicamente, el PLA sin orientar es quebradizo, pero posee buena resistencia y rigidez [11]. PLA orientado provee un mejor desempeño que el PS y comparable al PET. El PLA posee propiedades mecánicas y de barrera deseables por un número de aplicaciones para competir con los existentes termoplásticos a base de petróleo.

Hoy en día, los principales métodos de conversión para el PLA son basados en procesos de fundido. El proceso involucra calentamientos sobre el punto de fusión lo que permite dar la forma deseada y se emplea el enfriamiento para estabilizar sus dimensiones. Así, al comprender el comportamiento térmico, de cristalización, y fusión debido a la reología es una tarea crítica para optimizar el proceso y calidad [10]. Algunos de los ejemplos de del procesado del PLA son cubiertos elaborados por inyección, termoformado de contenedores y tazas, inyección-soplado de botellas, moldeo por extrusión y películas orientadas, textiles y alfombras, entre otros. El PLA también encuentra aplicación en aplicaciones menos convencionales, así como para productos electrónicos como computadoras. Recientemente el PLA ha sido procesado en conjunto con otros materiales de relleno para formar materiales compósitos.

En comparación con los polímeros sintéticos, el PLA tiene propiedades interesantes, como por ejemplo que presenta mejores propiedades mecánicas, aunque su resistencia térmica es menor. Sin embargo, cuando las aplicaciones permiten el uso del PLA, este tiene algunas ventajas como una buena procesabilidad y una biocompatibilidad excepcional. La tabla 1.1 muestra una comparativa del PLA con respecto a algunos polímeros sintéticos.

Tabla 1.1 Comparación de las propiedades físicas del PLA y de algunos polímeros sintéticos [9].

	PLA	PS	i-PP	PET
Densidad relativa	1.24	1.04-1.06	0.91	1.37
Claridad	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente
<b>PROPIEDADES MECÁNICAS</b>				
Resistencia a la tracción (MPa)	48-110	34-36	21-37	47
Módulo de tracción (GPa)	3.5-3.8	2.9-3.5	1.1-1.5	3.1
Elongación (%)	2.5-100	3-4	20-800	50-300
Impacto Izod 23 °C (J/m)	13		72	79
<b>PROPIEDADES TÉRMICAS</b>				
Temperatura de transición vítrea (°C)	60	95	0	75
Temperatura de fusión (°C)	153		163	250
Temperatura de Vicat (°C)	55-60	84-106	80-140	74-200
Temperatura de procesamiento (°C)	210	230	225	255

El PLA puede ser producido a través de varias técnicas, incluyendo a condensación deshidratante azeotrópica, polimerización por condensación directa, y/o polimerización a través de formación de láctidos. La gran mayoría de las resinas de alto peso molecular son producidas por la ruta de polimerización de apertura de anillo. La síntesis de PLA de alto peso molecular puede ser observada en la figura 1.3.

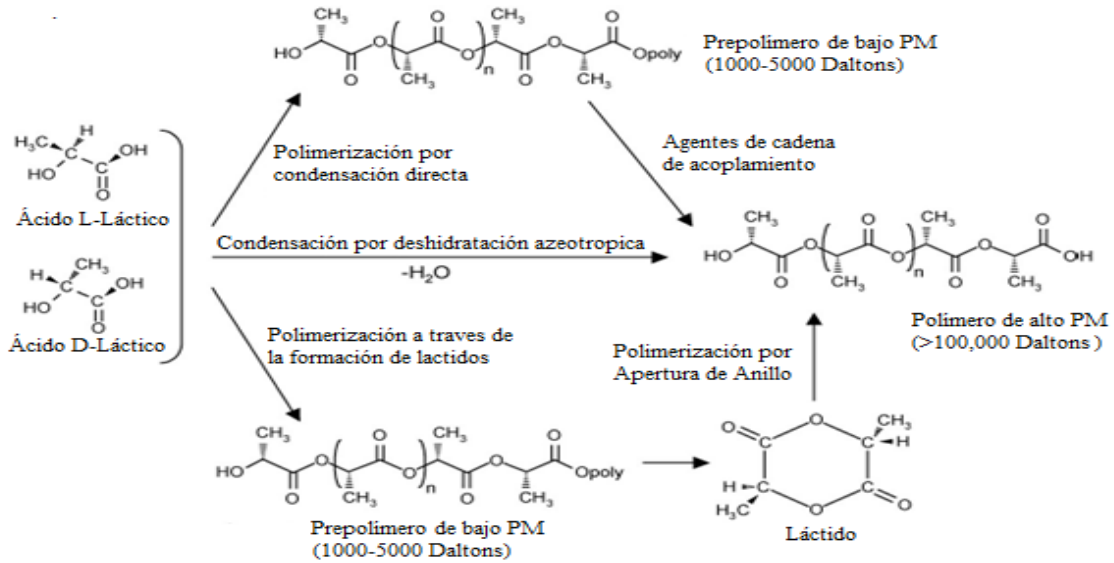


Figura 1.3 Síntesis de PLA [1].

Diferentes mecanismos por los que ocurre la degradación del PLA han sido propuestos, algunos de estos son los siguientes: Reacciones de corte aleatorio en la cadena, transesterificación intramolecular, transesterificación intermolecular, hidrólisis, eliminación pirolítica degradación de radicales. Siendo a su vez, la degradación dependiente del tiempo, temperatura, impurezas de bajo peso molecular y concentración de catalizador. En el caso de los catalizadores y los oligómeros disminuyen la degradación por temperatura, pero incrementan la velocidad de degradación del PLA. Además, pueden causar cambios en la viscosidad, así como en el comportamiento reológico, y provocar propiedades mecánicas pobres.

## 1.5 Compositos de PLA

La adición de rellenos es uno de los métodos más empleados para superar las desventajas que presenta el PLA, a saber, su carácter quebradizo, así como su baja resistencia térmica y su baja resistencia al impacto.

En la industria automotriz, la búsqueda por reducir el peso del vehículo debido a que un vehículo más ligero se traduce en un menor consumo de los combustibles fósiles, así como su sustentabilidad, ha obligado a que los esfuerzos sean dirigidos a los materiales compuestos.

Entre los materiales de relleno, las fibras de origen natural han sido ampliamente usadas tanto en el interior como el exterior de los vehículos desempeñando distintas funciones. Los estudios han demostrado que el agregar las fibras de origen natural al PLA le han mejorado sus propiedades mecánicas comparado con polímeros sintéticos reforzados con el mismo tipo de fibras [14,15].

PLA reforzados con fibras de algodón y celulosa fueron hechos por medio de moldeo de compresión, resultando que la mayoría de los compositos mostraron valores de módulo de Young mayores que los valores del PLA puro. Sin embargo, se encontró que la pobre adhesión entre el PLA y las fibras fue la principal limitación, aun cuando se añadieron agentes acoplantes o plastificantes [17].

La cantidad del refuerzo también influyó en las propiedades mecánicas de los compositos, de tal forma que concentraciones altas no resultaban en un incremento significativo con respecto al PLA puro[22]. Para refuerzos con concentraciones menores o iguales del 30 % se logró una buena dispersión evitándose las aglomeraciones en sitios puntuales de la matriz polimérica.

Por otra parte, la adición de rellenos, ya sean de tipo natural o mineral al PLA disminuye de forma considerable su biodegradabilidad [14,11]. Entre mejor sea la interacción interfacial entre el PLA y el relleno mayor será el efecto en la biodegradabilidad del composito.

## **1.6 Fibra de carbono**

Rellenos de materiales carbonosos han sido utilizados en matrices cerámicas, metálicas y poliméricas. Los rellenos carbonosos se pueden dividir en macrométricos y

nanométricos. Entre los primeros destaca la fibra de carbono fabricadas de Poliacrilonitrilo (PAN). De los segundos el grafeno y los nanotubos de carbono han tomado mucha relevancia en el campo de los polímeros.

La fibra de carbono se desarrolló inicialmente para la industria espacial, pero ahora, se ha extendido a otros campos: la industria del transporte, aeronáutica, al deporte de alta competición, por mencionar algunos [42].

La fibra de carbono está compuesta por muchos hilos de carbono en forma de hebra. Existen muchas clases de fibra con propiedades diversas, adaptadas a muchas aplicaciones. Otras propiedades muy apreciables en la fibra de carbono son la resistencia a la corrosión, al fuego e inercia química y la conductividad eléctrica. Ante variaciones de temperatura conserva su forma.

En la mayoría de los casos, las fibras permanecen como carbón no grafitico. El término fibra de grafito solo está justificado, cuando las fibras han sido sometidas a un tratamiento térmico de grafitización (2000 °C – 3000 °C), que les confiere un orden cristalino tridimensional, observable mediante rayos X. La cristalografía de rayos X permite conocer la estructura exacta de cada tipo de fibra de carbono: una estructura hexagonal y es un alótropo del carbono.

A nivel atómico no podemos comprender las diferencias entre la fibra de carbono y el grafito, pero la estructura es diferente: observamos muchos cambios en la superposición de las fibras en el grafito.

El grafito tiene una estructura plana triangula con enlaces triples y queda un electrón libre. Este electrón libre explica que el grafito es una de las pocas estructuras no metálicas que conducen la electricidad. La fibra de carbono también es conductora.

Un método común de obtener filamentos de carbono es la oxidación y pirólisis térmica del PAN, un polímero usado para crear muchos materiales sintéticos. Como todos los polímeros, el PAN forma largas cadenas de moléculas, alineadas para hacer el filamento continuo. Cuando se caliente el PAN en correctas condiciones de temperatura, las cadenas PAN se juntan lado a lado, para formar cintas de grafeno [42,32].

El precursor más usado para obtener la fibra es el PAN. Es el resultado de trabajos de a principio de los años 60 en Japón, posteriormente continuados en Inglaterra y en EE.UU. Normalmente se mezcla el PAN con algo de metil acrilato, metil metacrilato, vinil acetato y cloruro de vinilo. El PAN o su copolímero es hilado utilizando la técnica de hilado húmedo. También se emplea la técnica de hilado fundido a veces. El primer paso es estirar el polímero de forma que quede paralelo a lo que será el eje de la fibra y se oxida a  $200\text{ }^{\circ}\text{C} - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  en aire, un proceso, que añade oxígeno a la molécula de PAN y crea la estructura hexagonal. El segundo precursor es una mesofase de la brea-alquitrán (petroleum-pitch y coal-pitch). La mesofase líquida cristalina de alquitrán se utiliza para obtener fibras de alto módulo. Petróleo, carbón mineral y policloruro de vinilo (PVC) son las fuentes comunes del alquitrán. Desde 1980 se obtienen fibras de carbono a partir de breas de mesofase de alto módulo para aplicaciones que requieren fibras de muy altas prestaciones. Otro precursor utilizado es la celulosa, pero es menos empleada. Las fibras basadas en el PAN tienen diámetros que oscilan entre 5 y 7 micras. Y las del alquitrán 10-12 micras.

Para conseguir una fibra de alta resistencia se recurre al tratamiento térmico de carbonización: el PAN se calienta a  $2500-2000\text{ }^{\circ}\text{C}$  en atmósfera sin oxígeno, se alinean las cadenas del polímero hasta formar hojas de grafeno, cintas muy delgadas, bidimensionales, y se logra una resistencia a la tracción de  $5.650\text{ N/mm}^2$ .

Por otra parte, Si calentamos el PAN a  $2500-3000\text{ }^{\circ}\text{C}$  conseguimos la resistencia máxima de la FC:  $531\ 000\text{ N/mm}^2$ . En ese momento se “teje” la fibra, para formar láminas y tubos, que serán luego impregnados en una resina epoxi en un molde [35]. Una vez la resina curada, endurecida, hay que darle forma mecánicamente, para conseguir el producto acabado.

Según la temperatura del tratamiento térmico se pueden obtener fibras con alto módulo o fibras con alta resistencia a la tracción. La primera es un tipo de fibra de carbono excepcionalmente rígida, su módulo de elasticidad llega a valores de  $500\text{ GPa}$ . Las fibras de carbono con alta resistencia a la tracción alcanzan valores superiores a los  $300\text{ GPa}$ .

## 1.7 Plásticos reforzados con fibra de carbono (CFRP)

En la industria automotriz el consumo anual de fibra de carbono ha registrado un aumento de aproximadamente el 35 %, lo que se traduce en 50,000 toneladas de fibra de carbono. La fibra de carbono es utilizada como refuerzo en plásticos en esta industria, con la finalidad de reducir el peso del vehículo. Algunos ejemplos del uso extensivo de este tipo de plásticos en el modelo i3 de la marca alemana BMW, en el que el uso de CFRP abarcan desde el monocasco estructural del vehículo como se ilustra en la figura 1.4.

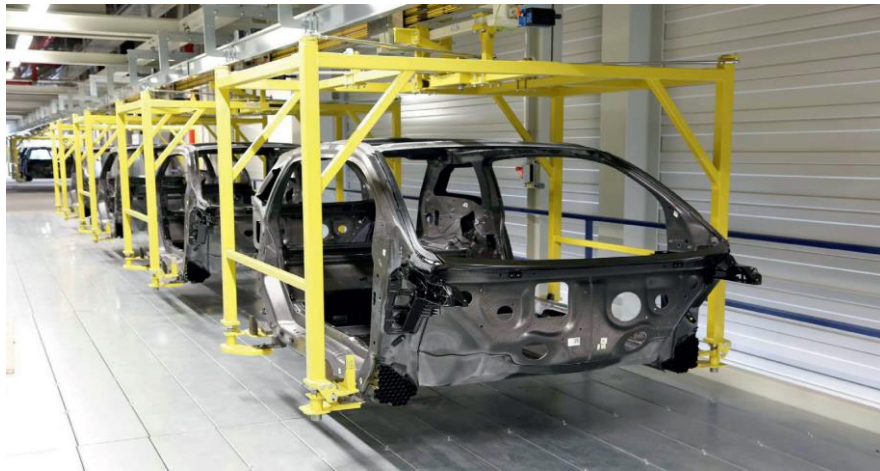


Figura 1.4 Monocasco de Modelo i3 de la marca BMW en el que son empleados CFRP [33].

Reportes indican que la demanda de fibra de carbono en la industria automotriz continuará con su crecimiento constante, siempre y cuando los plásticos que sirven como matriz (principalmente polímeros sintéticos) no aumenten su precio. La figura 1.5 muestra la tenencia en la demanda de CFPR para los siguientes años.

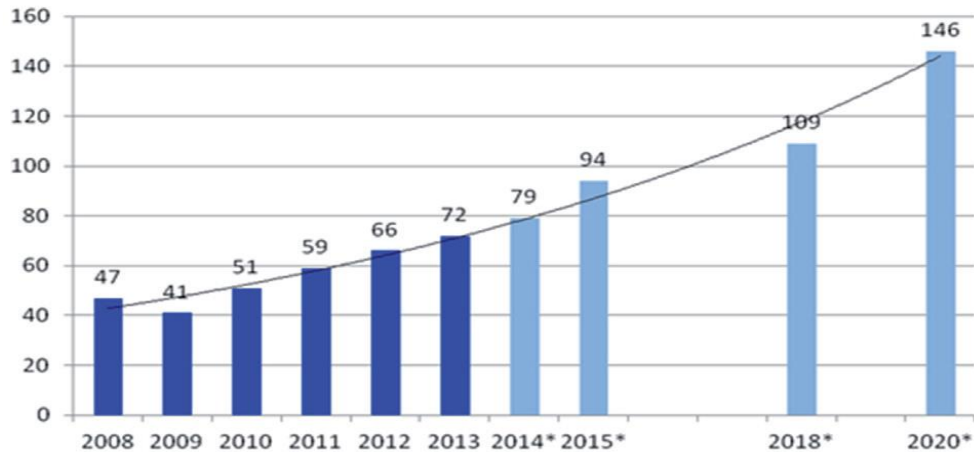


Figura 1.5 Demanda de CFRP en miles de toneladas [26].

## 1.8 Oxidación de la fibra de carbono

Al ser la fibra de carbono utilizada como refuerzo en materiales compuestos de diferentes matrices, entre los que se destaca en los últimos años los plásticos reforzados con fibra de carbono (CFRP), se ha encontrado con algunos inconvenientes, los cuales han tratado de ser superados con base en la investigación.

Entre los inconvenientes de la fibra de carbono utilizada para reforzar polímeros, se encontró que, debido a la naturaleza inerte de la fibra de carbono, los compuestos poliméricos presentaban baja fuerza de corte interlaminar (ILSS), que producía una pobre adhesión y por extensión, enlaces débiles formados entre la fibra de carbono y el polímero [29].

Con tal de superar este inconveniente, los tratamientos superficiales de la fibra de carbono han sido la mejor alternativa, debido a que incrementan el área superficial al crear huecos, así como los grupos funcionales ácidos en la superficie de la fibra, lo que mejoran la unión química y mecánica entre la fibra y la matriz [31,36], es decir, los tratamientos superficiales mejoran la mojabilidad de las fibras de carbono y su fuerza de corte interlaminar (ILSS).



Los tratamientos superficiales pueden ser oxidativos o no oxidativos. Los primeros involucran oxidación por medio de fase gaseosa o por medio de fase líquida, éstas son llevadas a cabo químicamente o electroquímicamente o por medio de oxidación catalítica, en la que la fase de un catalizador es principalmente sólida [35]. Por su parte los tratamientos no oxidativos involucran la deposición de formas más activas del carbono en la superficie de la fibra, una de estas deposiciones es la del carbono pirolítico.

El mejoramiento de la adhesión entre la fibra de carbono y la matriz puede ser llevada a cabo por diferentes medios, entre los que destacan:

- Incrementando la mojabilidad de la superficie de la fibra de carbono.
- Removiendo capas de impurezas situadas en la superficie de la fibra, las cuales pudieron ser físicamente absorbidas por la misma.
- Permitiendo a las moléculas de la matriz difundirse a través de la red molecular de un recubrimiento de polímero previamente aplicad en las fibras.
- Promoviendo el anclaje mecánico, al crear porosidades en la superficie en donde las rugosidades de la matriz puedan penetrar.
- Incrementando el número de sitios activos ácidos en la superficie de la fibra que interactúan con especies sin reaccionar en la matriz.
- Aplicando una delgada capa de agente acoplante que permite formar en laces entre la fibra y la matriz.

### **1.8.1 Oxidación por ácido**

Entre los ácidos más comúnmente empleados para lograr la oxidación de la fibra de carbono se tienen al ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y al ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ). Al permitir que interactúen la fibra y el ácido, este último genera grupos funcionales ácidos en la superficie de la fibra (Figura 1.5). La efectividad de la creación de grupos funcionales depende de la concentración del ácido, el tiempo en que es llevado el tratamiento, la temperatura a la que se realiza la oxidación y el tipo de fibra de carbono empleada.

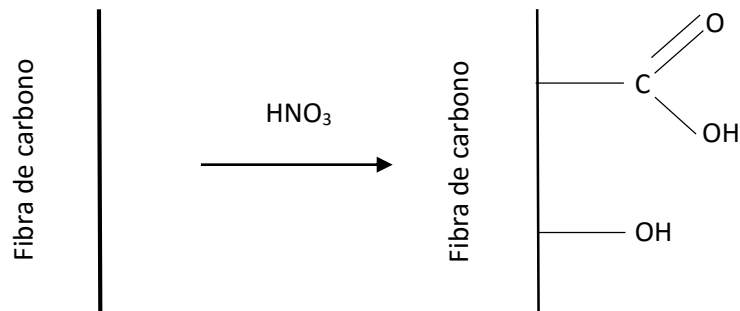


Figura 1.6 Grupos funcionales ácidos en fibra de carbono oxidada.

El tratamiento con ácido corroe la superficie de la fibra de carbono lo que provoca que se formen perforaciones, huecos o micro vacíos expandidos, estas cavidades, aunque mejoran la actividad química de la fibra, disminuye su resistencia a la tracción.

Estudios realizados en que la fibra de carbono fue oxidada por intervalos de tiempo que iban desde 5 horas hasta 25 horas mostraron la presencia de grupos carboxílicos y éster en los analizados efectuados por medio de espectroscopía FTIR [25]. Otros estudios demostraron que estos grupos ácidos creados en la fibra de carbono aumentaban casi linealmente con el tiempo al que era sometida la oxidación, pero con la consecuente disminución de la resistencia a la tracción de la fibra, lo que llevó a que se fragmentara.

Otros estudios en las que se oxidó fibra de carbono con ácido nítrico y calentamiento a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  por tiempo de 1.5 horas demostró que la rugosidad en la superficie de la fibra aumentó y una hubo presencia de una mayor concentración de oxígeno, estos dos factores mejoraron la adhesión entre la fibra y la resina empleada. Los grupos funcionales ácidos ( $-\text{O}-\text{C}-$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ ) en la superficie aumentaron, esto hizo incrementar la polaridad de la fibra y su adhesión con la poliamida[33,37].

Estudios efectuados a condiciones de temperatura de 110 °C y tiempos que iban de 15 a 180 minutos, también con ácido nítrico, se observó que, a más tiempo de oxidación, mayor rugosidad, y aumento de la presencia de grupos éster, carboxi y carbonil, estos últimos presentes en los espectros FTIR a número de onda de 1200  $\text{cm}^{-1}$  y 1710  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. En cuanto a la fuerza tensil de la fibra de carbono, esta decreció continuamente conforme el tiempo de tratamiento aumentaba, lo que llevó que al tiempo de 3 horas se redujera casi un 40 % [29].

### **1.8.2 Oxidación por plasma**

El plasma es definido como un medio conductor, que consiste mayormente de electrones cargados negativamente e iones cargados positivamente. En el tratamiento por plasma, el principal propósito es modificar las estructuras física y química de la capa superficial de la fibra de carbono, sin influir en sus propiedades mecánicas intrínsecas. Al lograr esto la fuerza en los enlaces fibra de carbono – matriz aumenta [31].

Entre los mecanismos de adhesión que el tratamiento superficial por plasma puede promover se encuentran los siguientes:

- Posible remoción de contaminantes presentes en la superficie lo que permite un mejor contacto entre la fibra y la matriz.
- Una mejor interacción mecánica entre la fibra y la matriz a causa del incremento de la rugosidad en la superficie de la fibra.
- Un incremento de la energía superficial la cual promovería la humectabilidad de fibra por la matriz.
- Una deposición de grupos funcionales para posibles interacciones mecánicas entre la matriz y la fibra.

Estudios en los que la fibra de carbono fue tratada por medio de plasma de oxígeno mostraron alta reactividad entre la fibra y la matriz como resultado de un incremento en la superficie de la fibra de grupos COOH, -C-OH y =C=O. La constitución química de la fibra

fue alterada por el tratamiento con plasma y esto mejoró las propiedades de humectabilidad de la superficie de la fibra [31,36, 41]. Además, de que micrografía revelaron un aumento de la rugosidad de la fibra después de haber sido tratada con plasma.

Estudios en el que se varió el tiempo en que la fibra de carbono fue sometida al plasma de oxígeno, mostró un aumento en el área superficial de la fibra, resultado de la creación de micro huecos. Las presencias de estos micro huecos en la superficie de la fibra aumentaron conforme el tiempo del tratamiento era mayor, llegando a un máximo de micro huecos en un tiempo de tratamiento de 3 minutos. La interpenetración entre la fibra de carbono y la matriz polimérica fue mayor, gracias a una interacción mecánica más fuerte. La rugosidad superficial de la fibra demostró ser proporcional al área superficial, esto contribuyó a un mejoramiento de la adhesión. Cuando el tiempo de tratamiento por plasma excedió los 3 minutos, el área superficial tendió a reducirse. Análisis por espectroscopía XPS arrojaron como resultado un incremento en la relación de O1s y C1s en función del tiempo de tratamiento. Así también, se detectó la presencia de grupos hidroxilo, carbonil y carboxi [25,27,31].

## **1.9 Técnicas de caracterización**

### **1.9.1 DMA**

La técnica de análisis dinámico mecánico es una herramienta efectiva e indispensable para determinar la morfología y las propiedades viscoelásticas de un polímero y materiales compuestos, estas propiedades se relacionan a las llamadas relajaciones primarias y otro tipo de parámetros, como por ejemplo la densidad de entrecruzamiento, la fragilidad dinámica, la viscosidad compleja, la relación entre módulos de almacenamiento ( $E'$ ) y de pérdida ( $E''$ ), la relación entre el esfuerzo aplicado al material y su consecuente deformación.

El módulo de almacenamiento o módulo dinámico está comúnmente relacionado con el módulo de Young. Este último se asocia a la rigidez de un material y determina cuán rígido

o flexible puede llegar a ser. El módulo de almacenaje es considerado como la capacidad de un material a almacenar la energía que le es aplicada para un propósito posterior. El módulo de pérdida o módulo dinámico de pérdida es una respuesta viscosa de los materiales, lo que quiere decir que, es la capacidad de estos a disipar la energía aplicada sobre ellos. Esta disipación de energía es usualmente asociada a “fricciones internas” y es debida a diferentes clases de movimientos y transiciones moleculares, proceso de relajamiento, tipos de morfología y otros cambios estructurales.

La relación entre los dos módulos es llamada  $\text{Tan } \delta$ , y es considerado como un factor del decremento en la amplitud de las oscilaciones del material. Las señales de  $E'$ ,  $E''$  y  $\text{Tan } \delta$  son graficadas con respecto a la temperatura. Un ejemplo de este tipo de gráficas es mostrado en la figura 1.7. Valores altos de  $\text{Tan } \delta$  es indicativo de que el material posee una elevada deformación no elástica, en cambio valores bajos indicarán una alta elasticidad del material

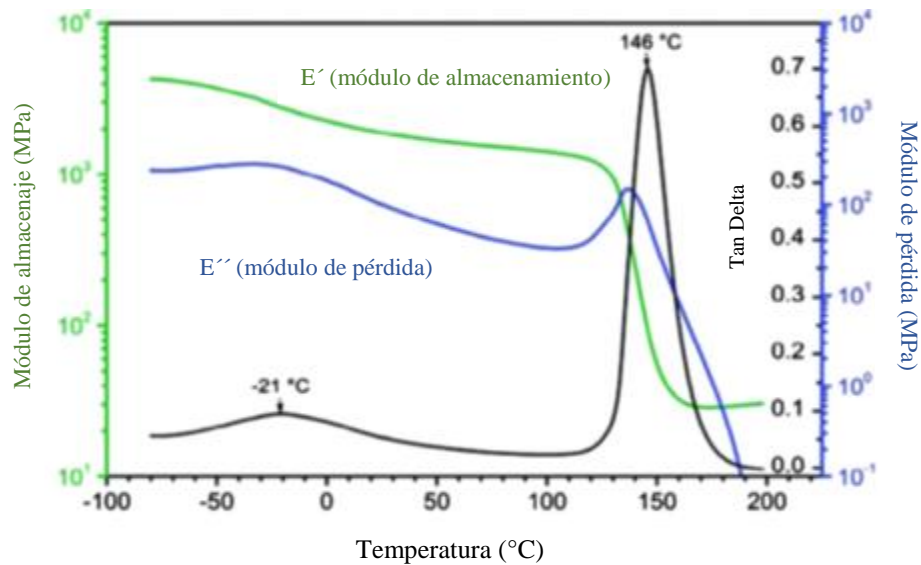


Figura 1.7 Gráfica típica del análisis por DMA.

En el caso de materiales compósitos y específicamente de polímeros reforzados con fibra, mientras mejor sea la adhesión entre la matriz y la fibra menores serán los valores de  $\tan \delta$ , ya que la movilidad de las cadenas en la interfase fibra – matriz tiende a disminuir.

$\tan \delta$  está relacionado a los movimientos moleculares del material, su viscoelasticidad y a ciertos defectos, tales como dislocaciones, cambios en los límites de fase o la presencia de varias interfases.

### **1.9.2 DSC**

La técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido es una de la técnica mejor conocida en las técnicas de análisis térmico. La técnica de DSC mide flujos de calor relacionados a las transiciones en los materiales en función del tiempo y la temperatura. Estos cambios proveen información acerca de los cambios físicos y químicos que a su vez involucran cambio ya sea entotérmicos o exotérmicos, o cambios en la capacidad calorífica del material.

El cambio de temperatura en el material se debe a diversas causas, entre ellas se encuentran: pérdida de solvente, transición de fases, temperatura de cristalización, punto de fusión y la temperatura de degradación del material analizado. Los equipos DSC tienen un amplio rango de temperaturas, comúnmente de  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Los equipos de DSC se dividen en dos según el sistema empleado: compensación de potencia y flujo de calor. En el primero se dispone de dos cápsulas. Una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra está generalmente vacía y es la llamada cápsula de referencia. Se usan calefactores individuales para cada cápsula y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores individuales se corregirán de tal manera que la temperatura se mantendrá igual en ambas cápsulas. Es decir, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas. En el sistema de flujo de calor, la muestra y la referencia están conectadas por medio de un disco de metal que actúa como una especie de resistencia al flujo de calor. La muestra y la referencia so colocadas en una sola

cápsula. Los cambios en la entalpía o capacidad calorífica de la muestra causan una diferencia en su temperatura comparada con la referencia. El flujo de calor que resulta es pequeño debido al contacto térmico entre la referencia y la muestra.

Como regla general, puede decirse que todas las transformaciones o reacciones donde se produce un cambio de energía, pueden medirse por DSC. Entre las diversas utilidades de la técnica de DSC podemos destacar las siguientes:

- Medidas de capacidad calorífica aparente (fenómenos de relajación estructural).
- Determinación de temperaturas características de transformación o de transición tales como: transición vítrea, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, etc.
- Estabilidad térmica de los materiales.
- Cinética de cristalización de los materiales.

Los análisis de DSC son llevados por lo general a régimen isotérmico, con un cambio de temperatura a una velocidad constante en una atmósfera de aire, nitrógeno u otro gas. En este caso, los flujos de calor, o los cambios en la entalpía son graficados con respecto al tiempo. Un ejemplo de esto se ilustra en las figuras 1.8 y 1.9.

En la figura 1.11 se ilustra un ejemplo de un pico de entalpía generado por un proceso endotérmico o exotérmico, como por ejemplo el punto de fusión de la fase cristalina de un polímero.

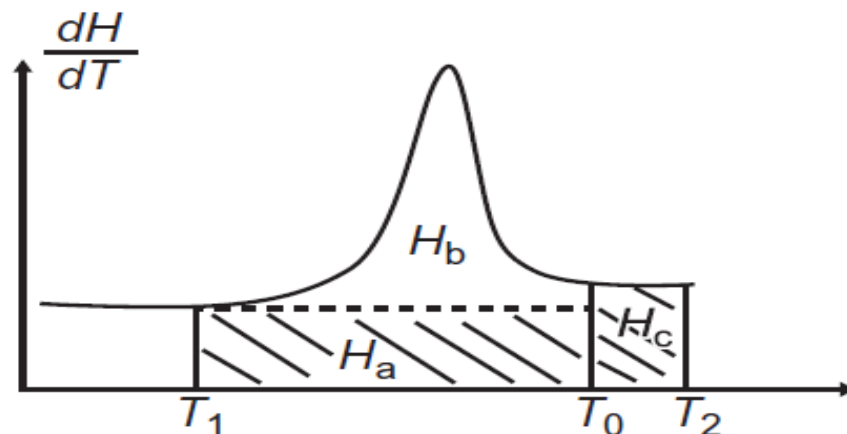


Figura 1.8 Ejemplo de un pico en DSC.

El calor de fusión ( $H_f$ ) representa en cambio de entalpía en el punto de fusión del cristal a una temperatura dada ( $T_0$ ). En el caso de los polímeros la  $T_0$  representa la temperatura en que estos son amorfos. El área bajo la curva es conocida como el calor total ( $H_T$ ). Por lo tanto:

$$H_T = H_a + H_b + H_c$$

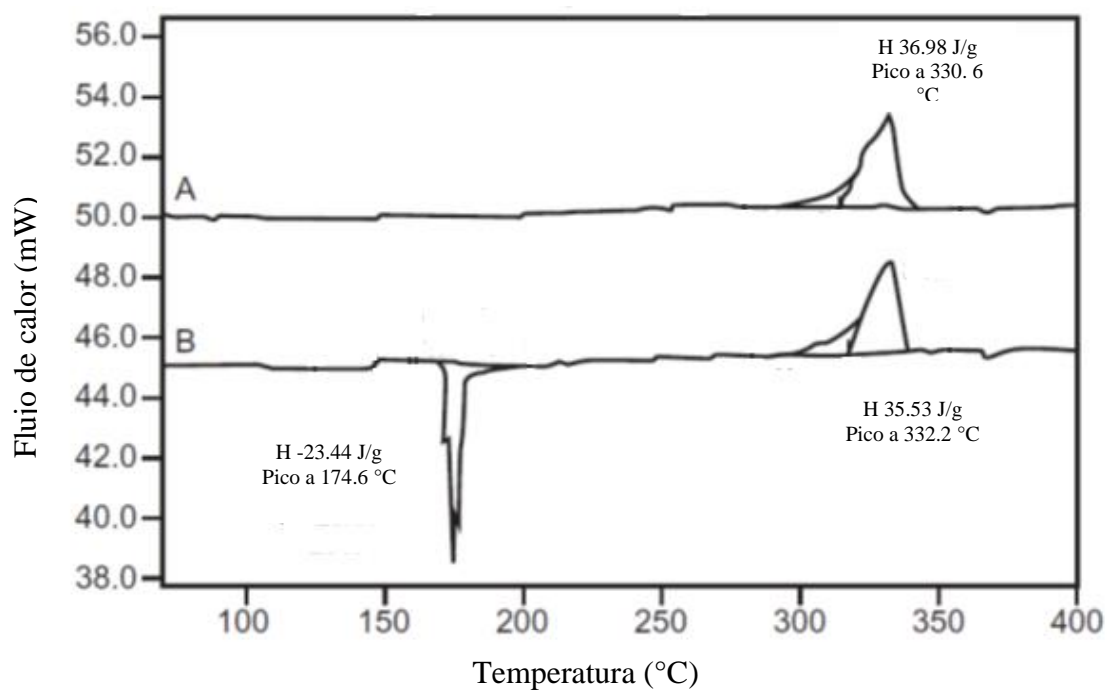


Figura 1.9 DSC de dos diferentes tipos de polímeros.



### 1.9.3 TGA

La técnica de Análisis Termogravimétrico (TGA) permite medir la estabilidad térmica de los materiales, incluidos los polímeros. En el TGA los cambios en el peso de la muestra son medidos mientras la temperatura va en aumento. De modo que el contenido de materiales volátiles y de humedad pueden ser medidos por esta técnica. Debido a que el peso de las muestras rara vez superan los 15 mg, el equipo de TGA es altamente sensible a los cambios de peso de la muestra, además cuenta con un horno que permite el control del flujo de calor hacia la muestra. El análisis de TGA aunado con IR permite la identificación de los gases generados en la degradación del material.

Los termogramas son graficas % peso contra temperatura. La figura 1.13 muestra el termograma de una resina.

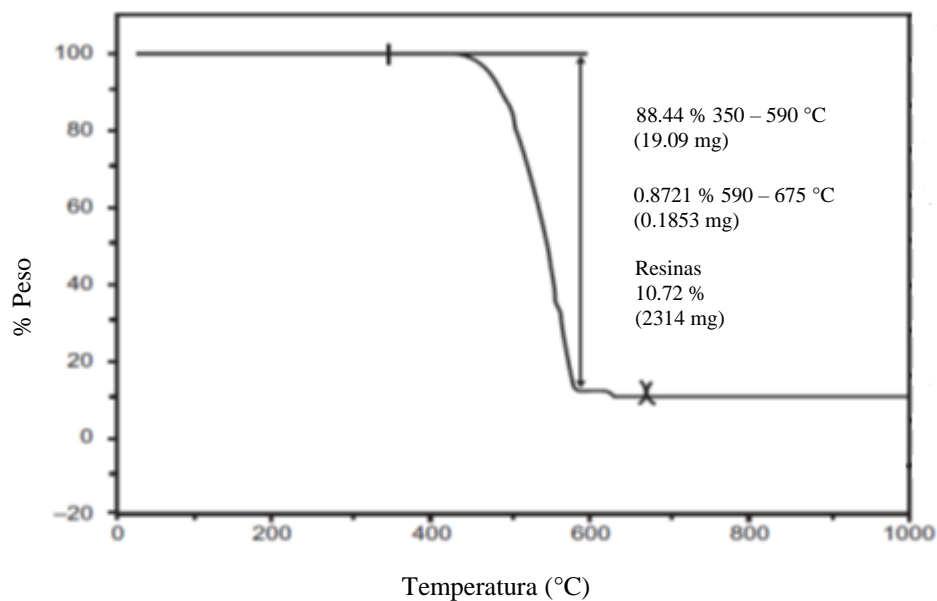


Figura 1.10 Ejemplo de termograma para una resina.

### 1.9.4 SEM

La Microscopía Electrónica de Barrido es una técnica ampliamente utilizada para el análisis de superficies. Antes del inicio del análisis las muestras son recubiertas por una delgada capa de oro, lo cual asegura que la superficie sea conductora, el cual es un requerimiento para llevar a cabo el análisis.

Esta involucra a un rayo de electrones que es enfocado en una pequeña sonda que escanea a través de la superficie. La interacción entre el rayo y el material provoca que haya una emisión de electrones y fotones mientras los electrones penetran en la superficie. Las partículas emitidas son recolectadas por un detector que arroja información acerca de la superficie del material analizado. La colisión del haz de electrones con la superficie topológica del material resulta en una imagen de la superficie de este. La figura 1.13 muestra un ejemplo de una imagen obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido.

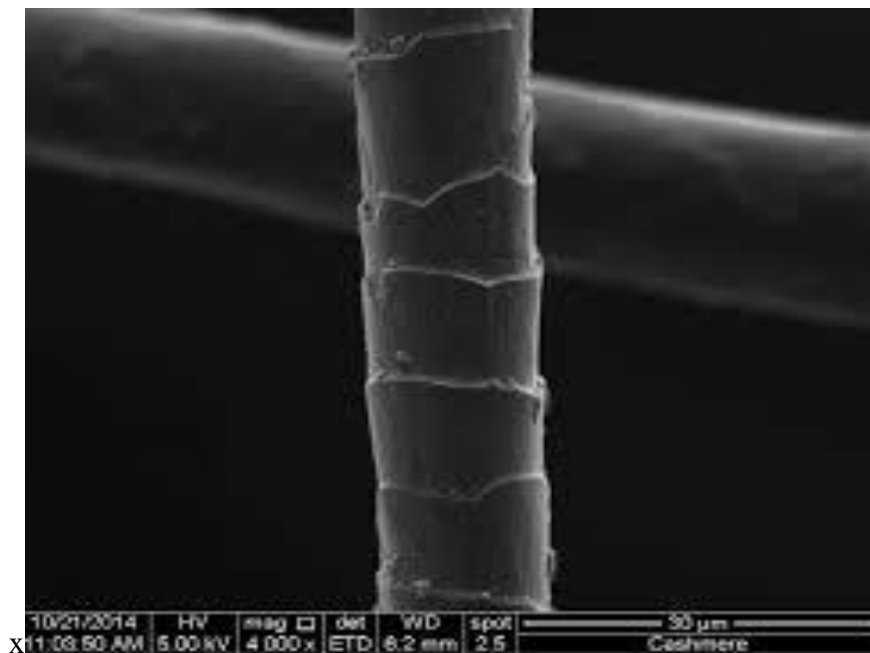


Figura 1.11 Imagen SEM.

### **1.9.5 IR**

La Espectroscopía de Infrarrojo es una de las técnicas espectroscópicas más versátiles y de mayor aplicación en la caracterización e identificación de materiales, análisis de productos farmacéuticos y de síntesis, análisis de contaminantes, ciencia forense, biomedicina, agricultura y alimentación entre otros.

Los enlaces químicos del tipo C-O y O-H absorben diferentes cantidades de energía infrarroja a diferentes longitudes de onda. Debido a que la región infrarroja es amplia se ha optado en dividirla en tres: Infrarrojo cercano, infrarrojo medio e infrarrojo lejano. Los patrones de absorción varían de forma, así como de intensidad para diferentes enlaces químicos. Por lo que cualquier pico en el IR es característico de un enlace químico en particular. Por esto último, la absorción de energía infrarroja de un material orgánico, es frecuentemente llamada como su huella digital. La identificación cualitativa del material analizado por IR puede ser obtenida de acuerdo al análisis de su espectro IR.

### **1.9.6 XPS**

La Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día. La popularidad de esta técnica deriva del alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras. Esta técnica es catalogada dentro de las técnicas analíticas de espectroscopías electrónicas, denominadas así porque se basa en la emisión de electrones. El más básico análisis XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He.

Entre sus aplicaciones destacan:

- Identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0.1%.

- Determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie con bajo margen de error (error <10 %).
- Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos que forman enlaces, orbitales moleculares, etc.
- Información sobre estructuras aromáticas o insaturadas.
- Información de grupos orgánicos.
- Perfiles de profundidad de 10 nm no destructivos y destructivos de profundidades de varios cientos de nanómetros.
- Variaciones laterales en la composición de la superficie.

El principio de la técnica se basa en la interacción de la energía con la materia. Cuando un haz de rayos X colisiona con los electrones de la muestra, se generan fotoelectrones (electrones Auger), parte de estos fotoelectrones se mueven hacia la superficie y son sujetos a varios procesos de dispersión, hasta que tales fotoelectrones son emitidos. La emisión de los fotoelectrones está en función de la frecuencia de excitación es baja, por lo que al aumentar la energía del fotoelectrón se producirá la emisión de electrones buscada.

La técnica de XPS es una técnica superficial debido a que los electrones emitidos tienen una energía menor que la energía de los rayos X, estos últimos tienen una mayor penetración en los átomos de la muestra, por lo que los electrones emitidos de las capas del material más profundas no logran escapar de la muestra, solamente los electrones de las capas superficiales. La figura 1.14 muestra el esquemáticamente el principio en que se basa esta técnica.

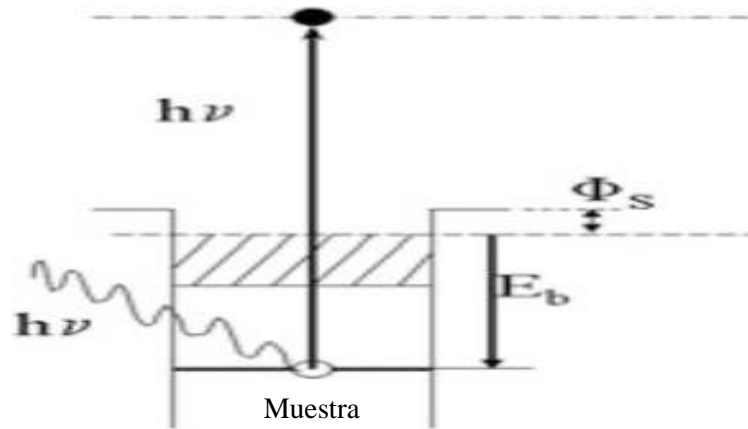


Figura 1.12 Un haz de rayos X con energía  $h\nu$  interactúa con un electrón, el cual es emitido a una energía  $h\nu$  capaz de escapar de la superficie de la muestra.

### 1.9.7 Pruebas de Tensión

Este ensayo es utilizado para medir la resistencia de un material a una fuerza estática o aplicada lentamente. Esta prueba consiste en alargar una probeta de ensayo por fuerza de tensión, ejercida gradualmente, con el fin de conocer ciertas propiedades mecánicas de materiales en general: su resistencia, rigidez y ductilidad. Sabiendo que los resultados del ensayo para un material dado son aplicables a todo tamaño y formas de muestra, se ha establecido una prueba en la cual se aplica una fuerza de tensión sobre una probeta de forma cilíndrica y tamaño normalizado, que se maneja universalmente entre los ingenieros. Este ensayo se lleva a cabo a temperatura ambiente entre  $10^{\circ}\text{C}$  y  $35^{\circ}\text{C}$ . La figura 1.15 muestra un ejemplo del equipo donde es llevado a cabo este ensayo.

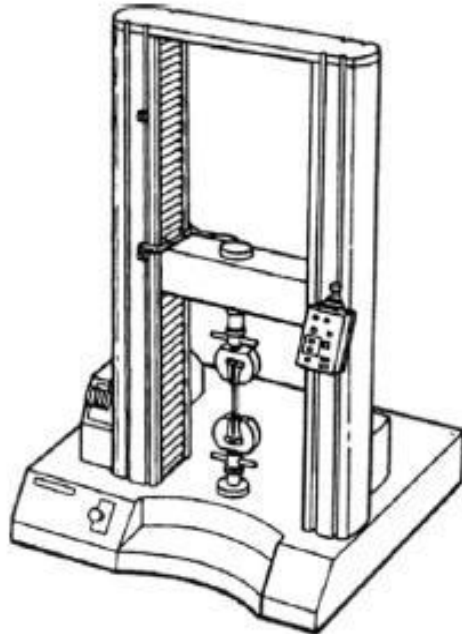


Figura 1.13 Máquina para ensayos de tensión.

El comportamiento de los distintos materiales frente al ensayo varía de un material a otro. La figura 1.16 muestra en forma cualitativa las curvas de esfuerzo-deformación unitaria normales para un metal, un material termoplástico, un elastómero y un cerámico. En esta figura, las escalas son cualitativas y distintas para cada material. En la práctica, las magnitudes reales de los esfuerzos y las deformaciones pueden ser muy distintas entre sí. Se supone que el material plástico está arriba de su temperatura de transformación vítrea ( $T_g$ ), mientras que los materiales metálicos y termoplásticos muestran una región inicial elástica, seguida por una región plástica no lineal. También se incluye una curva aparte para los elastómeros (es decir, hules o siliconas), ya que el comportamiento de esos materiales es distinto del de otros materiales poliméricos. Para los elastómeros, una gran parte de la deformación es elástica y no lineal. Por otra parte, los cerámicos y los vidrios solo muestran una región elástica lineal y casi nunca muestran deformación plástica a temperatura ambiente.

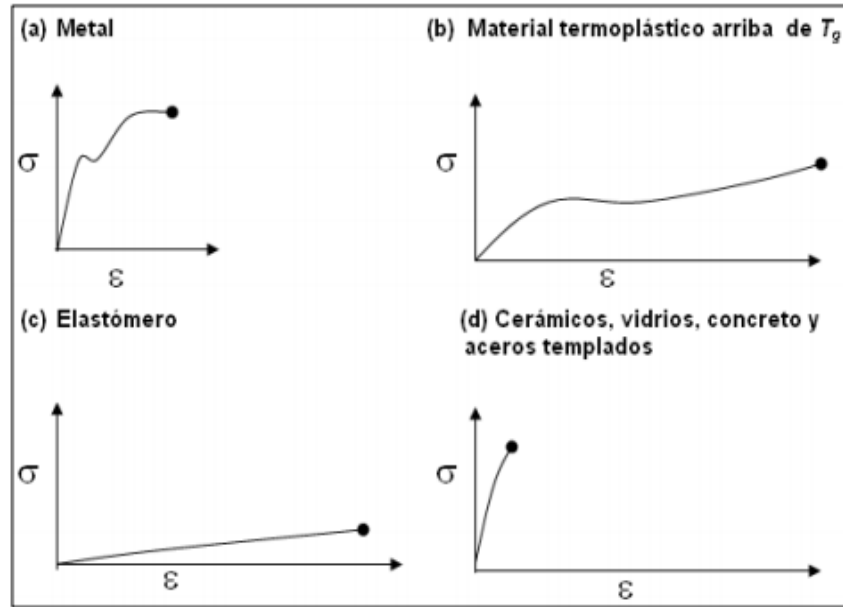


Figura 1.14 Comportamiento de distintos tipos de materiales al ensayo de tensión.

Los resultados de un solo ensayo se aplican a todos los tamaños y secciones transversales de especímenes de determinado material, siempre que se convierta la fuerza en esfuerzo, y la distancia entre marcas de calibración se convierta a deformación.

Los resultados obtenidos por este tipo de ensayos son: Esfuerzo y deformación. El esfuerzo viene dado por la ecuación:

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

Donde:

F = Fuerza aplicada en la probeta.

$A_0$  = Área de la sección transversal de la probeta.

La deformación viene dada por la ecuación:

$$e = \frac{l - l_0}{l_0}$$

Donde:

$l_0$  = longitud antes de la aplicación de la carga.

$L$  = longitud adquirida al inicio de la aplicación de la carga.

### **1.9.8 Pruebas de impacto**

Las pruebas de impacto se utilizan para conocer cuánta energía puede absorber un material al ser impactado. Esta prueba consiste en impactar una probeta estándar mediante un péndulo que se deja caer desde cierta altura.

El dispositivo utilizado en este ensayo determina la tenacidad de un material. Son ensayos de impacto de una probeta entallada y ensayada a flexión en 3 puntos. El péndulo cae sobre el dorso de la probeta y la parte. La diferencia entre la altura inicial del péndulo ( $h$ ) y la final tras el impacto ( $h'$ ) permite medir la energía absorbida en el proceso de fracturar la probeta. En estricto rigor se mide la energía absorbida en el área debajo de la curva de carga, desplazamiento que se conoce como resiliencia. La velocidad que adquiere la masa al golpear la probeta queda determinada por la altura del péndulo. Tras la rotura, la masa continúa su camino hasta llegar a una cierta altura, a partir de la cual se determina la energía absorbida. Así se medirá la energía absorbida por ese golpe. En la figura 1.17 se muestra el equipo utilizado para este ensayo, así como la geometría de las probetas.



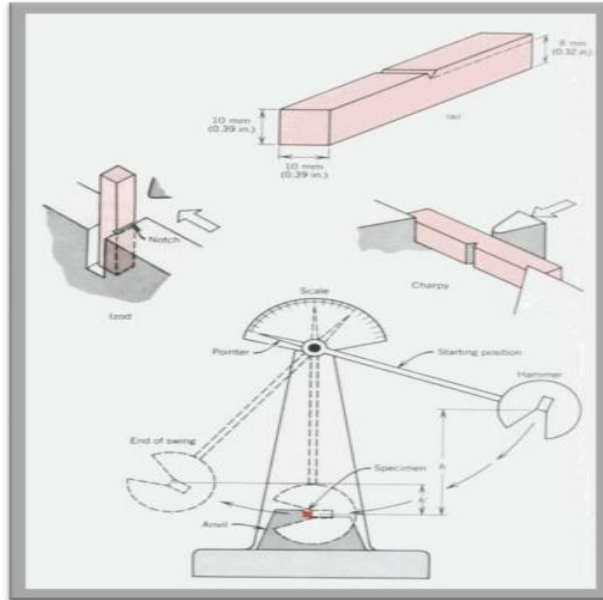


Figura 1.15 Esquema del funcionamiento de la prueba de impacto y el tipo de probeta empleado.

### 1.9.9 Reología

La reología estudia cómo se deforma y fluye la materia cuando se le somete a una presión. Ésta puede ser una tensión, una compresión o una fuerza de cizalla. Aunque en general los sistemas dispersos y coloidales se comportan de forma muy similar a los sólidos que son sometidos a una tensión o a una compresión, su comportamiento es, en cambio, muy diferente cuando se les aplica fuerzas de cizalla.

Un fluido es toda sustancia que se deforma continuamente al ser sometido a un esfuerzo tangencial, no importa lo pequeño que éste sea. Cuando se les aplica este esfuerzo a dichos fluidos, no se tiene una deformación, sino una velocidad de deformación. Así, en los llamados fluidos Newtonianos, la relación es lineal.

La reología juega un papel doble en la formulación de composites y en su procesamiento. Primero las propiedades reológicas gobernarán el comportamiento del flujo

durante el proceso de fundido del material. Para optimizar el acoplamiento del material composito y sus requisitos de procesamiento, las propiedades reológicas necesitan que ser entendidas y controladas. El segundo papel es el que las propiedades reológicas son altamente sensibles a los cambios en la microestructura del material. La reología ofrece los medios para evaluar la dispersión de los refuerzos directamente en el estado fundido.

El comportamiento viscoelástico es común en los polímeros, ellos se comportan como sólidos a intervalos cortos de tiempo y a intervalos largos de tiempo se comportan como líquidos. El tiempo requerido para que l cambien de sólido a líquido depende del tipo de fluido.

En el comportamiento viscoelástico lineal se basa en los módulos de almacenamiento y de pérdida, además de la curva de flujo. Los módulos revelan las propiedades mecánicas del material en reposo, mientras que la curva de flujo muestra cómo el material cambia en repuesta a una deformación continua. A su vez el comportamiento viscoelástico es una relación entre la velocidad de corte y la viscosidad. Esto último puede ser establecido con la siguiente relación:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$$

Donde:

$\eta$  = viscosidad

$\sigma$  = esfuerzo de corte

$\dot{\gamma}$  = velocidad de corte

Los viscosímetros rotacionales sirven para medir las propiedades de flujo del fluido. Constan básicamente de dos partes que se encuentran separadas por el fluido a estudiar. Dichas partes pueden ser dos cilindros, dos superficies paralelas, una superficie y un cono de pequeño ángulo, un rotor en el interior de un cilindro. El movimiento de una de estas partes provoca la aparición de un gradiente de velocidades a lo largo del fluido. Para determinar la viscosidad del fluido se mide el esfuerzo necesario para producir una determinada velocidad

angular. En la figura 1.18 se muestra el funcionamiento de un viscosímetro de platos paralelos.

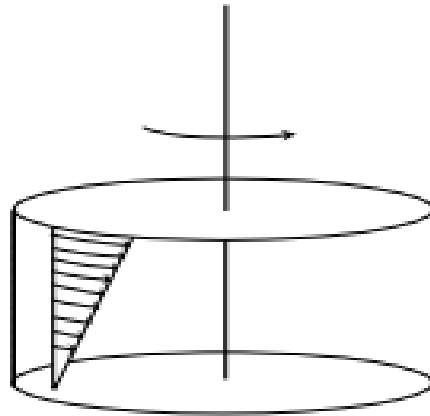


Figura 1.16 Representación del funcionamiento de un viscosímetro rotacional.

## 2. Metodología

### 2.1 Materiales y reactivos

Para la síntesis de la fibra de carbono oxidada por método químico se utilizó el siguiente reactivo. Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) al 70 %, el cual tiene un peso molecular de 63.01 g/mol. Sus propiedades físicas son las siguientes: densidad de  $1.412 \text{ gr/cm}^3$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , punto de ebullición a  $121.6 \text{ }^\circ\text{C}$ , punto de congelación a  $-41 \text{ }^\circ\text{C}$ , con presión de vapor de 6.8 mm de Hg y es completamente miscible en agua. Además, es altamente corrosivo, oxidante, es altamente irritante y causa quemaduras y ulceración de todos los tejidos con los que entra en contacto dependiendo la gravedad de estos según el tiempo de exposición.

El Ácido Poliláctico (PLA) fue proporcionado por la empresa Corbion-Purac (PLLA-L175). Presenta una temperatura de fusión entre  $150$  y  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ , siendo esta última temperatura a la cual comienza su degradación.

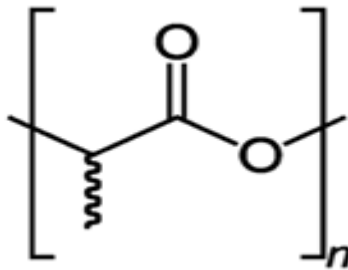


Figura 2.1 Estructura química del PLA

La fibra de carbono fue proporcionada por la empresa Asbury Carbons y sus principales propiedades físicas se presentan en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Propiedades físicas de la fibra de carbono empleada.

<b>Descripción</b>	<b>Valor</b>
Grado	AGM-99
Diámetro	7-9 micrones
Densidad	1.79-1.85 g/cc
Carbón	99 %
Esfuerzo a la tensión	3600-3900 MPa
Módulo de Young	220-260 GPa
Resistividad	0.0014 ohm-cm
Longitud	150 micrones (molida)

## 2.2 Síntesis de fibra de carbono oxidada

La fibra de carbono fue oxidada químicamente con base en el método de Tran y col [24], en este método se oxida la fibra de carbono con HNO<sub>3</sub> por un período de 2 horas a reflujo, con la finalidad de crear defectos en la superficie de la fibra de carbono, que ayudarán a mejorar su adhesión con la matriz de PLA.

Se utilizó una relación de 1:10 masa/volumen, esto es: 15 gr de fibra de carbono se agregaron a 150 mL de HNO<sub>3</sub>. El HNO<sub>3</sub> se calentó en baño maría hasta llegar a una temperatura de 90 ± 5 °C, para posteriormente agregar la fibra de carbono, a partir de ese momento se toma el tiempo hasta que se alcance las dos horas del tratamiento. Se deja enfriar la mezcla a temperatura ambiente (26 °C aprox). Por medio de decantación se separó la fibra de carbono y el ácido. Inmediatamente después se procedió a hacer lavados por medio de una centrífuga. Las condiciones de los lavados fueron de 30 min a una velocidad de 4500 rpm hasta llegar a un pH neutro. La figura 2.2 muestra el material armado para la oxidación por tratamiento químico.

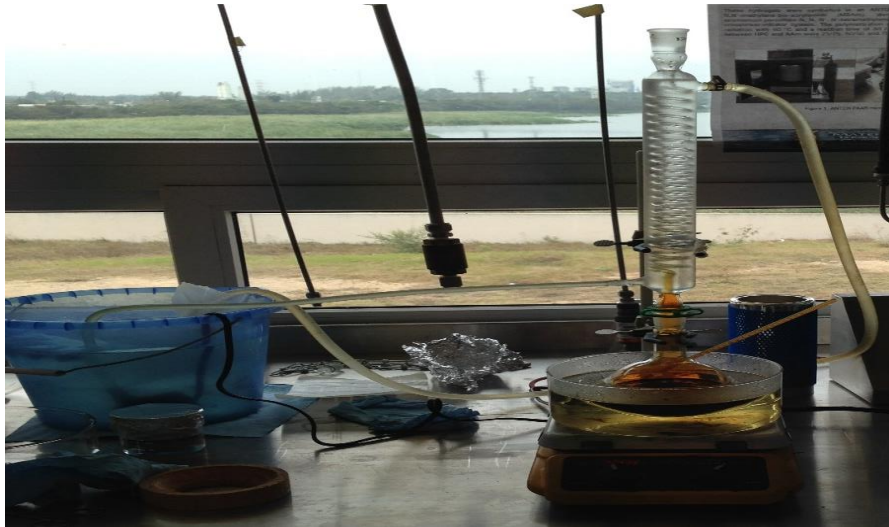


Figura 2.2 Oxidación de fibra de carbono por tratamiento químico.

Por otra parte, la fibra de carbono oxidada utilizando el método de oxidación por plasma de oxígeno fue llevado a cabo en las condiciones propuestas según Vautard y col [36]. Las condiciones para este proceso fueron las siguientes: tiempo de residencia de 2 min a una potencia de 40 W. La figura 2.3 muestra el equipo para oxidar la fibra de carbono por tratamiento con plasma de oxígeno.



Figura 2.3 Oxidación de fibra de carbono por tratamiento con plasma de oxígeno.

## 2.3 Diseño de experimentos

En el área de investigación de polímeros el mezclador batch, comúnmente llamado Brabender, es uno de los instrumentos más ampliamente utilizados, debido principalmente a que ofrece presenta la ventaja de utilizar pequeñas cantidades de muestra. Así pues, se comparó la influencia que tiene el método de oxidación a la fibra de carbono en la adhesión a la matriz polimérica de PLA.

Las muestras corresponden al PLA puro, PLA con fibra de carbono sin oxidar y finalmente PLA con fibra de carbono oxidada con sus respectivos tratamientos. La tabla 2.2 muestra las concentraciones de fibra de carbono que se realizaron en los experimentos y su nomenclatura correspondiente.

Tabla 2.2 Diseño de experimentos.

<b>Nomenclatura</b>	<b>Concentración fibra de carbono (% peso)</b>	<b>Descripción</b>
PLA	0	PLA puro
PLA5FCTQ	5	PLA con 5 % fibra de carbono oxidada por tratamiento químico
PLA10FCTQ	10	PLA con 10 % fibra de carbono oxidada por tratamiento químico
PLA15FCTQ	15	PLA con 15 % fibra de carbono oxidada por tratamiento químico
PLA5FCTP	5	PLA con 5 % fibra de carbono oxidada por tratamiento con plasma
PLA10FCTP	10	PLA con 10 % fibra de carbono oxidada por tratamiento con plasma
PLA15FCTP	15	PLA con 15 % fibra de carbono oxidada por tratamiento químico

## **2.4 Preparación de compositos**

### **2.4.1 Mezclador Brabender**

Una de las características del PLA es su alta susceptibilidad a degradarse por efecto de la temperatura, así como a causa de la hidrólisis, esta última debido a trazas de humedad existentes debido a las condiciones ambientales [1,11].

Estudios previos han demostrado que secar el PLA a una temperatura de 60 °C y un tiempo de 6 horas con el fin de secarlo antes de procesarlo evita la presencia de humedad en el mismo y su consecuente degradación [8].

El equipo utilizado para la preparación tanto del PLA puro y los compositos se ilustra en la figura 2.4. El equipo mezclador Brabender cuenta con una cámara de capacidad de 40 mL, que puede ser inertizada por medio de inyección de nitrógeno.

Las condiciones de mezclado (determinadas por estudios previos con PLA puro) fueron las siguientes: una temperatura de 180 °C, una velocidad de 50 rpm y un tiempo de residencia de 10 minutos. El tiempo de 10 minutos se distribuyó de la siguiente manera: Al inicio de la mezcla se agregó el PLA hasta que el torque se estabilizara (3 minutos), posteriormente se agregó la carga de fibra de carbono y se le permitió nuevamente a la mezcla que el torque se estabilizara (2 minutos), a partir de ese momento la mezcla se dejó 5 minutos restantes.

Para la extracción de la mezcla se utilizaron dos espátulas de bronce y se procuró cuando aún estaba la mezcla caliente cortarla en trozos delgados y presionarlos para facilitar el posterior moldeo con la presa hidráulica en sus diferentes formas de probetas.





2.4 Mezclador interno tipo Brabender.

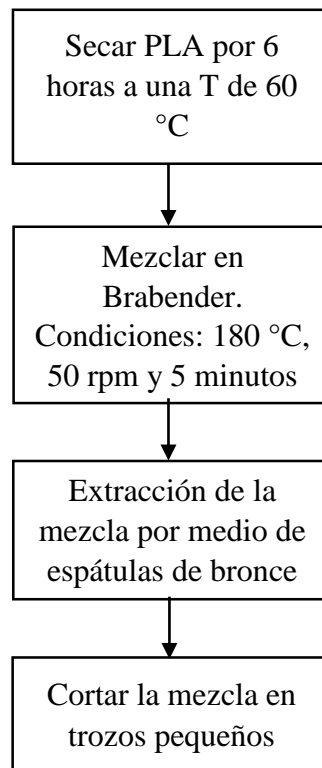


Figura 2.5 Diagrama de condiciones de proceso.

## 2.5 Caracterización

### 2.5.1 IR

La fibra de carbono oxidada por tratamiento químico con  $\text{HNO}_3$  fue analizada por medio de un equipo FTIR Spectrum 100 marca PerkinElmer mostrado en las figuras 2.67 y 2.7. Los escaneos por muestras fueron 12 con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Los discos utilizados para los análisis fueron hechos de una mezcla de la fibra de carbono oxidada con Bromuro de Potasio (KBr). Se analizó % Transmitancia con respecto a un número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ).



Figura 2.6 Modelo FTIR PerkinElmer

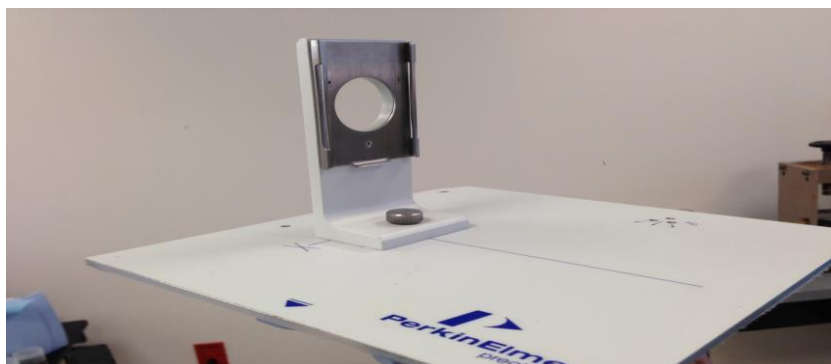


Figura 2.7 Accesorio utilizado para el análisis de las pastillas de fibra de carbono y KBr.

### 2.5.2 XPS

Las muestras de fibra de carbono oxidada por tratamiento con plasma de oxígeno fueron analizadas en un equipo VG Escalab 3 MKII con una fuente de radiación de Mg K $\alpha$  a 15 kV y 20 mA. La cámara fue mantenida a una presión por debajo de los  $5.0 \times 10^{-9}$  Torr. Se analizó un área de 2 mm x 3 mm a una profundidad menor a los 10 nm. El equipo es mostrado en la figura 2.8.



2.8 Equipo de Espectroscopía Electrónica de Rayos X.

### 2.5.3 SEM

Las imágenes por Microscopía Electrónica de Barrido de las fibras de carbono oxidadas fueron realizadas por medio de un equipo JEOL 7600 F. Las muestras de fibra de carbono oxidada fueron disueltas en agua destilada por medio de sonicación. Posterior a la

sonicación, se depositó la solución en rejillas de cobre. Un voltaje de 15 kV fue usado para la obtención de las micrográficas. Las imágenes SEM fueron realizadas con la finalidad de observar los grupos funcionales o defectos en la superficie de la fibra debido a los dos tipos de tratamiento a los que fue sometida la fibra de carbono.

#### **2.5.4 Elaboración de probetas**

Las probetas preparadas fueron de diferentes dimensiones. Los moldes preparados para la máquina Universal se basaron en la norma ASTM D-638, las cuales tenían un espesor menor de 4 mm. Para el caso de las caracterizaciones en DRX y reología se prepararon discos con un diámetro de 25 mm y 2 mm de espesor. Las probetas utilizadas para la caracterización por DMA fueron placas rectangulares de 35 mm de longitud, 12 mm de ancho y espesor de  $1.70 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm}$ .

El procedimiento empleado en la prensa hidráulica con atmósfera inerte de Nitrógeno fue el siguiente: Una presión de 0 toneladas y temperatura de  $180^\circ \text{C}$  se mantuvieron por 4 minutos, con tal de que el material alcanzara su punto de fusión, después se presionó a 1.2 toneladas por un lapso de 1.5 minutos, a continuación la presión se redujo a 0 toneladas por un minuto, con el propósito de que el material se acomodara en los moldes, después la presión se elevó a 5 toneladas por 0.5 minutos y como paso final se redujo la presión a 0 toneladas. Posteriormente el molde fue llevado a una prensa fría en donde se aplicó una presión de 5 toneladas por un período de 4 minutos. Las figuras 2.9 y 2.10 muestran los dos equipos utilizados en el proceso de elaboración de probetas.

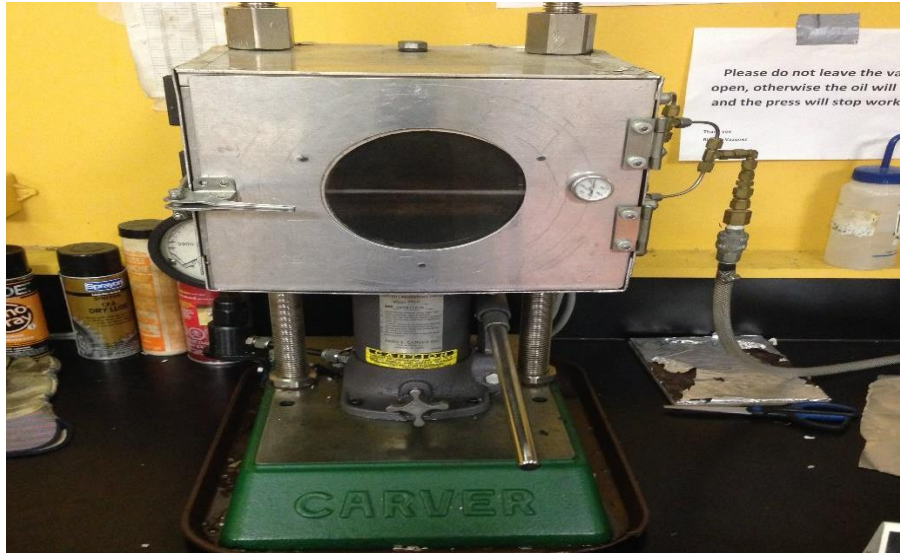


Figura 2.9 Prensa hidráulica con placas de calentamiento con atmósfera de Nitrógeno marca Carver.



Figura 2.10. Prensa con enfriamiento por medio de agua marca Carver.

### 2.5.5 DSC

El análisis de calorimetría se llevó a cabo en un equipo DSC Q2000 TA Instrument que se muestra en la figura 2.11, con la modalidad de temperatura modulada en una atmósfera de Nitrógeno. Los resultados arrojados por el equipo fueron recogidos por medio del software TA Universal Analysis. Las gráficas obtenidas en este software representan los valores de capacidad calorífica total, reversible y no-reversible de cada una de las muestras.

El ciclo analizado correspondió al segundo ciclo de calentamiento. El programa con que se llevó a cabo el análisis fue el siguiente: Salto de temperatura hasta los 190 °C, se mantuvo a esa temperatura por espacio de 3 minutos, enseguida se enfrió lo más rápido posible hasta la temperatura de 30 °C. Se equilibró a esta temperatura y posteriormente con una rampa de 10 °C/min se alcanzó la temperatura de 190 °C. Modo isotérmico a esta última temperatura. Se vuelve a enfriar hasta los 30 °C y se mantiene en equilibrio. Por último, mediante la temperatura modulada de  $\pm 0.5$  °C cada 40 segundos y con una rampa de 3 °C/min se llevó las muestras hasta los 190 °C.



Figura 2.11 Equipo DSC Q2000 TA Instrument.

### 2.5.6 DMA

Los análisis dinámico-mecánico se realizaron en un equipo 2980 de la marca TA Instrument, multifrecuencia, doble cantiléver y se muestra en la figura 2.12. Las condiciones de los análisis fueron: temperatura inicial de  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , rampa de temperatura de  $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y llegar a una temperatura de  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a una frecuencia de  $1\text{ Hz}$ . Las señales obtenidas (módulo de almacenaje, módulo de pérdida y tan delta) al igual que en el DSC fueron recopiladas por el software TA Universal Analysis.



Figura 2.12 Equipo de DMA

### 2.5.7 Resistencia a la tensión

Esta prueba estuvo basada en la norma ASTM D-638 y fue realizada en una máquina universal de la marca Instron (figura 2.13). La velocidad con que se llevó a cabo este análisis fue de  $5\text{ m}/\text{min}$ , se utilizaron mordazas neumáticas y sin temperatura controlada (temperatura ambiente). La distancia entre mordazas fue de  $1\text{ pulgada}$  ( $25.4\text{ mm}$ )

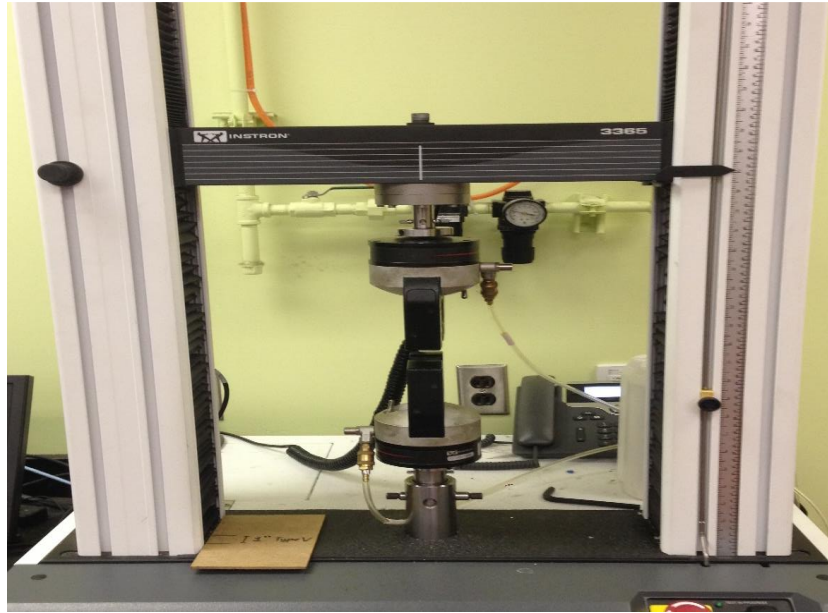


Figura 2.13 Máquina universal Instron.

### **2.5.8 Prueba de impacto**

La prueba de impacto fue efectuada en un equipo Ceast con martillo de 1 Joule (J) con resolución de 0.001 J (figura 2.14). Las medidas de las probetas fueron: 10 cm de largo, 2 cm de ancho y 5 mm de espesor, las cuales fueron hechas de acuerdo a la norma ASTM D 256. Los resultados mostrados son promedios de los ensayos hechos a los especímenes.





Figura 2.14 Máquina de prueba de impacto Izod.

### 2.5.9 Reología

Los análisis reológicos se llevaron a cabo en un equipo Anton Paar CTD 450 con cámara de flujo convectivo y dos tipos de gases (aire y nitrógeno). La temperatura a la que fueron hechos los análisis fue de 190 °C, con una deformación de 1 %. Se obtuvieron valores de viscosidad compleja, módulo de almacenamiento y de pérdida con frecuencia angular. La geometría del reómetro fue la de discos paralelos con un diámetro de 25 mm (figura 2.15).



Figura 2.15 Reómetro Anton Paar.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Fibra de Carbono

##### 3.1.1 IR

Se analizó la fibra de carbono oxida por tratamiento químico con el objetivo de comprobar la creación de grupos funcionales en la superficie de la fibra de carbono, lo cual ayudaría a mejorar la adhesión de esta con la matriz de PLA.

La figura 3.1 muestra la gráfica de fibra de carbono, en la cual se puede apreciar los picos a  $3400\text{ cm}^{-1}$  que se relacionan a la presencia de enlaces Hidrógeno – Oxígeno. Los picos alrededor de los  $1800\text{ cm}^{-1}$  son atribuibles a la absorción de los grupos carbonilo, mientras que los picos en los  $1250\text{ -}1300\text{ cm}^{-1}$  son característicos del enlace Carbono – Oxígeno presentes en alcoholes y éteres [4,6,8].

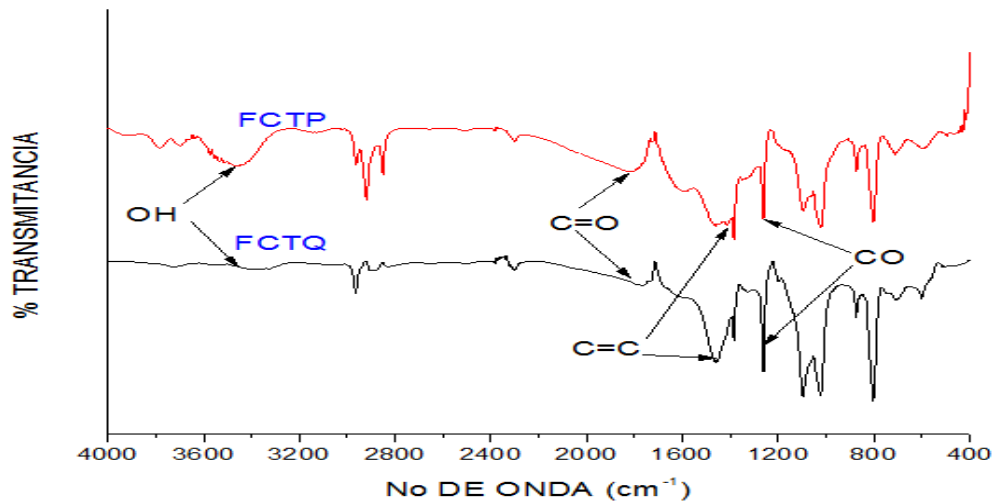


Figura 3.1 Espectro Infrarrojo de fibra de carbono tratada químicamente (FCTQ) y tratada con plasma (FCTP) en modo de % de Transmitancia.

### 3.1.2 XPS

El barrido de amplio espectro en el rango de energía de enlace de 0 a 1200 eV fue obtenido con la finalidad de identificar los elementos presentes en la superficie y, además, llevar a cabo un análisis cuantitativo. En la figura 3.2 se muestra el barrido hecho a la muestra de fibra de carbono oxidada por tratamiento con plasma de oxígeno [35,55].

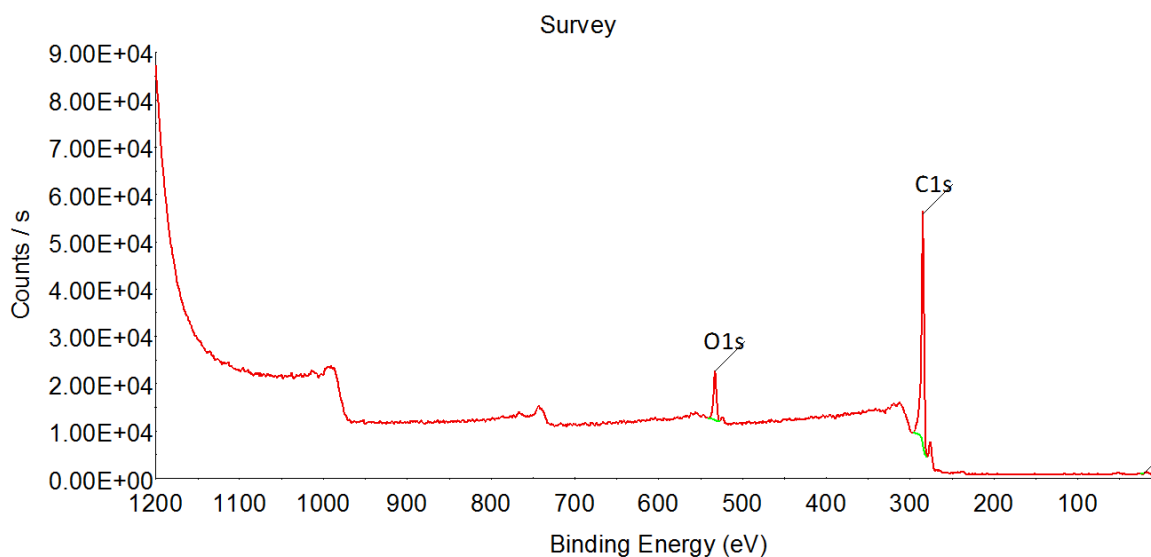


Figura 3.2 Espectrograma XPS de fibra de carbono oxidada por tratamiento de plasma de oxígeno.

En la figura 3.3 se muestra un escaneo cercano a la región de C1s con su deconvolución, en esta región se deja ver que la energía de enlace del pico relacionado al C1s para la fibra de carbono es de 284.6 eV el cual representa a la mayoría de los carbonos gráficos. Por otra parte, los picos precedidos por A, B, C, D, E y F son los picos correspondientes a los enlaces presentados en la Tabla 3.1 con su respectiva energía de enlace [55]. De este modo, se concluye que se tiene la presencia de estos grupos funcionales en la superficie de la fibra de carbono.

Como resultado del área total del pico C1s se encontraron las concentraciones en porcentaje de cada uno de los grupos funcionales mencionados en la tabla 2. Se aprecia que el pico C-C representa el grupo funcional con mayor presencia en la superficie de la fibra.

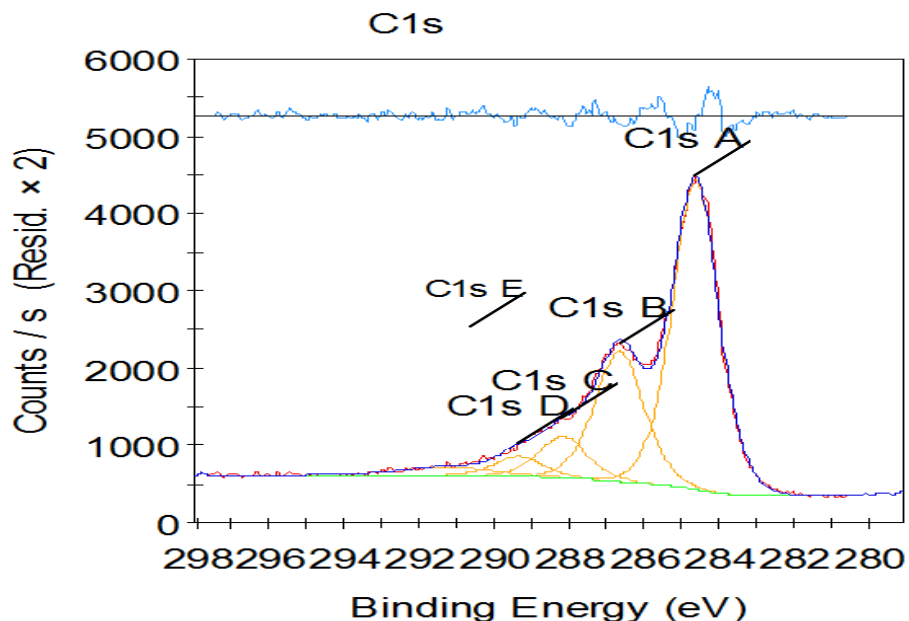


Figura 3.3 Escaneo cercano de la región C1s.

Tabla 3.1 Valores de energía de enlace para cada uno de los grupos funcionales presentes en la fibra de carbono oxidada por tratamiento con plasma.

Nombre	Energía de enlace (BE)	Identificación	%
C1s	284.6	C=C (enlaces $sp^2$ deslocalizados)	61.2
	285.6	C=C con defectos (enlaces $sp^2$ localizados)	10.0
	286.6	C-O, C-O-C radicales libres en la superficie	7.4
	287.8	$\pi \rightarrow \pi^*$ de C=C con defectos	4.1
	288.2	C=O	---
	289.3	O-C=O	3.5
	291.3	$\pi \rightarrow \pi^*$ de C=C	4.4

### 3.1.3 SEM

Las imágenes SEM muestran las diferencias entre la morfología de la fibra de carbono oxidada por tratamiento químico y la de la fibra sin tratar. En la fibra de carbono sin tratamiento se observa una superficie limpia, sin defectos. Después del tratamiento químico la superficie de la fibra presenta, estos defectos son los grupos funcionales ácidos que se han reportado en estudios previos [31,38]. Los defectos causados en la superficie de la fibra son debido al ataque corrosivo del ácido nítrico. El tiempo de tratamiento permitió el ataque del ácido a la superficie de la fibra [23, 29]. Los grupos funcionales en la superficie de mejorarán la adhesión entre las fibras y la matriz de PLA, gracias a una más profunda interacción mecánica entre ambas. Las figuras 3.4 y 3.5 muestran la fibra de carbono sin tratamiento y después del tratamiento.

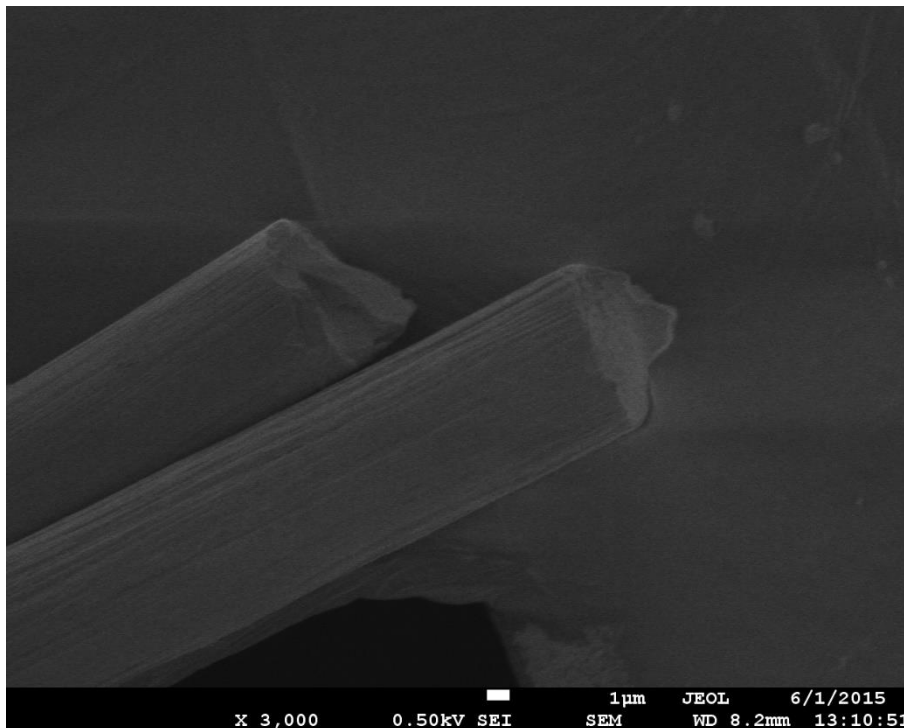


Figura 3.4 Fibra de carbono antes del tratamiento.

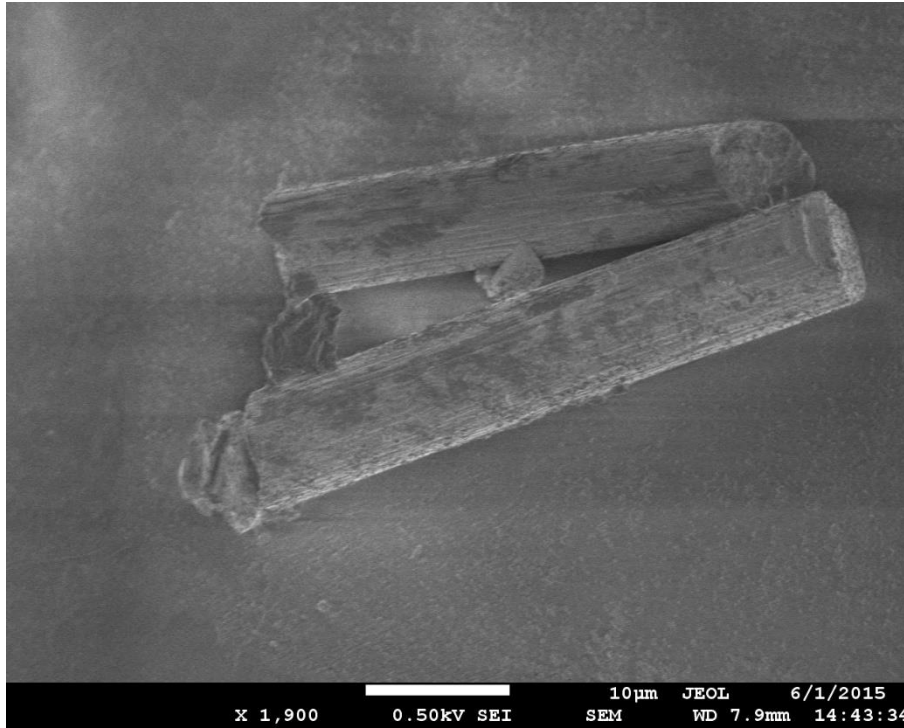


Figura 3.5 Fibra de carbono tratada químicamente.

## 3.2 Compositos

### 3.2.1 DSC

Los termogramas de los compositos de PLA puro y de PLA con fibra de carbono trata químicamente (Figura 3.6) y con fibra de carbono tratada con plasma (Figura 3.7) procesados en el mezclador Brabender . Para la capacidad calorífica total los compositos no mostraron un decremento importante de la  $T_c$  con respecto al PLA puro, lo cual habla de que la fibra de carbono no actúa como un agente nucleante para el PLA. LA razón por la que no

se presenta una variación es que no cambió la fracción amorfa del polímero en el proceso de enfriamiento y esto a consecuencia del efecto producido por la fibra de carbono.

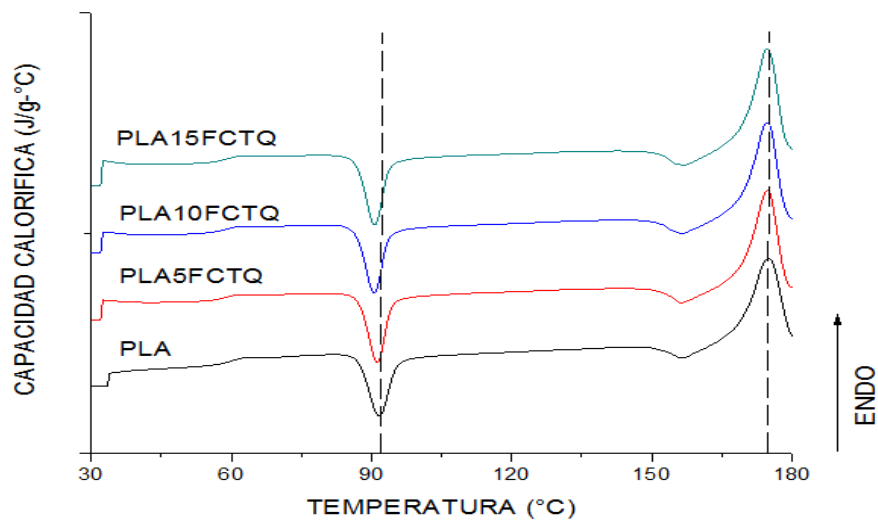


Figura 3.6 Termograma de capacidad calorífica del PLA y los composites con fibra de carbono tratada químicamente.

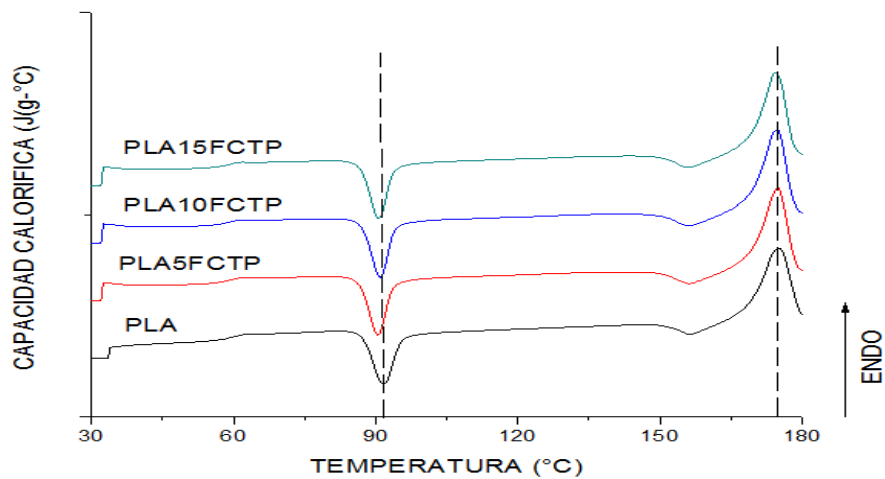


Figura 3.7 Termograma de capacidad calorífica del PLA y los composites con fibra de carbono tratada con plasma de oxígeno.

### 3.2.2 DMA

El análisis de DMA fue llevado a cabo con la finalidad de investigar el efecto que tiene la concentración de la fibra de carbono tratada superficialmente sobre las propiedades viscoelásticas de los compositos. La dependencia de las propiedades dinámicas mecánicas del PLA y de los compositos son mostrados en las figuras 3.8 y 3.9.

Se observa que el módulo de almacenamiento se incrementa conforme la concentración de la fibra de carbono aumenta, tanto en la fibra de carbono tratada químicamente como la tratada con plasma. Esto ocurre en regiones de baja temperatura (50 °C – 60 °C) lo cual es debido a una menor relajación de las cadenas del composito. Esta tendencia continúa en temperaturas mayores, el que los valores del módulo de almacenamiento sean mayores que el PLA puro indica la ausencia de efecto plastificante por parte de la fibra sobre la matriz de PLA. Este resultado se relaciona a que existe una buena adhesión entre el PLA y la fibra. El PLA y los compositos se ablandan alrededor de los 80 °C y posteriormente vuelven a incrementar su módulo de almacenamiento lo que es un típico efecto de la cristalización.

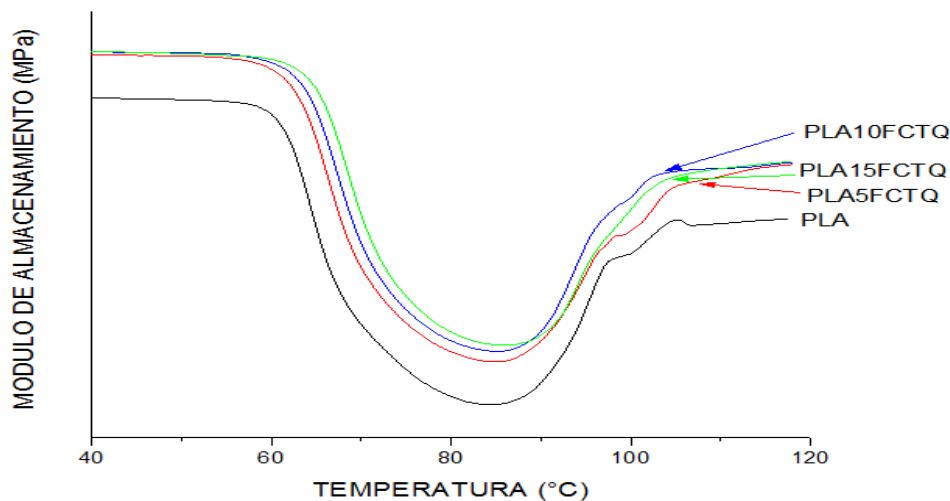


Figura 3.8 Resultado del módulo de almacenamiento de PLA puro y compositos de fibra de carbono tratada químicamente.



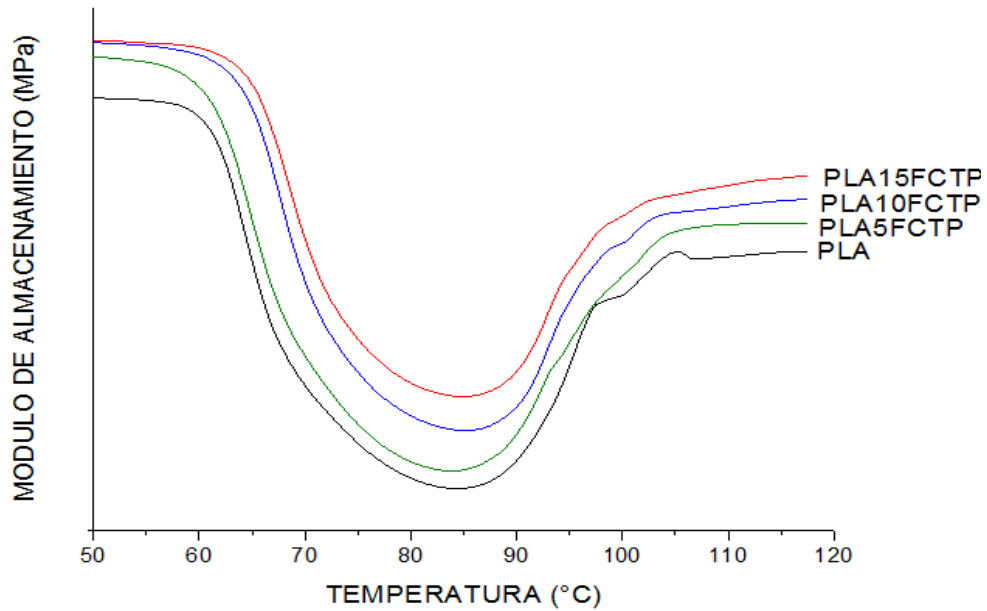


Figura 3.9 Resultado del módulo de almacenamiento de PLA puro y composites de fibra de carbono tratada con plasma.

Las figuras 3.10 y 3.11 muestran el comportamiento de  $\text{Tan } \delta$  con respecto a la temperatura del PLA puro y de los composites de fibra de carbono. La relajación de la fase  $\alpha$  de los composites con más altas concentraciones de carbono es mayor que la del PLA puro. La variación, por lo tanto, es ocasionada por la presencia de la fibra de carbono en la matriz. Esto último se asocia a la disminución de movilidad de las cadenas del PLA debido a la adición de las fibras de carbono. Por lo que se demuestra que la fibra de carbono no actúa como plastificante, lo que viene a estar de acuerdo al análisis DSC.

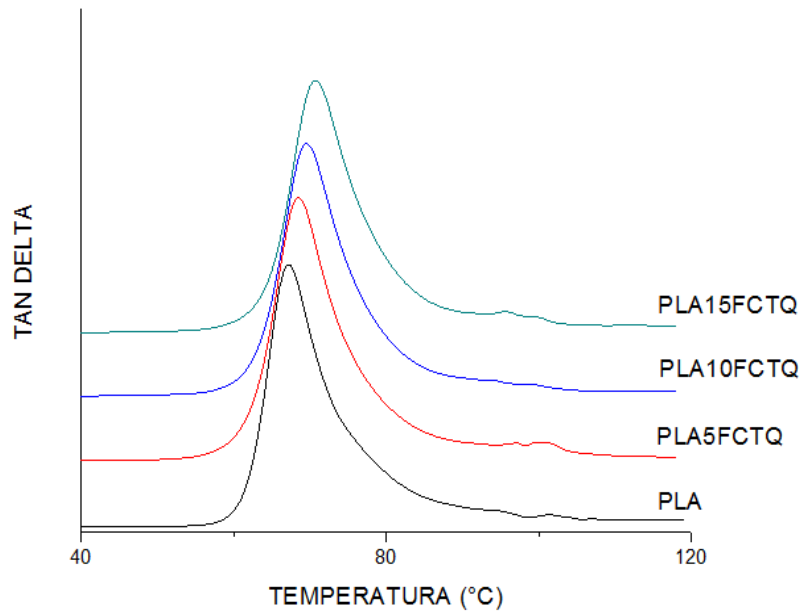


Figura 3.10 Tan  $\delta$  de PLA puro y de los composites con fibra de carbono tratada químicamente.

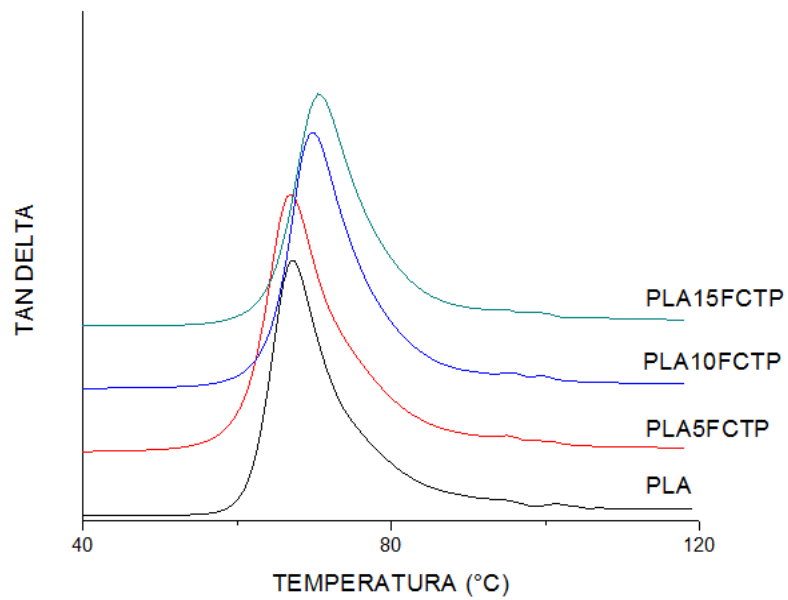


Figura 3.11 Tan  $\delta$  de PLA puro y los composites con fibra de carbono tratada con plasma.

### 3.2.3 TGA

La influencia de la adición de la fibra de carbono en la matriz de PLA sobre la estabilidad térmica fue evaluada por medio de TGA. Los resultados son mostrados en la figura 3.12 y 3.13. Para todos los materiales analizados, un proceso de descomposición de un solo paso fue observado. La temperatura a la que inicia la descomposición es alrededor de 341 °C, llegando a su descomposición final a una temperatura de alrededor 418 °C, esto para las dos clases de compositos. Los inicios en las descomposiciones del PLA y de los compositos son muy parecidos, sin presentar cambios bruscos o pronunciados en el caso de los compositos con respecto al PLA puro. Lo que indica que la adición de la fibra de carbono no presenta un efecto negativo en la estabilidad térmica del PLA. Esto se atribuye a la comprobada estabilidad térmica de la fibra de carbono. Por lo tanto, existe una buena adhesión entre el PLA y fibra de carbono, ya que estudios han demostrado que una pobre adhesión entre refuerzos y PLA reducen su temperatura de degradación.

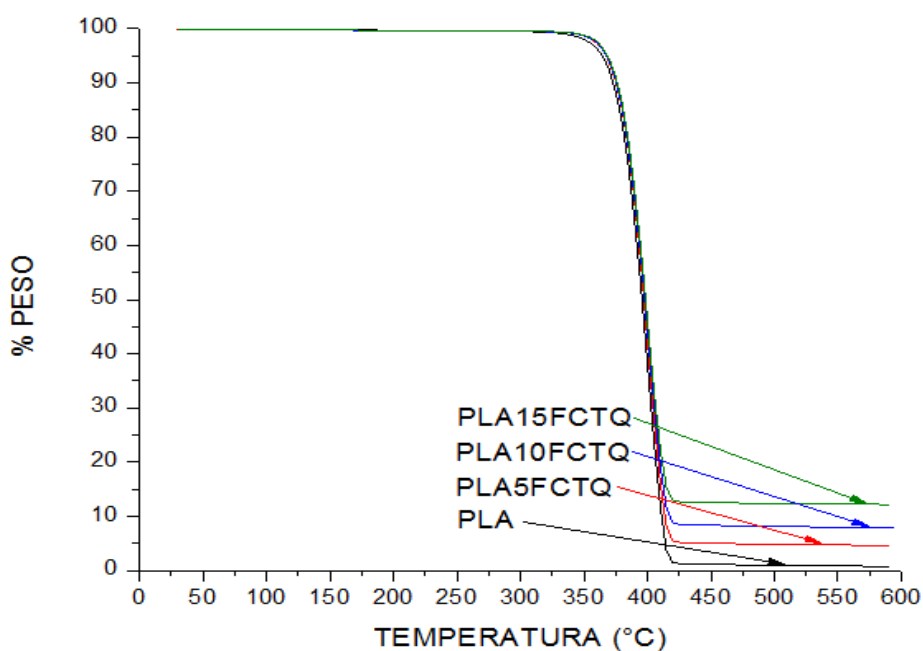


Figura 3.12 Degradación térmica del PLA y los compositos con fibra de carbono tratada con HNO<sub>3</sub>.

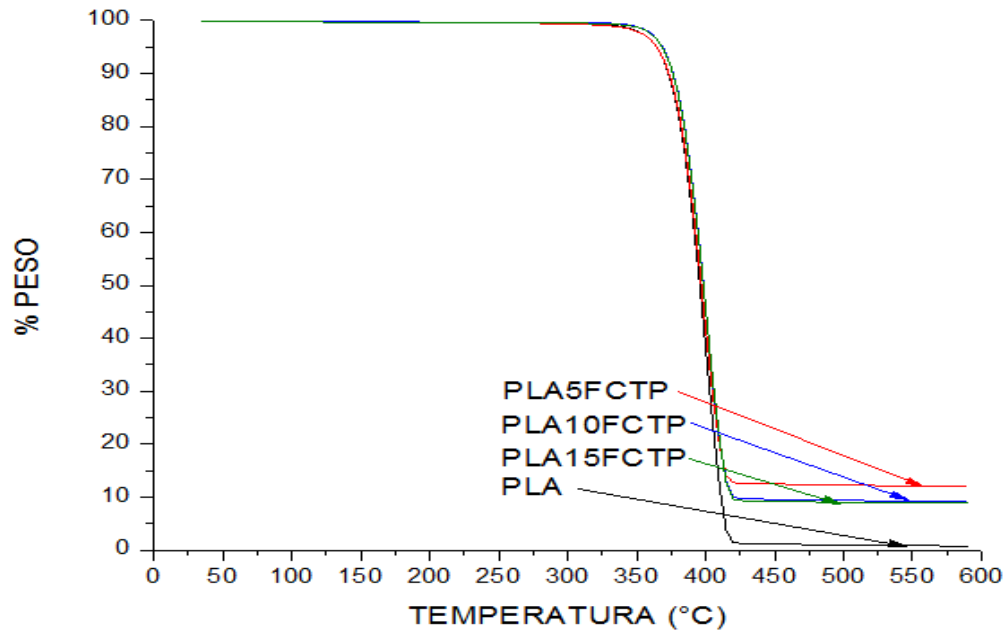


Figura 3.13 Degradación térmica del PLA y los composites con fibra de carbono tratada con plasma.

### 3.2.4 Pruebas de tensión

Las pruebas de tensión realizadas y descritas en las figuras 3.14 y 3.15 muestran una disminución en la capacidad de elongación de los composites con respecto al PLA puro. Este efecto viene acompañado a una disminución de los valores del módulo de Young conforme la concentración de fibra de carbono en el composite aumentaba. Esto, debido a la adición de la fibra de carbono, lo que impidió el movimiento de las cadenas poliméricas conforme se incrementaba la concentración de fibra, a su vez, el esfuerzo no fue transferido de la matriz polimérica hacia las fibras, a pesar de la adhesión existente entre ambas.

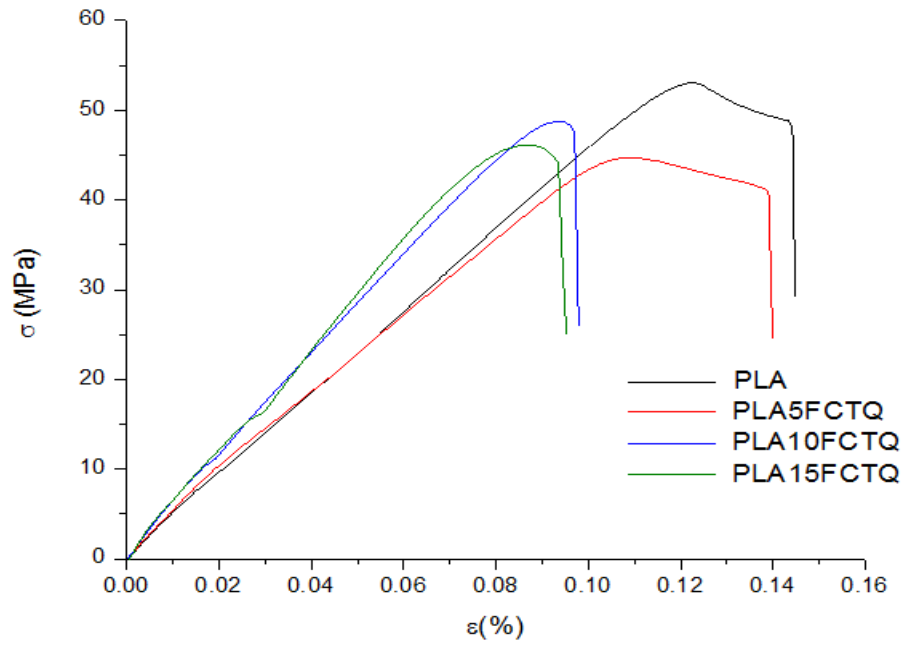


Figura 3.14 Diagrama esfuerzo-deformación del PLA y de los composites con fibra de carbono tratada químicamente.

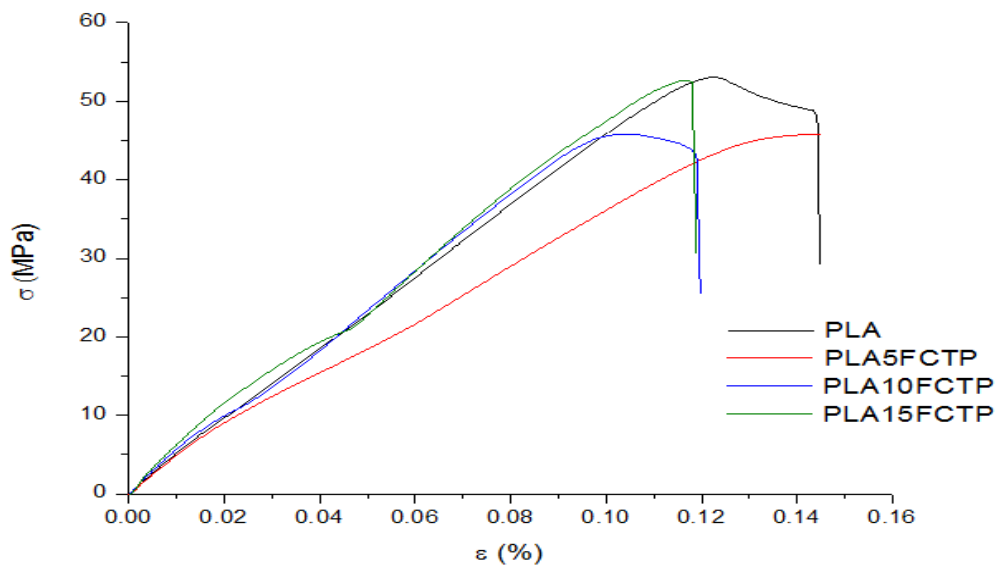


Figura 3.15 Diagrama esfuerzo-deformación del PLA y de los composites con fibra de carbono tratada con plasma.

Tabla 3.2 Resultado de las pruebas de tensión de los composites de PLA/fibra de carbono

	Módulo de Young (MPa)	Esfuerzo a ceder (MPa)	Deformación a ceder (%)	Esfuerzo en la ruptura (MPa)	Deformación en la ruptura (%)
<b>PLA</b>	467.77 ± 61.26	50.18 ± 2.46	11.89 ± 0.81	46.3 ± 5.82	14.23 ± 3.27
<b>PLA5FCTQ</b>	521.53 ± 48.83	45.89 ± 1.26	11.05 ± 0.79	49.47 ± 5.05	12.33 ± 1.18
<b>PLA10FCTQ</b>	605.92 ± 50.83	49.17 ± 0.57	9.14 ± 0.43	50.68 ± 3.31	10.06 ± 0.65
<b>PLA15FCTQ</b>	633.01 ± 68.52	46.13 ± 1.12	8.66 ± 0.87	46.53 ± 7.85	9.28 ± 0.82
<b>PLA5FCTP</b>	473.57 ± 15.06	49.44 ± 4.38	13.9 ± 0.49	48.17 ± 5.91	15.36 ± 3.4
<b>PLA10FCTP</b>	642.49 ± 62.55	51.67 ± 3.11	12.7 ± 0.65	50.21 ± 1.9	8.77 ± 0.57
<b>PLA15FCTP</b>	563.08 ± 69.74	53 ± 5.73	11.48 ± 0.71	50.65 ± 4.75	10.68 ± 1.13

### 3.2.5 Pruebas de impacto

Los resultados de las pruebas de impacto del PLA puro y los composites fabricados son mostrados en la figura 3.16 y 3.17. Como la resistencia al impacto presentada en los materiales con contenido de fibra fue mayor que la del PLA puro, esto está acorde a estudios que han demostrado que la dureza de los materiales reforzados con fibra es dependiente del tipo de fibra y su concentración, la matriz polimérica y la adhesión entre la matriz y la fibra. Para el material con la máxima concentración de fibra de carbono la resistencia al impacto fue más del 100 % comparada con la del PLA puro. Al parecer la fibra de carbono permite absorber el impacto por lo que se requiere mayor energía para fracturar al composite. La adhesión entre la fibra y la matriz proporciona una resistencia efectiva a la propagación de la fractura durante el impacto.

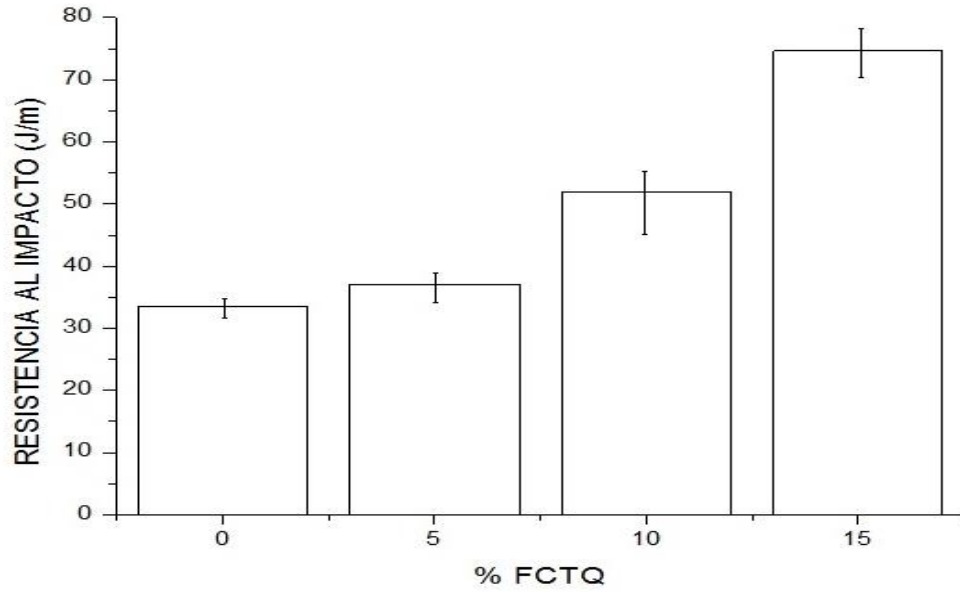


Figura 3.16 Resultado de las pruebas de impacto del PLA puro y los composites de fibra de carbono tratada químicamente.

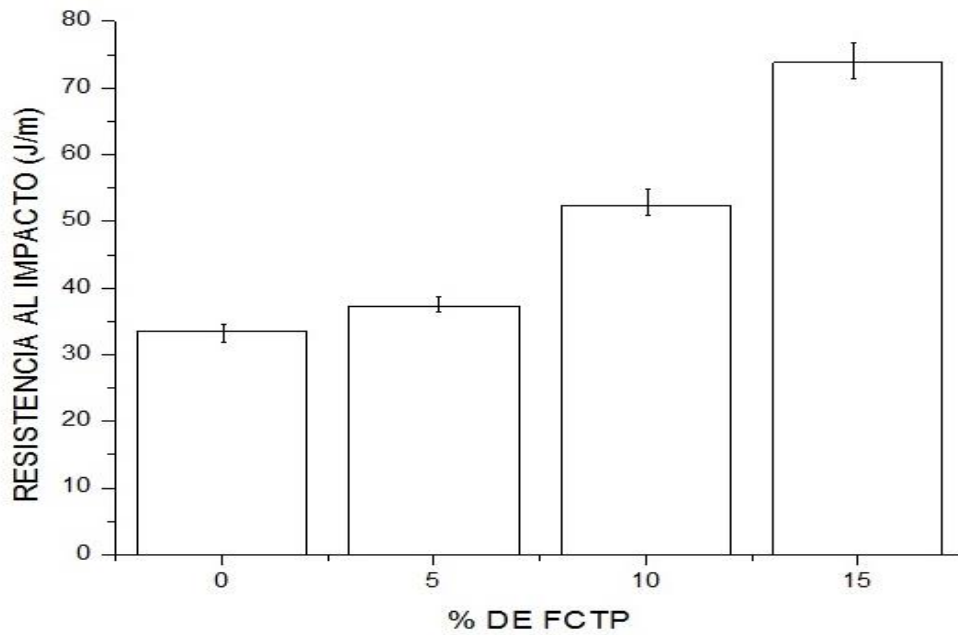


Figura 3.17 Resultado de las pruebas de impacto del PLA puro y los composites de fibra de carbono tratada con plasma.

### 3.2.6 Reología

Los análisis reológicos fueron llevados a cabo a una temperatura de 190 °C y una deformación del 1 %. Las figuras 3.18 a 3.24 muestran los barridos de frecuencia de del PLA y los compositos con fibra de carbono en sus dos formas de tratamiento. Cada uno de ellos muestra una comparativa con los valores medidos en el equipo y lo datos arrojados al emplear el modelo de Carreau-Yasuda. Los valores son muy parecidos lo que quiere decir que el modelo aplica para predecir el comportamiento viscoso este tipo de material.

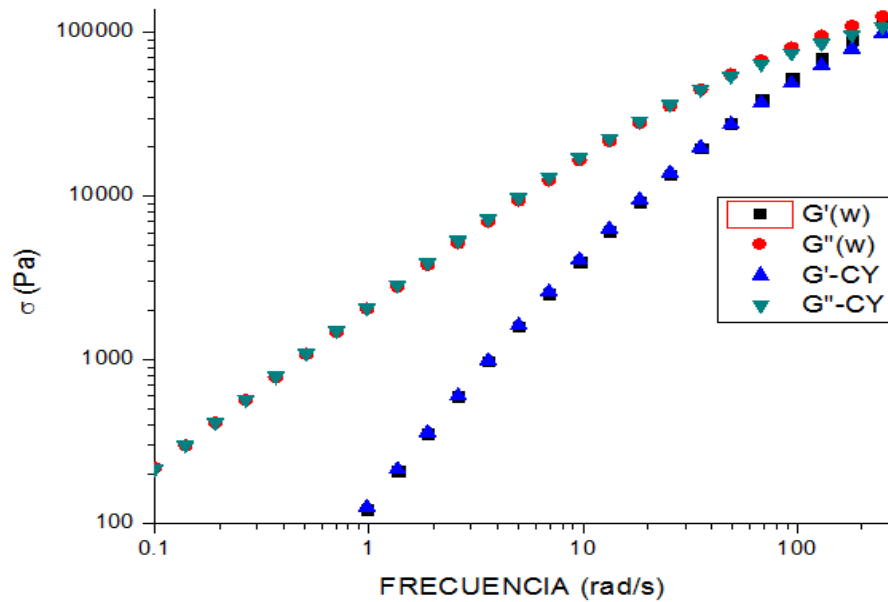


Figura 3.18 Barrido de frecuencia del PLA puro.



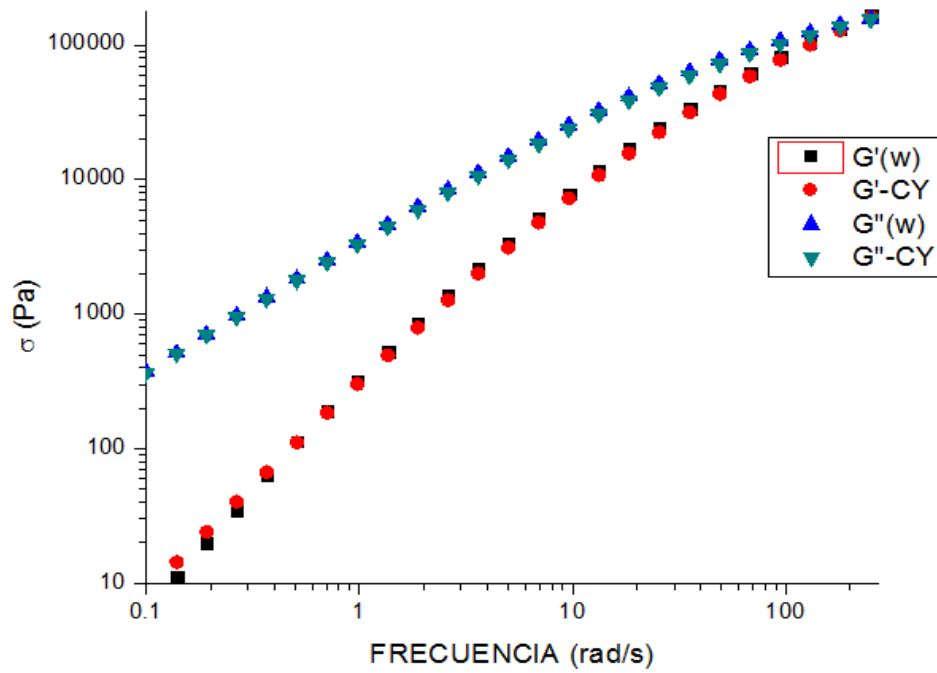


Figura 3.19 Barrido de frecuencia del compuesto PLA5FCTQ.

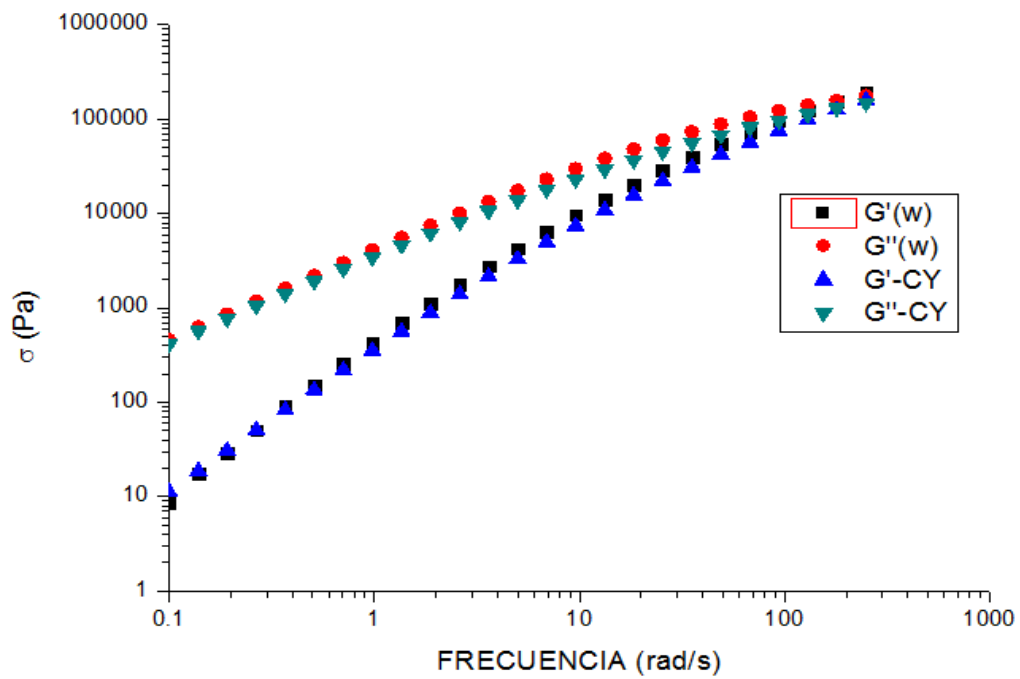


Figura 3.20 Barrido de frecuencia del compuesto PLA10FCTQ.

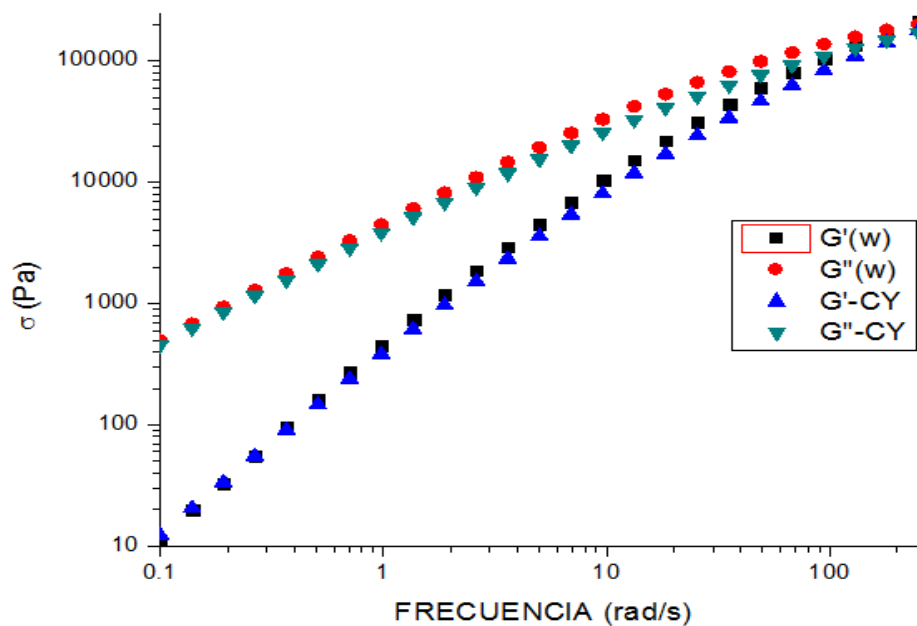


Figura 3.21 Barrido de frecuencia del compuesto PLA15FCTQ.

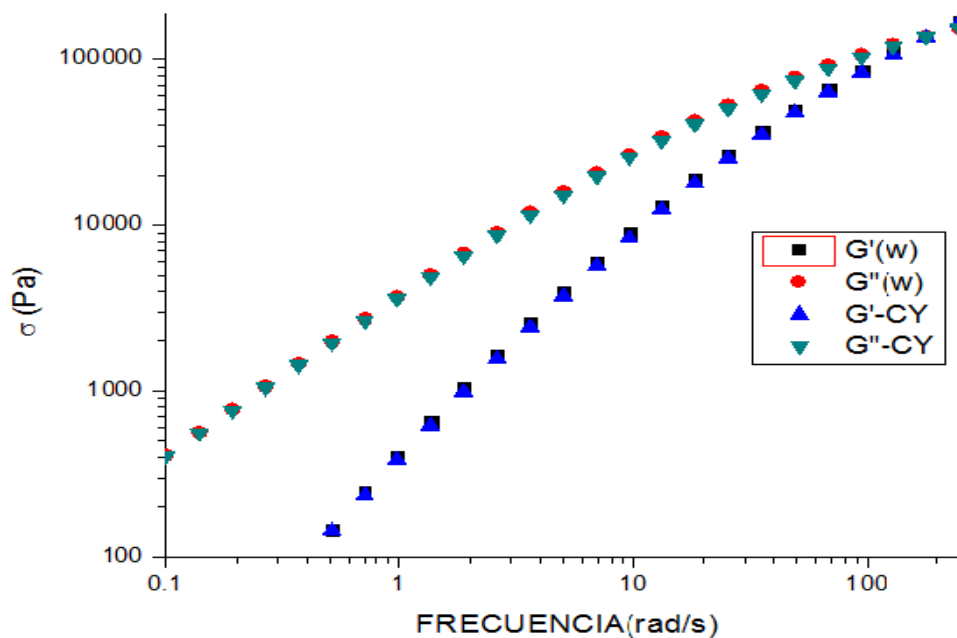


Figura 3.22 Barrido de frecuencia del compuesto PLA5FCTP.

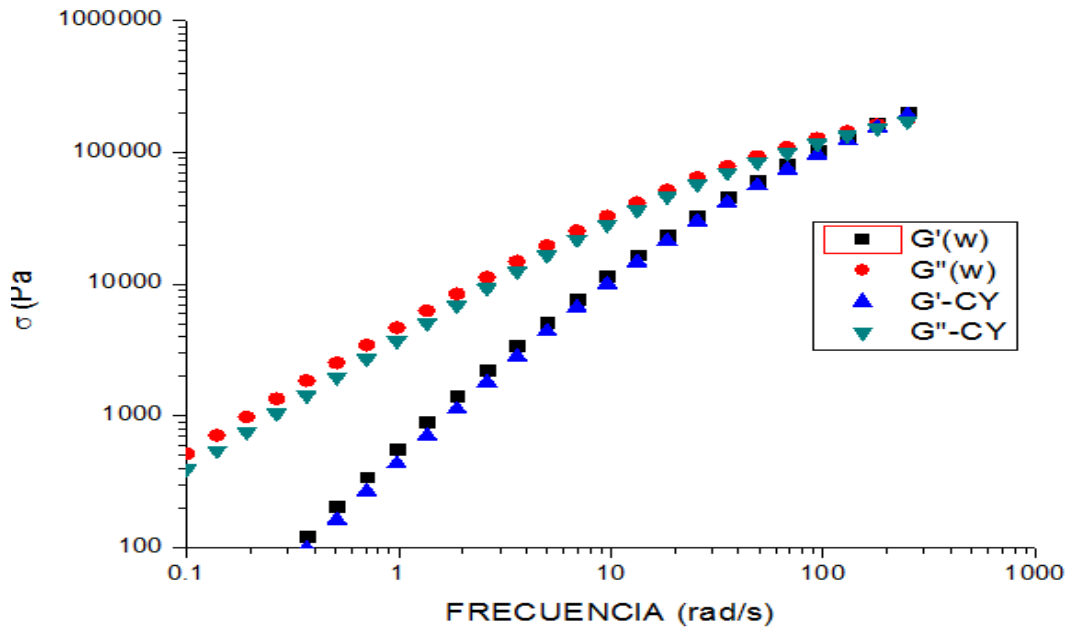


Figura 3.23 Barrido de frecuencia del compuesto PLA10FCTP.

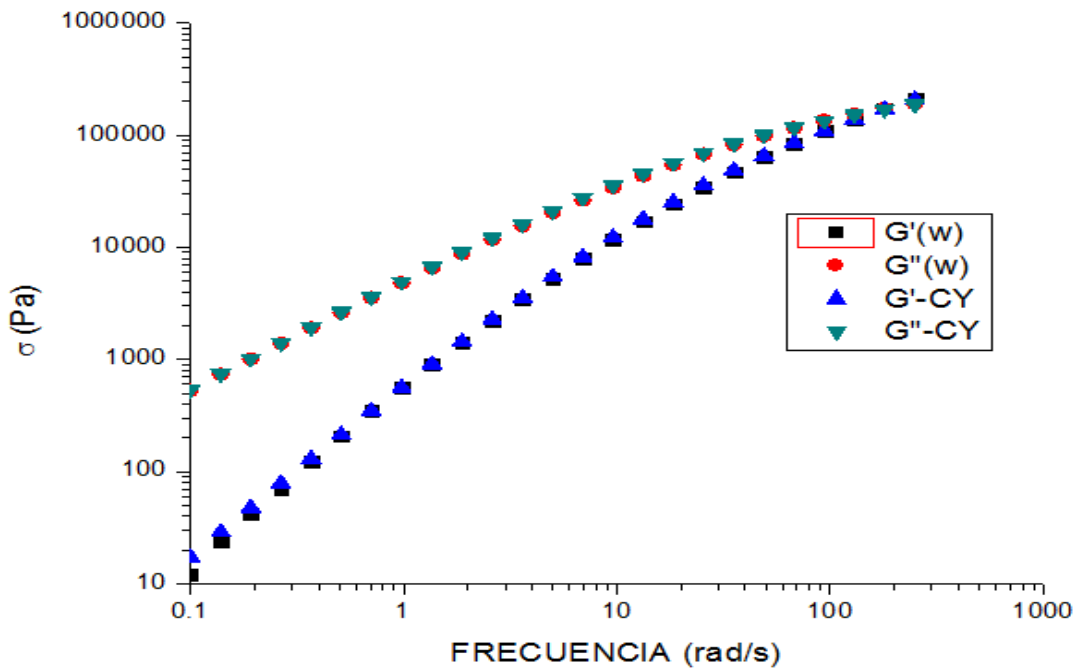


Figura 3.24 Barrido de frecuencia del compuesto PLA 15FCTP.

Tabla 3.3 Viscosidad compleja e índice de flujo del PLA puro y los compositos.

	PLA	PLA5FCTQ	PLA10FCTQ	PLA15FCTQ	PLA5FCTP	PLA10FCTP	PLA15FCTP
<b>E<sub>o</sub></b>	2163.39	3812.36	4689.86	5082.02	4208.59	3959.32	5451.28
<b>n</b>	0.407784	0.313679	0.286757	0.295976	0.279795	0.442214	0.326608

La tabla 3.2 muestra los valores de viscosidad de cada uno de los materiales analizados, la viscosidad fue en aumento conforme la concentración de la fibra de carbono aumentaba, esto indica que el mezclado hecho por la Brabender así como el tiempo de mezclado no provocó una degradación muy marcada en la matriz polimérica.

La figura 3.25 es una gráfica de la capacidad de fluir del material con respecto al tiempo a diferentes esfuerzos para determinar hasta qué valores de esfuerzos aún nos encontramos en la región viscoelástica [49,51]. Los valores de J son valores del composito con mayor concentración de fibra de carbono tratada con plasma. Se observa que los valores se traslapan mostrando que a esos esfuerzos aún nos encontramos en la región lineal viscoelástica [51].

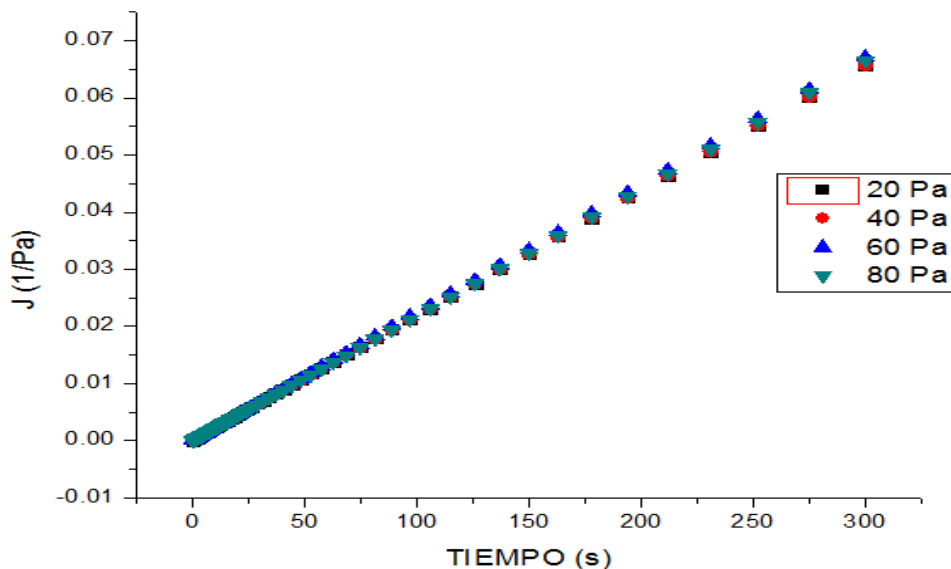


Figura 3.25 Gráfica de J vs tiempo a diferentes esfuerzos para el composito PLA15FCTP.

## 4. Conclusiones

El tratamiento superficial aplicado a la fibra de carbono creó grupos funcionales ácidos que permitieron una mejor adhesión entre esta y la fibra de carbono. Los grupos funcionales no se encontraban en la fibra de carbono sin tratar. Los grupos funcionales pudieron ser constatados por medio de las técnicas de espectroscopía FTIR y las microscopías SEM y XPS, ya que presentaron las bandas características de los grupos O-H, C=O, así como a los defectos generados, que pudieron ser visualizados por medio de las imágenes del SEM.

La mezcla llevada a cabo en el mezclador interno tipo Brabender resultó ser efectiva, logrando una buena dispersión de la fibra en la matriz polimérica, lo que se apreció en los resultados de las pruebas de impacto y en el análisis de TGA. Los valores de resistencia al impacto aumentaron conforme era mayor la concentración de la fibra de carbono. Por su parte los compositos no presentaron degradación térmica apreciable con respecto a la del PLA puro, dejando claro que la interacción entre la fibra y matriz polimérica fue buena.

La fibra de carbono no influyó como agente nucleante, al no promover la cristalización en el PLA. Los termogramas DSC mostraron un cambio muy ligero de la  $T_c$  del PLA puro y la  $T_c$  de los compositos hechos.

Los análisis de DMA mostraron que los valores del módulo de almacenamiento de los materiales con fibra de carbono fueron mayores que los del PLA puro, esto debido a que la fibra de carbono no actúa como plastificante de la matriz polimérica, de nueva cuenta la adhesión de la matriz con la fibra es causante de ese efecto.  $\tan \delta$  de los compositos también fue mayor que la del PLA puro, acorde a los resultados del módulo de almacenamiento, por lo que la fibra no ayuda a relajar las cadenas de la matriz polimérica.

Los resultados reológicos mostraron que el los compositos se adecúan correctamente al modelo de Carreau-Yasuda, siendo este modelo un modelo aplicado a los materiales viscosos. El análisis reológico de la  $J$  a esfuerzos de hasta 80 Pa, demostraron que aún con ese esfuerzo el material se mantiene en la región viscoelástica lineal. También se pudo ver que la concentración de la fibra de carbono aumentó los valores de la viscosidad para los compositos.

Los resultados de las pruebas de elongación de los compositos arrojaron valores menores que los del PLA puro, posiblemente la matriz no transfirió el esfuerzo hacia la fibra contenida en ella, contrario a lo ocurrido en la prueba de resistencia al impacto. Como se demostró en los análisis de DMA y DSC la fibra de carbono no actúa como plastificante en la matriz polimérica por lo cual el relajamiento de las cadenas de la misma no tuvo lugar, impidiendo que el composito lograra mejores resultados en esta prueba que el PLA, al tener el PLA un poco más de movimiento en sus cadenas.

La concentración de fibra de carbono aunada con la adición de materiales de tamaño nanométrico pueden beneficiar en el caso de las pruebas de elongación.

## Bibliografía

- [1] Garlotta D., *A literature review of Poly(Lactic Acid)*, Journal of Polymers and the Environment, Vol. 9, p.p. 63-84, 2001.
- [2] Jia W., Hugh Gong R., Hogg P., *Poly (lactic acid) fibre reinforced biodegradable composites*, Composites: Part B, Vol. 62, p.p. 104-112. 2014.
- [3] Gupta B., Revagade N., Hilborn J., *Poly(lactic acid) fiber: An overview*, Progress in Polymer Science, Vol. 32, p.p. 455-482. 2007.
- [4] Fukushima K., Abbate C., Tabuani D., Gennari M., Camino G., *Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 94, p.p. 1646-1655. 2009.
- [5] Soto-Valdez H., Auras R., Samsudin H., *Poly(lactic acid) film incorporated with marigold flower extract (Tagetes erecta) intended for fatty food application*, Food Control, Vol. 46, p.p. 55-66, 2014.
- [6] Finkestadt V., Liu C., Evangelista R., Liu L., Cermak S., Hojilla-Evangelista M., Willet J., *Poly(lactic acid) Green composites using oilseed coproducts as fillers*, Industrial Crops and Products, Vol. 26, p.p. 36-43, 2007.
- [7] Webster T., Basu B., Stout D., *Poly(lactic-co-glycolic acid): Carbon nanofiber composites for myocardial tissue engineering applications*, Acta Biomaterialia, Vol. 7, p.p. 3101-3112, 2011.
- [8] Dong Y., Ghataura A., Takagi H., Haroosh H., Nakagaito A., Lau K., *Poly(lactic acid) (PLA) biocomposites reinforced with coir fibres: Evaluation of mechanical performance and multifunctional properties*, Composites: Part A, Vol. 63, p.p. 76-84, 2014.
- [9] Yu T., Li Y., Ren J., *Preparation and properties of short natural fiber reinforced poly(lactic acid) composites*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 19, p.p. 651-655, 2009.
- [10] Carrasco F., Pages P., Gamez-Perez J., Santana O., Mashpoch M., *Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties*, Polymer Degradation and Stability. Vol. 95, p.p. 116-125, 2010.
- [11] Lim T., Auras R., Rubino M., *Processing technologies for poly(lactic acid)*, Progress in Polymer Science, Vol. 33, p.p. 820-852, 2008.
- [12] Sodergard A., Stolt M., *Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition*, Progress in Polymer Science, Vol. 27, p.p. 1123-1163, 2002.

- [13] Xu L., Li Z., Xu J., Huang H., Ren P., Zhong G., Hsiao B., *Improved barrier properties of poly(lactic acid) with randomly dispersed graphene oxide nanosheets*, Journal of Membrane Science, Vol. 464, p.p. 110-118, 2014.
- [14] Burgos N., Martino V., Jimenez A., *Characterization and ageing study of poly(lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 98, p.p. 651-658, 2013.
- [15] Hodzic A., Shanks R., Ridderhof D., *Composites of poly(lactic acid) with flax fibers modified by interstitial polymerization*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 99, p.p. 2305-2313, 2005.
- [16] Hodzic, A., Wong S., Shankd R., *Effect of additives on the interfacial strength of poly(L-lactic acid) and poly(3-hydroxi butyric acid)-flax fibre composites*, Composites Science and Technology, Vol. 67, p.p. 2478-2484, 2007.
- [17] Li Y., Yu T., Jiang N., *Study of short ramie fiber/poly(lactic acid) composites compatibilized by maleic anhydride*, Composites: Part A, Vol. 64, p.p. 139-146, 2014.
- [18] Awal A., Rana M., Sain M., *Thermorheological and mechanical properties of cellulose reinforced PLA-biocomposites*, Mechanics of Materials, Vol. 80, p.p. 87-95, 2015.
- [19] Di Lorenzo M., *Crystallization behavior of poly(L-lactic acid)*, European Polymer Journal, Vol. 41, p.p. 569-575, 2005.
- [20] Ku H., Wang H., Pattarachaiyakop N., Trada M., *A review on the tensile properties of natural reinforced polymer composites*, Composites: Part B, Vol. 42, p.p. 856-873, 2011.
- [21] Nishida H., Fan Y., Shirai Y., Tokiwa Y., Endo T., *Thermal degradation of poly(lactic acid) stereocomplex*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 86, p.p. 197-208, 2004.
- [22] Yang Y., Boom R., Irion b., van Heerden D., Kuiper P., de Witt H., *Recycling of composite materials*, Chemical Engineering and Processing, Vol. 51, p.p. 53-68, 2012.
- [23] Pittman C., Wu Z., *Nitric acid oxidation of carbon fibers and the effects of subsequent treatment in refluxing aqueous NaOH*, Carbon, Vol. 33, p.p. 597-605, 1995.
- [24] Bismarck A., Tran M., Ho K., Kalinka G., Shaffer M., *Carbon fibre reinforced poly(vinylidene fluoride): Impact of matrix modification on fibre/polymer adhesion*, Composites Science and Technology, Vol. 68, p.p. 1766-1776, 2008.
- [25] Tiwari S., Bijwe J., *Surface treatment of carbon fibers-A review*, Procedia Technology, Vol. 14, p.p. 505-512, 2014.
- [26] Jacob A., *Carbon fibre and cars-2013 in review*, Reinforced Plastics, January-February, p.p. 18-19, 2014.
- [25] Mader E., Mohit S, Gao S., Sharma H., Wei L., Bijwe J., *Carbon fiber surfaces and composite interphases*, Composites Science and Technology, Vol. 102, p.p. 35-50, 2014.



- [27] Okajima K., Keito O., Sudoh M., *Capacitance behavior of activated carbon fibers with oxygen-plasma treatment*, *Electrochimica Acta*, Vol. 50, p.p. 2227-2231, 2004.
- [28] Pamula E., Rouxhet P., *Bulk and surface chemical functionalities of type III PAN-based carbon fibers*, *Carbon*, Vol. 41, p.p. 1905-1915, 2003.
- [29] Pittman C., He G., Wu b., Gardner S., *Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with tetraethylenepentamine*, *Carbon*, Vol. 35, p.p. 317-331, 1995.
- [30] Zhang Q., Zhou S., Wu C., Huang J., *Effect of carbon fiber reinforced on the mechanical and tribological properties of polyamide6/polyphenylene sulfide composites*, *Materials and Design*, Vol. 44, p.p. 493-499, 2013.
- [31] Severini F., Formaro L., Pegoraro M., Posca L., *Chemical modification of carbon fiber surfaces*, *Carbon*, Vol. 40, p.p. 735-741. 2002.
- [32] Fatemi A., Mortazavian S., *Fatigue behavior and modeling of short fiber reinforced polymer composites: A literature review*, *International Journal of Fatigue*, Vol. 70. p.p. 297-321, 20015.
- [33] Thakur S., Mariamma S., Sharad C., *Exfoliation-assisted dispersion of short carbon fibers in silicon carbide powder*, *Powder Technology*, Vol. 267, p.p. 273-278, 2014.
- [34] Holmes M., *Global carbon fibre market remains on upward trend*, *Reinforced Plastics*, November-December, p.p. 48-45, 2014.
- [35] Huson M., Church J., Kafi A., Woodhead A., Khoo J., Niran M., Bradby J., Fox B., *Heterogeneity of carbon fibre*, *Carbon*, Vol. 68, p.p. 240-249, 2014.
- [36] Vautard F., Dentzer J., Nardin M., Schultz J., Deffort B., *Influence of surface defects on the tensile strength of carbon fibers*, *Applied Surface Science*, Vol. 322, p.p. 185-193, 2014.
- [37] Oda H., Yamashita A., Minoura S., Okamoto M., Morimoto T., *Modification of the oxygen-containing functional group on activated carbon fiber in electrodes of an electric double-layer capacitor*, *Journal of Powe Sources*, Vol 158, p.p. 1510-1516, 2006.
- [38] Puch F., Hopmann C., *Morphology and tensile properties of unreinforced and short carbon fibre reinforced Nylon 6/multiwalled carbon nanotube-composites*, *Polymer*, Vol. 55, p.p. 3015-3025, 2014.
- [39] De Souza R., Convert A., Dominguez J., Salgado J., Balciuna E., Castillo F., *Lactic acid properties, applications and production: A review*, *Trends and Food Science and Technology*, Vol. 30, p.p. 70-83, 2013.
- [40] Graupner N., Herrmann S., Musssig J., *Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites: An overview about mechanical characteristics and application areas*, *Composites: Part A*, Vol. 40, p.p. 810-821, 2009.

- [41] Li B., *Characterization of pore structure and surface chemistry of activated carbons-A review*, Fourier Transform-Materials Analysis, Dr.Salih Salih Ed, InTech, 2012.
- [42] Mallick P., *Fiber-reinforced composites. Materials, Manufacturing and Design*, Taylor and Francis Group, 3<sup>rd</sup> Ed., 2007.
- [43] Gorgulho H., Mesquita J., Gonçalves F., Pereira M., Figueiredo J., *Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption*, Carbon, Vol. 46, p.p. 1544-1555, 2008.
- [44] Fukushima K., Tabuani D., Camino G., *Nanocomposites of PLA and PLC based on montmorillonite and sepiolite*, Materials Science and Engineering C, Vol. 29, p.p. 1433-1441, 2009.
- [45] Sacher E., Zhang G., Sun S., Yang D., Dodelet J., *The surface analytical characterization of carbon fibers functionalized by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> treatment*, Carbon, Vol 46, p.p. 196-20, 2008.
- [46] Vermant J., Ceccia S., Dolgovskij M., Maffettone P., Macosko C., *Quantifying dispersion of layered nanocomposites via melt rheology*, Journal of Rheology, Vol. 51, p.p. 429-450, 2007.
- [47] Sabzi M., Jiang L., Nikfarjam N., *Graphene nanoplatelets as rheology modifiers for polylactic acid: Graphene aspect-ratio-dependant nonlinear rheological behavior*, Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 54, p.p. 8175-8182, 2015.
- [48] Dealy J., Wood-Adams P., He C., *Broad frequency range characterization of molten polymers*, Journal of Rheology, Vol. 48, p.p. 711-724, 2004.
- [49] Bousmina M., Ait-Kadi A., Faisant J., *Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data*, Journal of Rheology, Vol. 43, p.p. 415-432, 1999.
- [50] Wood-Adam P., Shaayegan V., Demarquette N., *Linear viscoelasticity of immiscible blends: The application of creep*, Journal of Rheology, Vol. 56, p.p. 1039-1056, 2012.
- [51] Franck A., *Creep recovery measurements of polymers*, TA Instruments of Germany, AAN022, p.p 1-7, 2005.
- [52] Krishnamoorti R., Yurekli K., *Rheology of polymer layered silicate nanocomposites*, Current Opinion in Colloid and Interface Science, Vol. 6, p.p. 464-470, 2001.
- [53] Fu L., Chen Y., Yuan D., Xu C., *Physical blend of PLA/NR with co-continuous phase structure: Preparation, rheology property, mechanical properties and morphology*, Polymer Testing, Vol. 37, p.p. 94-101, 2014.
- [54] Quantin J., Le Marec P., Ferry L., Benezet J., Guilbert S., Bergeret A., *Modelling of PLA melt rheology and batch mixing energy*, European Polymer Journal, Vol. 60, p.p. 273-285, 2014.

- [55] Lee W., Lee J., Reucroft P., *XPS study of carbon fiber surfaces treated by thermal oxidation in a gas mixture of  $O_2/(O_2 + N_2)$* , Applied Surface Science, Vol. 171, p.p. 136-142, 2001.
- [56] Andersons J., Joffe R., Modkins J., *Model of the mechanical response of short flax fiber reinforced polymer matrix composites*, Procedia Engineering, Vol. 10, p.p. 2016-2021, 2011.
- [57] Andersons J., Modkins J., *Modeling elastic properties of short flax fiber-reinforced composites by orientation averaging*, Computational Materials Science, Vol. 50, p.p. 595-599, 2010.
- [58] Shimamura Y., Shibata Y., Tohgo K., Araki H., *Fracture toughness of carbon nanofiber reinforced polylactic acid at room and elevated temperature*, ICCES, Vol. 6, p.p. 189-194, 2008.
- [59] Asai S., Buys Y., Aoyama T., Akasaka S., Sumita M., *Utilization of polymer degradation to modify electrical properties of poly(L-lactide)/poly(methyl methacrylate)/carbon filler composites*, Composites Science and Technology, Vol. 70, p.p. 200-205, 2010.
- [60] Okman K., Skrifvars M., Selin J., *Natural fibers as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites*, Composites Science and Technology, Vol. 63, p.p. 1317-1324, 2003.