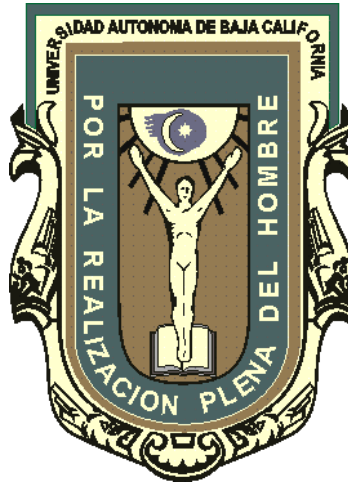


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
INSTITUTO DE INGENIERÍA
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA



**“Desarrollo y Caracterización de un Compósito Base Poliimida y Nanofibras de
Carbono”**

**Tesis Para Obtener el Grado de
Doctor en Ingeniería**

Presenta:

Rogelio Ignacio Ballesteros Llanes

Director Dr. Benjamin Valdez Salas

Mexicali, B.C

Febrero de 2013

AGRADECIMIENTOS

Primeramente agradezco a Dios; por darme vida, salud y voluntad para seguir adelante.

A mi esposa; Perla Alejandra Gonzalez Chávez, por ser mi apoyo físico, moral y espiritual, gracias por acompañarme en las buenas y las malas y no dejarme rendirme.

A mis hijos; Rogelio y Sebastián; ellos son mi motivación para seguir superándome en la vida.

A mi asesor, director de tesis y amigo; Dr. Benjamin Valdez Salas, por darme ese empujón que necesitaba para continuar con el posgrado, gracias por su guía y consejos a lo largo de este proyecto.

A mis padres; María Imelda Llanes e Ignacio Ballesteros Castillo, por enseñarme el valor de la educación y la perseverancia.

A todos los maestros del instituto de ingeniería de la UABC; por compartir su conocimiento y pasión por la ciencia.

Y por último a nuestro bebé en camino, gracias por llegar en el momento justo y brindarnos tanta felicidad... a quien dedico mi trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABLAS	VIII
CAPÍTULOS	
CAPÍTULO 1 Introducción	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Objetivos de la Investigación	2
1.3 Metodología	3
CAPÍTULO 2 Fundamentos Teóricos	5
2.1 Poliimidas	5
2.1.1 Ruta de Síntesis de Dos Pasos	6
2.1.1.1 Ácido Poliámico	7
2.1.1.2 Imidización	8
a) Imidización Térmica	9
b) Imidización Química	9
2.1.2 Ruta de Síntesis de Un Paso	11
2.1.3 Ruta Diester-Diácido	12

2.2 Carbono	13
2.2.1 Grafito	14
2.2.2 Fullerenos	14
2.2.3 Nanofibras	15
2.2.4 Funcionalización del Carbono	16
2.3 Microondas	18
2.4 Propiedades Eléctricas-Conductividad-Superficial	20
CAPÍTULO 3 Caracterización del Polímero	24
3.1 Introducción	24
3.2 Experimentación	24
3.2.1 Materiales	24
3.2.2 Métodos	29
3.3 Resultados	30
3.3.1 Curva de Viscosidad en Función de Temperatura de la Resina	30
3.3.2 Análisis Termogravimétrico del polímero	32
3.3.3 Análisis por Espectroscopía Infrarrojo con Transformada de Fourier	33
3.3.4 Análisis Térmico de Calorimetría por Barrido Diferencial (DSC)	38
3.3.5 Discusión de Resultados	39
CAPÍTULO 4 Desarrollo del Material Compuesto y Análisis	43
4.1 Experimentación	43

4.1.1 Materiales	43
4.1.2 Diseño de Experimentos	44
4.1.3 Metodología	45
4.1.3.1 Mezclado Ultrasónico	45
4.1.3.2 Tratamiento de Partículas (Funcionalización)	46
4.1.3.3 Formación de películas	48
4.1.3.4 Formación de laminados	49
4.1.3.5 Curado en horno	52
4.1.3.6 Curado en autoclave	53
4.1.3.7 Medición de resistividad superficial	54
4.2 Resultados	55
4.2.1 Mezclado Ultrasónico	55
4.2.2 Partículas Funcionalizadas	56
4.2.3 Integración de Resultados	62
CAPÍTULO 5 Conclusiones y recomendaciones	67
GLOSARIO	70
REFERENCIAS	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Grupo Ímido	5
Figura 2.2 Esquema General de Síntesis de la Poliimida Kapton™	7
Figura 2.3 Mecanismo de Reacción de Ácido Ámico	8
Figura 2.4 Mecanismos de Imidización Propuestos por Harris	10
Figura 2.5 Esquema del Mecanismo de Deshidratación del Ácido Ámico	11
Figura 2.6 Estructuras α y β del Grafito	14
Figura 2.7 Estructura de un Fullereno (C_{60})	15
Figura 2.8 Diversos Grupos Funcionales Obtenidos al Oxidar Carbono	18
Figura 2.9 Arreglo Básico para la Medición de Resistividad Eléctrica	22
Figura 3.1a Imagen por MEB de nanopartículas a 1500x	25
Figura 3.1b Imagen por MEB de nanopartículas a 2000x	26
Figura 3.1c Imagen por MEB de nanofibras a 500x	27
Figura 3.1d Imagen por MEB de nanofibras a 3000x	27
Figura 3.1e Imagen por MEB de nanofibras (oxidadas) a 1000x	28
Figura 3.1f Imagen por MEB de nanofibras (oxidadas) a 3000x	28
Figura 3.2a Viscosidad en Función de Temperatura (°C)	31
Figura 3.2b TGA de la Resina Skybond™ 705	32

Figura 3.3 Espectro IR de Resina a 26 °C	33
Figura 3.4 Espectro IR de Resina a 107 °C	34
Figura 3.5 Espectro IR de Resina a 140 °C	35
Figura 3.6 Espectro IR de Resina a 177 °C	36
Figura 3.7 Espectro IR de Resina a 232 °C	37
Figura 3.8 DSC de la Resina en el Intervalo de 30 °C a 470 °C	38
Figura 3.7 Gráfica de TGA y Viscosidad vs Temperatura	39
Figura 3.8 Gráfica de TGA (Primera Derivada) y Viscosidad vs. Temperatura	40
Figura 3.9 Espectros Infrarrojos a Diferentes Temperaturas	41
Figura 3.10 Grupos Funcionales Característicos en el Espectro	42
Figura 3.11 Termograma de la Resina	42
Figura 4.2 Arreglo para Sistema para Reflujo de HNO₃	47
Figura 4.3 Generación de Gases NO_x	48
Figura 4.4.1 Preparación de Placa	49
Figura 4.4.2 Aplicación de Películas sobre Placa	49
Figura 4.5.1 Arreglo de Capas y Embolsado para Curado en Autoclave	50
Figura 4.5.2 Wet layup del Laminado de Fibra de Carbono y Resina con Nanofibras	51
Figura 4.5.3 Embolsado de Laminados Antes de Curado	51

Figura 4.5.4 Laminado Obtenido Después de Curado	52
Figura 4.5.5. Curado de Laminado de 4 Capas en Autoclave	54
Figura 4.6 Gráfica de Resistividad Eléctrica vs Concentración (Nanopartículas)	55
Figura 4.7 Solubilidad de las Partículas	56
Figura 4.8 Gráfica de Resistividad Eléctrica Superficial vs Concentración (Nanopartículas Funcionalizadas)	58
Figura 4.9 Gráfica de Resistividad Eléctrica Superficial vs Concentración (Nanofibras)	59
Figura 4.10 Termogramas de Mezcla de Polímero y Partículas Funcionalizadas	60
Figura 4.11 Gráfica de Resistividad Eléctrica vs. Concentración en Nanofibras de Carbono Funcionalizadas	61
Figura 4.12 Gráfica de Resistividad Eléctrica vs Concentración en Nanopartículas y Nanofibras de Carbono	62
Figura 4.13 Gráfica de Resistividad Eléctrica vs Concentración en Nanopartículas y Nanofibras de Carbono con Tratamiento de Oxidación	63
Figura 4.14 Gráfica de Resistividad Eléctrica vs Concentración en Nanopartículas de Carbono con y sin Tratamiento de Oxidación	64
Figura 4.15 Gráfica de Resistividad Eléctrica vs Concentración en Nanofibras de Carbono con y sin Tratamiento de Oxidación	65

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Metodología General	4
Tabla 2.1 Propiedades típicas de Pyrograf III ®	16
Tabla 3.1 Características de las Resina Skybond® 705	24
Tabla 3.2 Propiedades de Nanopartículas de Grafito	25
Tabla 3.3 Propiedades de Nanofibras	26
Tabla 4.1 Diseño de Experimentación Nanopartículas	44
Tabla 4.2 Ciclo de Curado de Películas Poliméricas.	52
Tabla 4.3 Ciclo de Curado de Laminados	53

CAPÍTULO 1 Introducción

1.1 Antecedentes

El crecimiento industrial ha generado constantemente la necesidad de materiales cada vez más ligeros, estables térmica y químicamente y con buenas propiedades mecánicas, propiedades las cuales cada vez son más difíciles de obtener con los materiales metálicos existentes. En la actualidad se requiere de materiales con propiedades y características que sólo se pueden conseguir al combinarlos. A estos materiales se les conoce como compuestos.

Se han encontrado referencias de trabajos de investigación en el área de películas poliméricas delgadas (base poliimida) de materiales compuestos reforzados con nanopartículas, principalmente nanotubos de carbono ^[1].

Además, se ha reportado la obtención de estos materiales, mediante procesos de mezclado mecánico en distintas etapas, algunos lo reportan durante la etapa de síntesis ^[2] otros mezclando las partículas después de obtenido ^[3], y otros mediante una disolución, un mezclado mecánico o ultrasónico ^[4].

Esto ha demostrado que las propiedades tanto mecánicas como eléctricas varían según la concentración de carbono ^[1,5], la morfología de las

partículas contenidas ^[6,42,44], la efectividad de la dispersión ^[4,7] y el efecto en propiedades entre las partículas y la matriz polimérica ^[8].

1.2 Objetivos de la Investigación

El objetivo general de esta investigación consiste en obtener un material compósito base poliimida/partículas de carbono homogéneamente disperso y caracterizar sus propiedades mecánicas y eléctricas.

El costo de producción de nanotubos de carbono sigue siendo poco viable para su uso a nivel industrial. No se ha explorado la habilidad de absorción de microondas de las partículas de carbono y se hace la hipótesis que éstas hasta podrían ser un medio para generar una mejor interacción entre éstas y la matriz polimérica.

Tomando en consideración que con las microondas se pueden generar sitios puntuales de reacción en una solución y que estos sitios son más activos debido al efecto térmico y agitación a nivel molecular, se puede tener un mejor grado de dispersión y de reacción entre las partículas de carbono y las cadenas

poliméricas; en base a lo anterior, las propiedades mecánicas y eléctricas del material compuesto formado pueden verse afectadas.

Un procedimiento de volatilización del cual no se tiene registro, es el hacer uso de la irradiación de microondas al sistema, como fuente de calentamiento del mismo. Al tener esto en mente se plantea trabajar en películas delgadas integrando nanopartículas de carbono a un polímero base poliimida, modificando parámetros de mezclado, tratamiento a las partículas de carbono y devolatilización mediante microondas para evaluar la resistividad/conductividad eléctrica superficial del material obtenido.

1.3 Metodología

Para el presente trabajo se parte de dos materiales principalmente; el polímero, una resina base poliimida con el nombre comercial Skybond[®] producida por Industrial Summit Technologies y las nanopartículas de carbono (grafito) que fueron obtenidas de American Elements. Ambos materiales serán caracterizados posteriormente al ser sometidos a diferentes tratamientos para poder determinar el efecto de las microondas sobre el sistema.

El diagrama global de la metodología de la investigación muestra la secuencia de actividades que se seguirán para la obtención del material compuesto.

Tabla 1.1 Metodología General

Actividades por Semestre	I	II	III	IV	V
1. Realizar la revisión bibliográfica	√	√	√	√	√
2. Desarrollo de laboratorio para caracterización de materiales compuestos.	√	√	√		
3. Desarrollo de mezcla resinas incorporando nanofibras de carbono con aplicación en películas polimérica y como matriz para fabricación de laminados con fibra de carbono o vidrio.		√	√		
4. Desarrollo de laminados por proceso de wetlayup y caracterización			√	√	
5. Caracterización				√	√
6. Evaluación de resultados					√

CAPÍTULO 2 Fundamentos Teóricos

2.1 Poliimidas

Las poliimidas son el tipo de polímeros que contienen el grupo funcional “Ímido” en su cadena generalmente derivado de la reacción de un dianhídrido y una diamina.

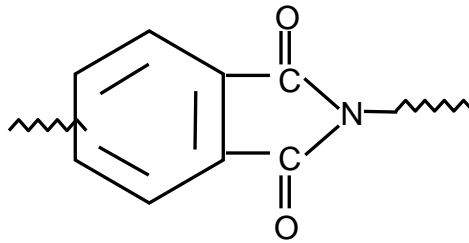


Figura 2.1 Grupo Ímido

Dependiendo de la estructura del radical unida al grupo, las poliimidas pueden ser alifáticas, alicíclicas, aromáticas, lineales o ramificadas (3 dimensiones). Para efectos de esta disertación, se considerarán sólo las poliimidas aromáticas lineales, ya que son las que se encuentran más comúnmente en la industria debido a su amplio margen de temperatura de operación y su alto nivel de desempeño.

El diseño de la estructura y el mecanismo de reacción del polímero son de gran importancia para la determinación del desempeño y del uso del material.

Las poliimidas, por lo general, son derivadas por el mecanismo de condensación o de diaminas orgánicas y anhídridos tetracarboxílicos.

2.1.1 Ruta de Síntesis de “Dos Pasos”

Una de las rutas más utilizadas comercialmente, desarrollada por Dupont para poder lidiar con el problema de insolubilidad de sus materias primas, consiste en generar un precursor (ácido poliámico) partiendo del dianhidro y la diamina reaccionados en un solvente polar aprótico, normalmente N, N-dimetil acetamida (DMAc) o N-metil pirrolidona (NMP). El ácido poliámico se cicla posteriormente para obtener finalmente la poliimida. La Figura 2.2, describe el proceso general de síntesis mediante la ruta de ácido poliámico.

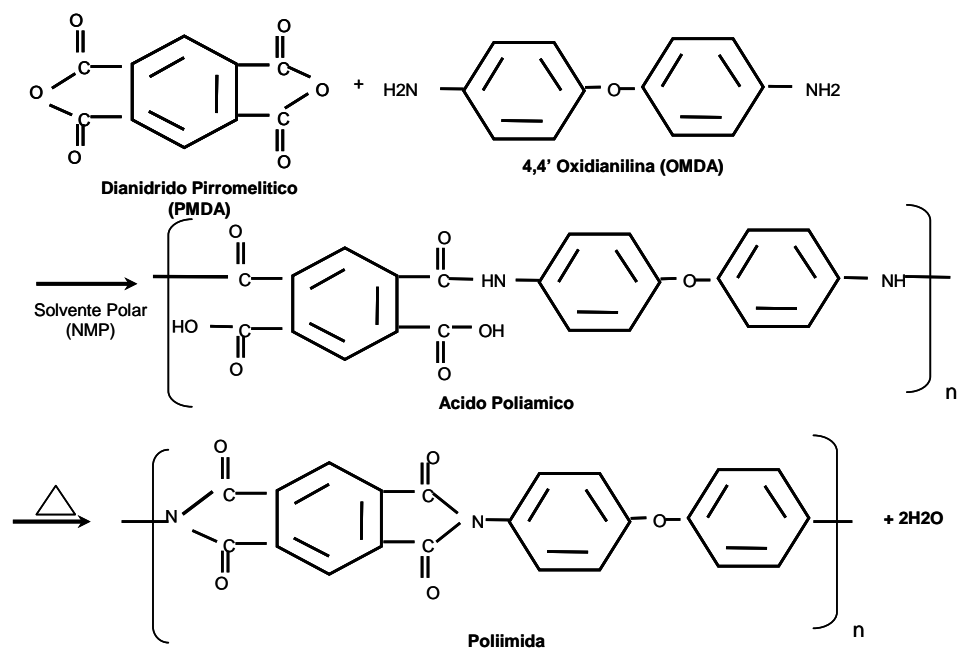


Figura 2.2 Esquema general de síntesis de la poliimida Kapton

2.1.1.1 Ácido Poliámico

La obtención del ácido poliámico es lograda mediante la reacción de una diamina y un dianhídrido en un solvente aprótico, en el mecanismo de reacción interviene el ataque nucleofílico del grupo amino en el grupo carbonilo ocasionando la apertura del anillo del anhídrido formando el ácido ámico ^[9]. La Figura 2.3 describe el mecanismo de reacción para la obtención del ácido ámico.

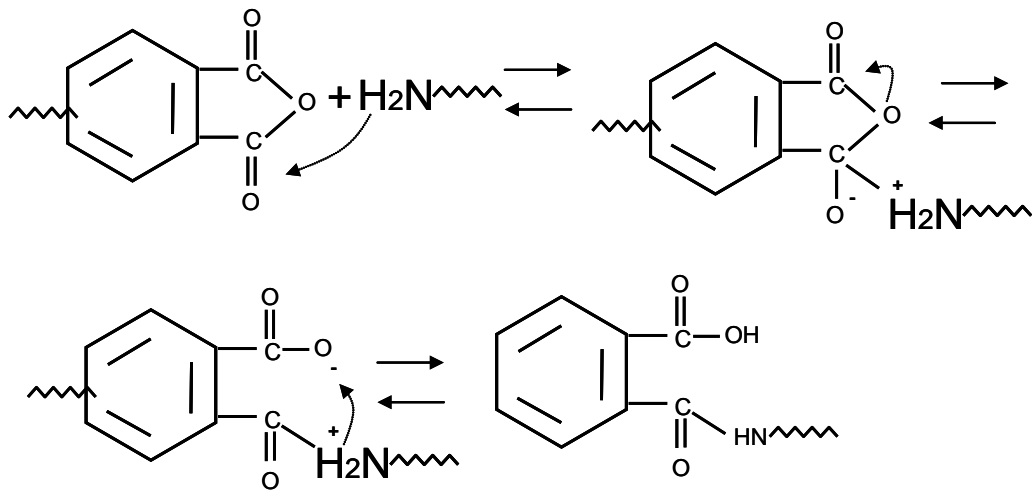


Figura 2.3 Mecanismo de reacción de ácido ámico ^[9,10]

La reacción para obtener el ácido ámico es exotérmica y el equilibrio es favorecido a bajas temperaturas y alta concentración del monómero ^[9,10]. El mecanismo indica que la reacción es reversible, sin embargo, la velocidad de reacción es de magnitud mucho mayor hacia el producto que hacia los reactivos, por lo que algunas veces puede ser considerada como irreversible ^[9,10].

2.1.1.2 Imidización

La conversión del grupo ámico a ímido (ciclo de hidratación o proceso de imidización) puede ser llevada a cabo de 2 maneras; por la ruta térmica o la ruta

química, la selección de la ruta puede depender mucho del proceso al que se quisiera aplicar y de las características del material a obtener, la imidización química, puede ser recurrida para el procesamiento en forma de polvo para moldeo, la térmica es común para la elaboración de películas delgadas.

a) Imidización Térmica

Utilizando un calentamiento paulatino hasta llegar a 250–300 °C (dependiendo de la temperatura de transición vítrea del polímero) se puede ciclar el grupo ámico para formar el grupo ímido, en la literatura existe una variedad de ciclos de calentamiento para tratar de obtener el mayor grado de conversión posible; Volsken ^[9,10] sugiere un ciclo donde se eleva primero la temperatura a 150 °C y mantenerlo un tiempo a esa temperatura, después elevarlo por encima de la T_g (Temperatura de transición vítrea) del polímero hasta terminar de curar la resina, con esto reporta conversiones de 92-99%.

b) Imidización Química

Otra ruta alterna es inducir la reacción mediante la utilización de agentes deshidratantes que promueva cerrar el anillo ímido (ver figura 2.4) en un rango

de temperatura entre 20-80 °C ^[12,13], una ventaja de esta ruta es la obtención de un polímero con mayor peso molecular (a comparación de la imidización térmica) ya que este proceso no genera degradación térmica que afecta a la cadena del polímero ^[14].

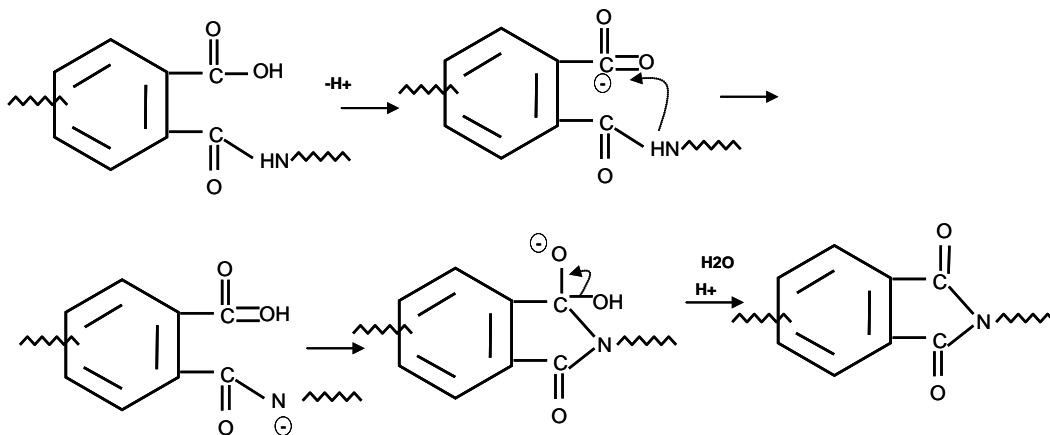


Figura 2.4 Mecanismos de Imidización Propuestos por Harris ^[11]

Algunos agentes deshidratantes pueden ser: anhídrido acético, benzoico, propiónico o n-butírico y la utilización de catalizadores como piridina, metilpiridina, lutidina y N-metilmorfolina ente otros.

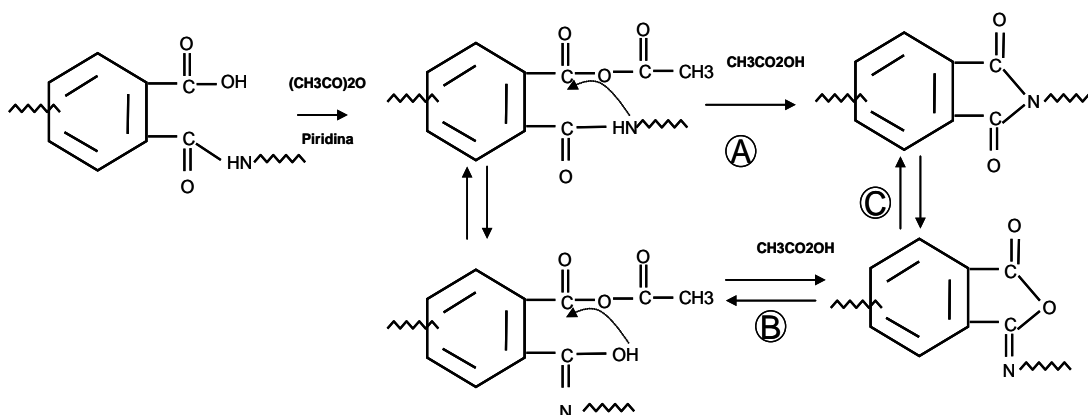


Figura 2.5 Esquema del Mecanismo de Deshidratación del Ácido Ámico^[9]

2.1.2 Síntesis de Un Paso

Esta ruta es aplicada cuando existen poliimidas que son solubles en solventes orgánicos de alto punto de ebullición. Los monómeros (dianhídrido y anhídrido) se mezclan en el solvente y se calientan a altas temperaturas, rápidamente se obtiene el ácido ámico, pero inmediatamente procede a imidizarse, es tan rápido el cambio de una etapa a la otra que por eso se le considera de un solo paso^[15,16]. Esta vía también es muy útil cuando se tienen dianhídrido y diaminas poco reactivas.

2.1.3. Ruta Diester-Diácido

Esta ruta es recurrida cuando se requiere un proceso relativamente tolerante al agua ^[17]. Consiste en reaccionar el dianhidro con un alcohol para esterificarlo, obteniendo un grupo carboxílico y uno éster. Este diester-diácido se mezcla con su respectiva diamina y puede seguir ya sea la ruta de síntesis de uno o dos pasos (formación de ácido ámico y posteriormente polimerizar) descritas anteriormente, liberando en la primera reacción el alcohol y en la segunda el agua de la reacción de condensación.

2.2 Carbono

El carbono puede existir en distintas formas cristalinas (dentro de ellas el grafito y los fullerenos). La diferencia entre estas formas cristalinas radica en la coordinación entre los diferentes átomos.

2.2.1 Grafito

Esta es una de las forma alotrópicas del carbono que es de las más estables, comprende el arreglo de planos de carbono unidos en un arreglo hexagonal, de acuerdo al apilamiento de estos planos se puede tener grafito α (hexagonal) que es la más estable, o la forma β (romboédrico).

Estas diferencias afectan tanto las propiedades físicas como químicas del elemento (Figura 2.6). La forma α es la más estable ^[18].

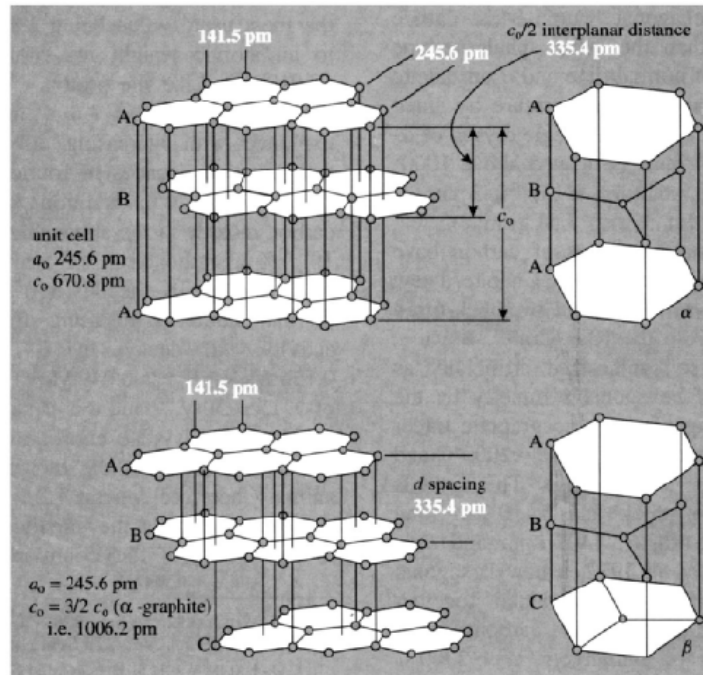


Figura 2.6 Estructuras α y β del Grafito ^[18]

En ambas formas, la distancia entre carbonos es la misma (141 Picómetros) y el espacio entre capas es 335.4 pm (Picómetros). La conductividad eléctrica es mucho mayor a lo largo del eje X, y mientras que entre capas se decreta en un factor de hasta 5000 veces ^[18].

2.2.2 Fullerenos

El descubrimiento de la existencia y caracterización por Kroto ^[19] de estas partículas fue un parteaguas (que ameritó la obtención de un premio Nobel en 1996) en la investigación de nanopartículas.

El principio de esta estructura tridimensional parte de anillos de 5 átomos de carbono (figura 2.7) dentro de la estructura los cuales le proporcionan la flexibilidad necesaria para obtener la curvatura, sin embargo, estos “pentágonos” deben de estar separados lo más posible para minimizar los esfuerzos generados por este arreglo, además, la curvatura en esta superficie promueve una alta reactividad en la superficie de la partícula. [20]

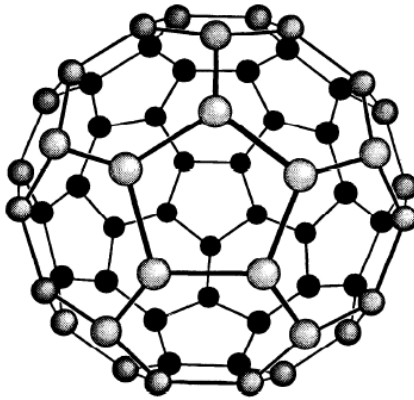


Figura 2.7 Estructura de un Fullereno (C₆₀) [20]

2.2.3 Nanofibras

Las nanofibras producidas a partir de gases (VGCNF “Vapor Grown Carbon

Nanofibers”) son una alternativa contra el uso de los nanotubos a nivel industrial, a pesar de ser relativamente de mayor tamaño, mantienen el mismo

comportamiento, con la ventaja de que se pueden fabricar a una tasa mucho mayor (kg/día vs g/día) Las nanofibras son producidas en una reacción catalítica por medio de un proceso de CVD (deposición química de vapor) utilizando algún gas o hidrocarburo que aporte carbón (gas natural, acetileno, benceno, etileno, CO₂, etc.), el gas es pasado a través de un catalizador metálico, la reacción es llevada a cabo a temperaturas de entre 500°C a 1500°C, dependiendo de las condiciones, el gas aportador y el catalizador pueden obtenerse diferentes características y morfología en las fibras ^[32-41]. Las nanofibras Pyrograf III (de Applied Science Inc.) han sido las más estudiadas y utilizadas en la industria.

La tabla 2.1 describe las propiedades típicas de las fibras utilizadas, las cuales cuentan con un diámetro aproximado de 100 nanómetros y han sido producidas por el proceso de CVD , posteriormente sometido a un proceso de pirólisis para remover hidrocarburos aromáticos en la superficie.

Tabla 2.1 Propiedades típicas de Pyrograf III ®

Propiedad	Valor
Diámetro promedio de fibra	100 nm
Área específica:	45 m ² /g
Energía superficial	85 mJ/m ²
Humedad	<5% peso
Contenido de Fe:	<14,000 ppm

2.2.4 Funcionalización del Carbono

La adición de grupos funcionales a las partículas de carbono es una técnica hoy en día recurrida para múltiples fines, entre ellos destacan formar diversos grupos funcionales de carácter ácido y/o básico en las superficies o moléculas, que operen como sitios de reacción o facilitar el grado de dispersión en la formación de coloides o disoluciones en algún solvente ^[21]

En la literatura se pueden encontrar diferentes técnicas de funcionalización, hoy en día muy enfocadas a la química en nanotubos, ya sea para introducir grupos polares ^[21,22], cadenas orgánicas o para hacerlo más compatible con solventes orgánicos, o introducción de grupos carboxilos mediante el uso de agentes oxidantes como ácido sulfúrico y nítrico ^[8,22]

En la Figura 2.8 se presenta un diagrama esquemático referente a la funcionalización del carbono, el cual es oxidado mediante ácido perclórico; en ella se representan diversos grupos funcionales que contienen oxígeno, de los cuales su comportamiento ácido o básico dependerá del grupo funcional del que forme parte el oxígeno.

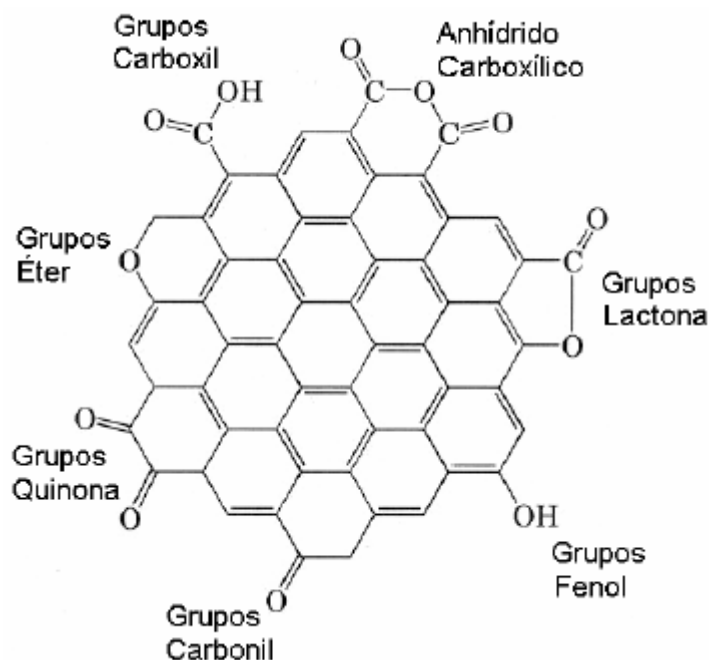


Figura 2.8 Diversos Grupos Funcionales Obtenidos al Oxidar Carbono ^[24]

2.3 Microondas

El uso de otras fuentes de energía, como las microondas, es un campo que empezó a desarrollarse en la década de los setenta, pero las aplicaciones en el área de química inorgánica y de síntesis de materiales, iniciaron entre la década de los ochenta y noventa. Gedye y otros autores ^[25] reportan que con el uso de la irradiación de microondas para reacciones orgánicas en medios acuosos, es posible hacer más rápida la síntesis de compuestos químicos comparada con los procesos convencionales. Deshayes y otros autores, ^[26]

clasificaron el efecto de las microondas como favorable a diversos mecanismos de reacción, esto en el área de compuestos químicos orgánicos. Lewis y otros autores, ^[27] en su investigación sobre poliimididas reporta el decremento en energías de activación de 105 a 55 kJ/mol al ser utilizadas las microondas; mientras que en el área de síntesis de cerámicos, Rao y varios autores ^[28] reportan también que al usar el calentamiento mediante microondas, se registra un decremento en la energía de activación de las reacciones en estado sólido de los compuestos.

Existe documentación del uso de la irradiación de microondas, principalmente utilizada como fuente de energía en la síntesis o descomposición de sustancias orgánicas y organometálicas. Yeganeh y otros autores ^[29], muestran exitosamente una síntesis de una poliimida (base dianhídrido-isocianato) obteniendo un mejor rendimiento de la reacción, destacando de entre otros procesos por la disminución en el tiempo que tarda en llevarse a cabo la reacción.

Por otro lado, también se tiene documentado el calentamiento mediante microondas con el proceso sol-gel, el cual se lleva a cabo después de obtener el gel húmedo por el método de sol-gel convencional y posteriormente es sometido a irradiación de microondas para evaporar el agua y demás compuestos volátiles

contenidos. Rodríguez ^[30], en su disertación, muestra el desarrollo de un gel más estable mediante la utilización de microondas.

A pesar de esto, no se ha utilizado como fuente de energía para optimizar la interacción durante la reacción entre matriz polimérica y refuerzo en un material compuesto.

2.4 Propiedades Eléctricas-Conductividad Superficial

Los polímeros son muy usados por sus propiedades eléctricas en su función de aislantes y su fácil fabricación. Sin embargo, existen algunos polímeros reportados como conductores eléctricos^[31], y con la ayuda de aditivos, esa conductividad también puede ser modificada^[61,62].

La aplicación en polímeros sigue siendo limitada con respecto a requerimientos muy específicos, donde propiedades como densidad, y conductividad térmica también son cruciales en la aplicación, sin embargo, por su costo están en desventaja, por ejemplo, estos materiales aún no son competencia para los metales con respecto a la conducción eléctrica a grandes distancias.

De acuerdo a la terminología establecida en la norma ASTM D 1711 con respecto a aislamiento eléctrico, la resistencia eléctrica es la propiedad de un cuerpo que posee para oponerse al paso de una corriente eléctrica. La unidad de resistencia eléctrica es el ohm (Ω) y es directamente proporcional al voltaje aplicado (V) e inversamente proporcional a la corriente (I). Algunas propiedades eléctricas comúnmente referidas en los materiales son la constante dieléctrica, resistividad eléctrica volumétrica y resistividad eléctrica superficial. La fuerza dieléctrica está relacionada con el campo eléctrico (V/m) que un material aislante puede soportar. Para plásticos el rango puede variar desde valores entre 1 y 1000 mV/m.

La capacidad de un material a resistir el flujo de electricidad puede ser determinada por medio de su resistividad volumétrica, la cual se mide en ohm-m, los materiales aislantes por lo general, tienen valores mayores a 10^4 ohm-m, la mayoría de los plásticos se encuentran en valores entre 10^8 a 10^{16} .

El concepto de resistividad volumétrica ρ_v consiste en la resistencia R entre lados opuestos de un cubo con longitudes igual a L. El valor es proporcional a la sección transversal $A = L^2$ del material e inversamente proporcional a la distancia L.

$$\rho_v = RA/L$$

El término ohm-cm se refiere a la medida de la resistencia de "volumen" o "bulto" de un material semiconductor. El valor en ohm-cm es la resistencia inherente de un material dado. El ohm-cm es utilizado para medir la conductividad de un material tridimensional, como un lingote de silicio o una capa gruesa de un material.

El término "ohm/cuadrado" es la expresión para la resistencia de una superficie y se usa cuando se mide el valor de resistencia de una capa delgada de un material semiconductor. La resistencia de superficie de acuerdo al estándar ASTM D-257 es un cálculo en cuanto a la resistencia de un área y no una medida de punto a punto. Las medidas en ohm/cuadrado siempre serán las mismas sin importar las dimensiones del material.

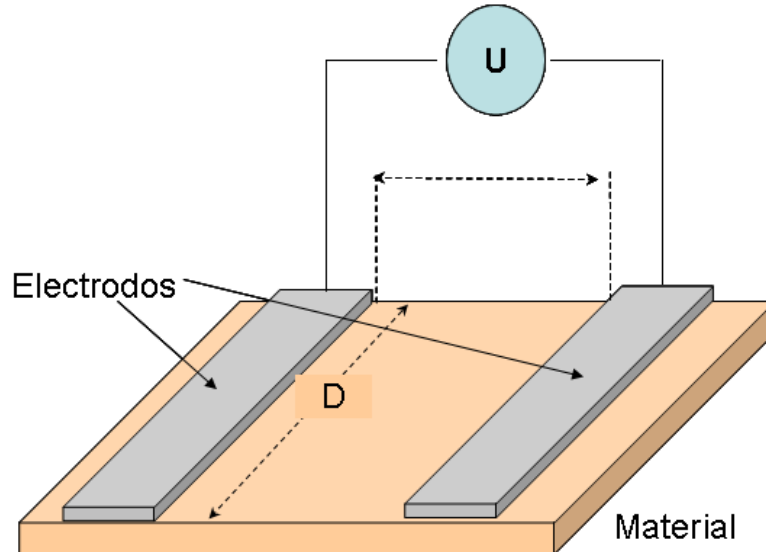


Figura 2.9 Arreglo Básico para la Medición de Resistividad Eléctrica

En la figura 2.9 se describe el arreglo para la medición de la resistividad eléctrica superficial ρ_s la cual es la resistencia en una superficie determinada por la razón de caída de voltaje (U) por unidad de longitud (L) entre la corriente de la superficie (I) por distancia entre electrodos lo cual transforma el valor obtenido como si los electrodos estuvieran en los lados opuestos de un cuadrado.

$$\rho_s = (U/L)/(I/D)$$

CAPÍTULO 3 Caracterización del polímero

3.1 Introducción

La resina y las partículas para el presente trabajo fueron seleccionadas con los criterios de disponibilidad en el mercado y posibilidad de aplicaciones múltiples en la industria electrónica y aeroespacial. La resina base poliimida, puede ser utilizada tanto como base para recubrimientos y adhesivos, como resina base para materiales compuestos que requieran temperaturas de operación mayores que los materiales epóxidos que comúnmente son utilizados.

3.2 Experimentación

3.2.1 Materiales

Resina Skybond[®] 705 proporcionado por Industrial Summit Technology Co. (Tabla 3.1).

Tabla 3.1 Características de las resina Skybond[®] 705

Producto	Skybond 705
Contenido de Sólidos (%)	16-20
Gravedad Específica (g/cc)	1.15-1.18
Sistema de Solventes	NMP-Xileno
Proporción NMP	75%
Proporción Xileno	25%
Características	Buena adhesión a vidrio y metales.
Aplicación	Recubrimientos/Adhesivos

Nanopartículas de grafito de tamaño promedio de partícula de 450 nm de American Elements con las propiedades y características que se indican en la Tabla 3.2 y las Figuras 3.1 a y b.

Tabla 3.2 Propiedades de Nanopartículas de Grafito

Propiedad	Rango
Tamaño Promedio de Particular	450 nm
Contenido de Cuarzo	<0.1 %
Contenido de Humedad	<0.2 %
pH	6 – 7



Figura 3.1a Imagen por MEB de nanopartículas a 1500x

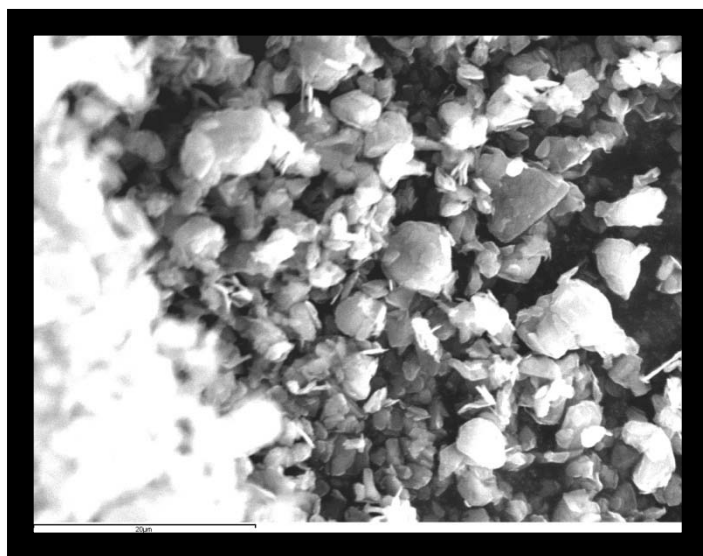


Figura 3.1b Imagen por MEB de nanopartículas a 2000X

Nanofibras de carbono de diámetro promedio de 100 nm fueron adquiridas de Applied Sciences Incorporated con las propiedades y características que se indican en la Tabla 3.3 y las Figuras 3.1 c y d.

Tabla 3.3 Propiedades de Nanofibras

Propiedad	Rango
Diámetro promedio de fibra (nm)	100
Área superficial, m ² /g:	45
Energía superficial, mJ/m ² :	85
Humedad, % peso:	<5
Contenido de Fe ppm:	<14,000
Hidrocarburos poliaromáticos m(PAH) mg PAH/g fibra	<1

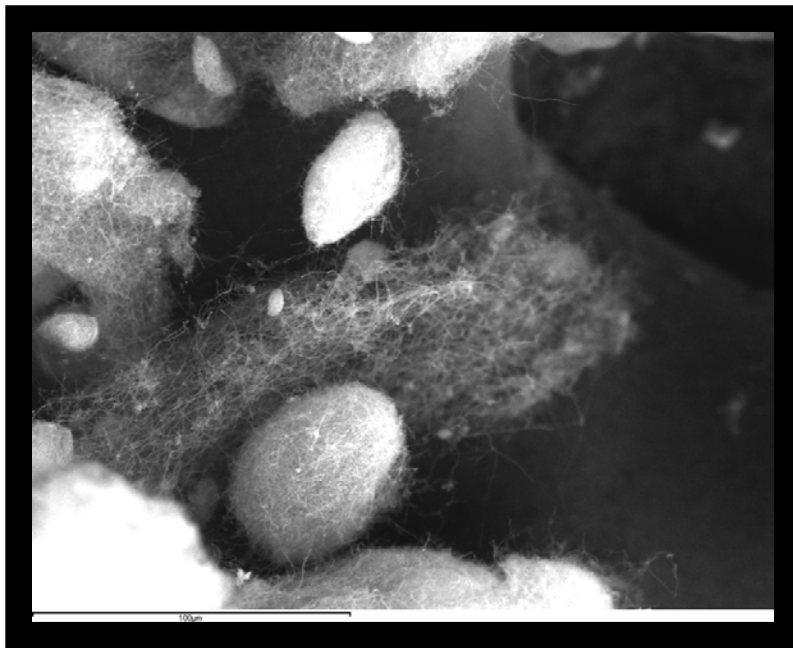


Figura 3.1c Imagen por MEB de nanofibras a 500x

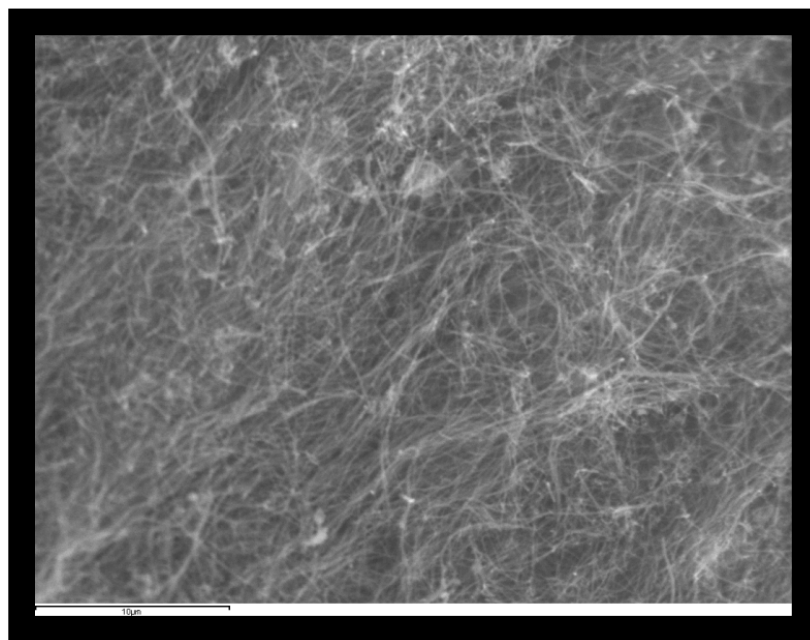


Figura 3.1d Imagen por MEB de nanofibras a 3000x

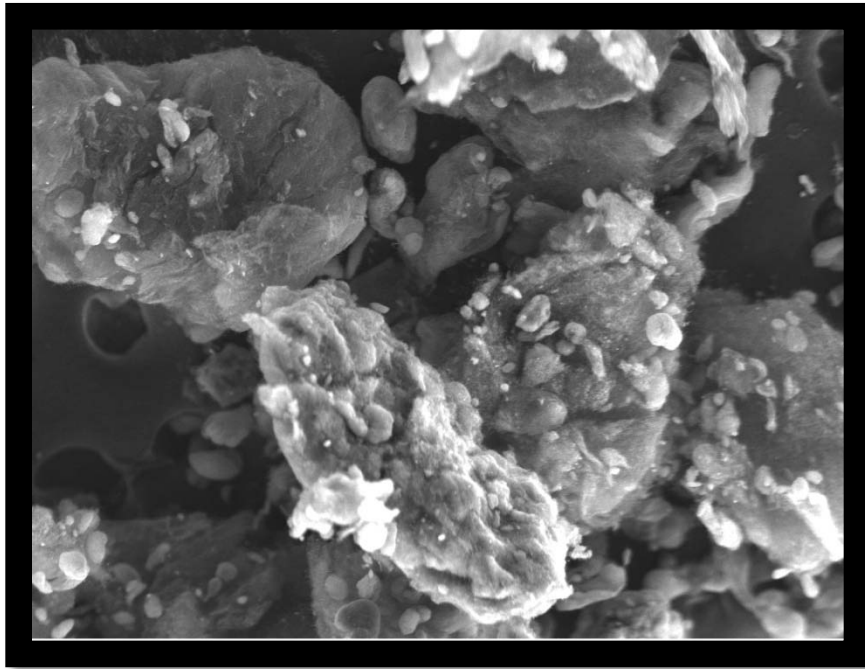


Figura 3.1e Imagen por MEB de nanofibras (oxidadas) a 1000x

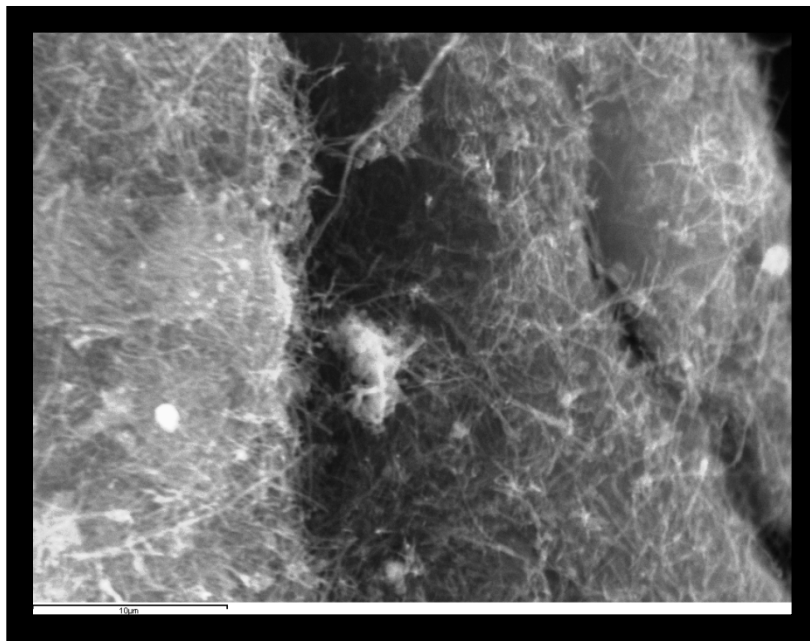


Figura 3.1f Imagen por MEB de nanofibras (oxidadas) a 3000x

3.2.2 Métodos

Para la determinación de viscosidad en función de temperatura del polímero, la muestra fue analizada en un reómetro Dynamic Analyzer RDA2. Las muestras fueron analizadas utilizando placas paralelas con 1 mm de distancia, la temperatura fue incrementada desde 24 °C hasta 209 °C a una velocidad de 5° C/ min, con una frecuencia oscilatoria de 6.28 radianes/seg (1 Hz). Un esfuerzo inicial de un 2% fue superpuesto a la muestra limitando el equipo a un máximo de 10%.

Para el análisis de gravimetría, se utilizó un analizador térmico de TA Instruments modelo MDSC 2920, las muestras fueron colocadas en un porta muestras de aluminio y las condiciones experimentales para las corridas fueron de 20 °C/min con un flujo de nitrógeno de 50 ml/min en un intervalo de 30°C hasta 470°C.

Para el análisis de espectro infrarrojo, las muestras fueron colocadas en una placa de vidrio limpiada con acetona y secada con toallas libres de pelusa y se prepararon varias corridas a diferentes temperaturas, calentadas en una plancha de calentamiento y la temperatura y su control fueron monitoreadas mediante un termopar tipo K hasta llegar a la temperatura deseada,

inmediatamente después las muestra fueron colocadas y analizadas en un equipo analizador Perkin-Elmer de la serie Spectrum One para obtener su espectro infrarrojo y poder determinar transmitancia/absorbancia con 30 barridos en el intervalo de medición de 600 a 4000 cm^{-1} .

Para el análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utilizó un equipo analizador térmico de TA Instruments modelo MDSC 2920, las muestras se colocaron en un porta muestras de aluminio y las condiciones experimentales para las corridas fueron a 20°C/min con un flujo de nitrógeno de 50 ml/min en un intervalo de medición de 30°C hasta 470°C.

Las imágenes de las partículas y nanofibras fueron obtenidas en un Microscopio de Barrido Electrónico (MEB) modelo JEOL 840 por medio de electrones retrodispersados.

3.3. Resultados

3.3.1 Curva de Viscosidad en Función de Temperatura de la Resina

En la Figura 3.2a, se puede apreciar cómo la viscosidad va disminuyendo hasta los 80-90 °C (se infiere que es debido al cambio de viscosidad del sistema

de solventes), se estabiliza por un período de tiempo hasta llegar alrededor de los 125-130°C donde posteriormente se observa una súbita caída de viscosidad y una vez estabilizada hasta los 160-165 °C donde a partir de ese punto comienza a elevarse de manera acelerada dando indicios que ha iniciado la polimerización de la resina.

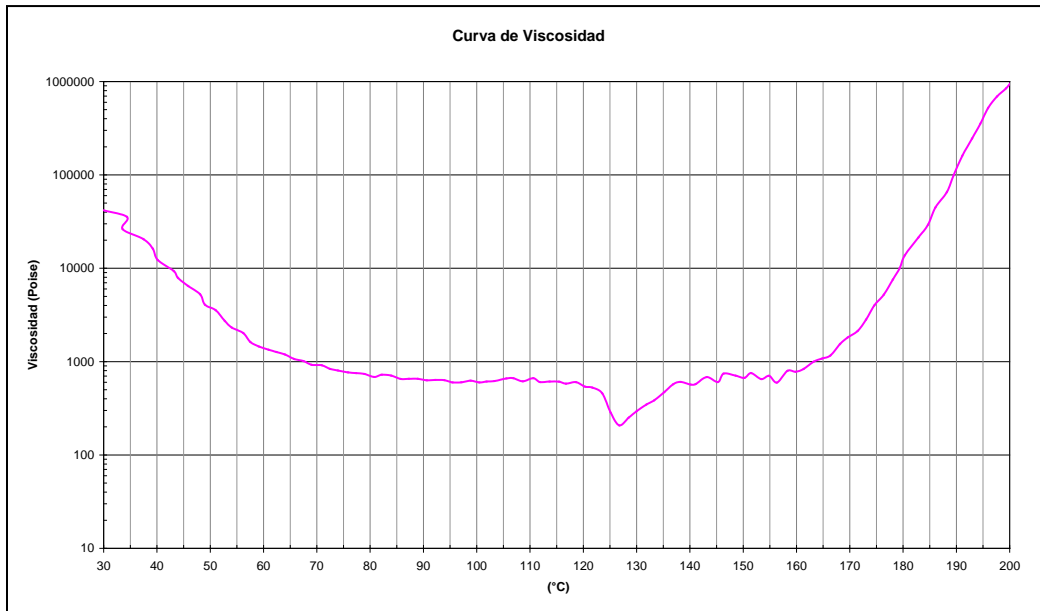


Figura 3.2a Viscosidad en Función de Temperatura (°C)

3.3.2 Análisis Termogravimétrico del Polímero

La Figura 3.2b muestra la curva de pérdida de peso y la curva con el valor de la derivada. En el análisis se puede apreciar cómo la mayor pérdida de masa se da en el rango entre los 100-200°C, esto debido a que a esta temperatura se lleva a cabo la reacción la cual es un mecanismo de polimerización por condensación y genera subproductos. Para el caso de este polímero los subproductos de la reacción son agua y etanol.

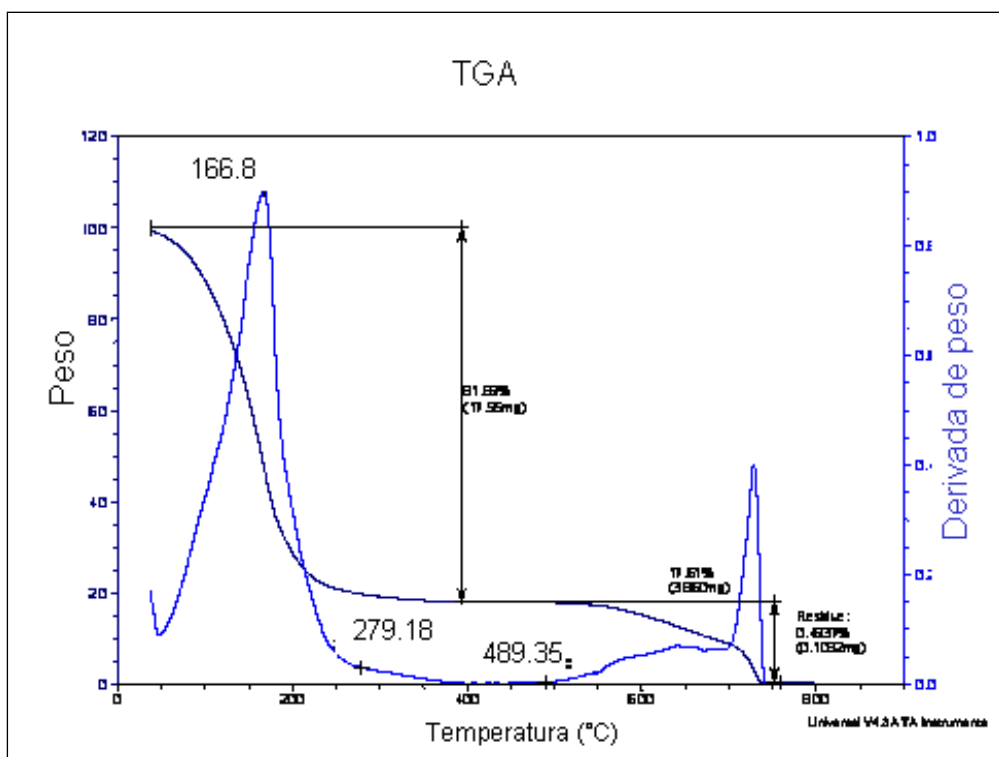


Figura 3.2b TGA de la Resina Skybond™ 705

3.3.3 Análisis por Espectroscopía Infrarrojo con Transformada de Fourier

El espectro infrarrojo de la resina a temperatura ambiente (26°C) muestra picos característicos entre el rango 2800-2900 cm^{-1} , lo que indica la presencia de humedad en la resina. (Figura 3.3) Otro pico característico en la banda 1682 cm^{-1} indica la presencia del grupo carbonil (-C=O).

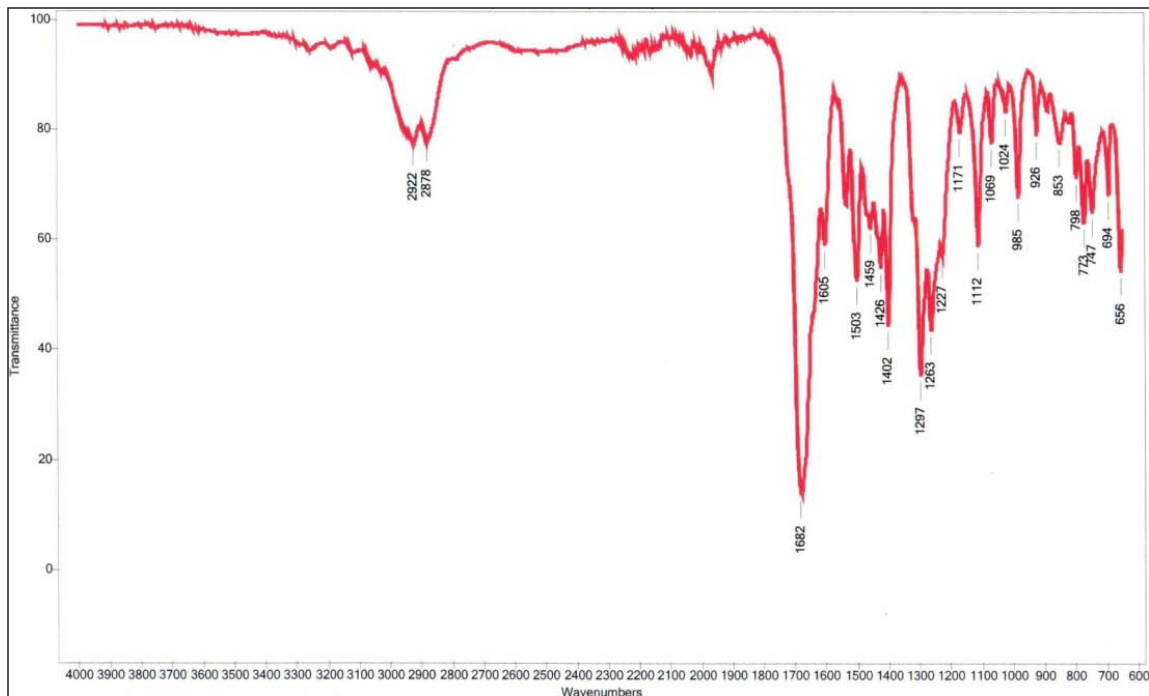


Figura 3.3 Espectro IR de Resina a 26 °C

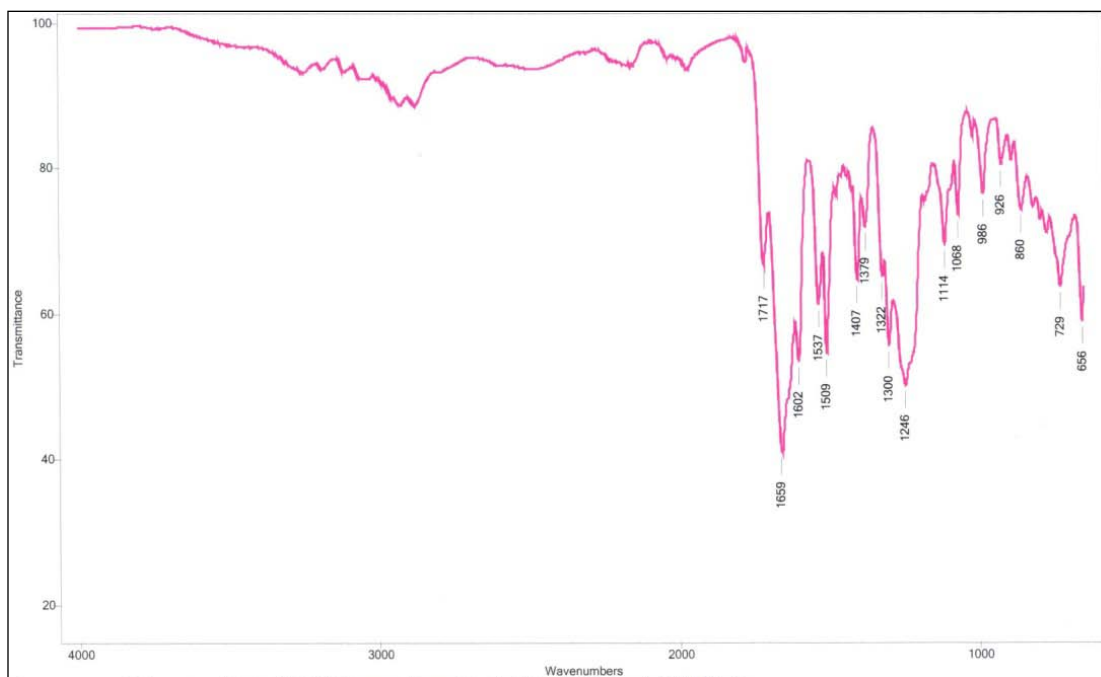


Figura 3.4 Espectro IR de Resina a 107 °C

Al ser calentada la resina a 107°C los picos de humedad en el rango 2800-2900 cm⁻¹ desaparecen, se puede apreciar también como nuevos picos 1717 cm⁻¹ característicos del grupo carbonil (-C=O) revela una estructura probablemente proveniente de un éster (Figura 3.4).

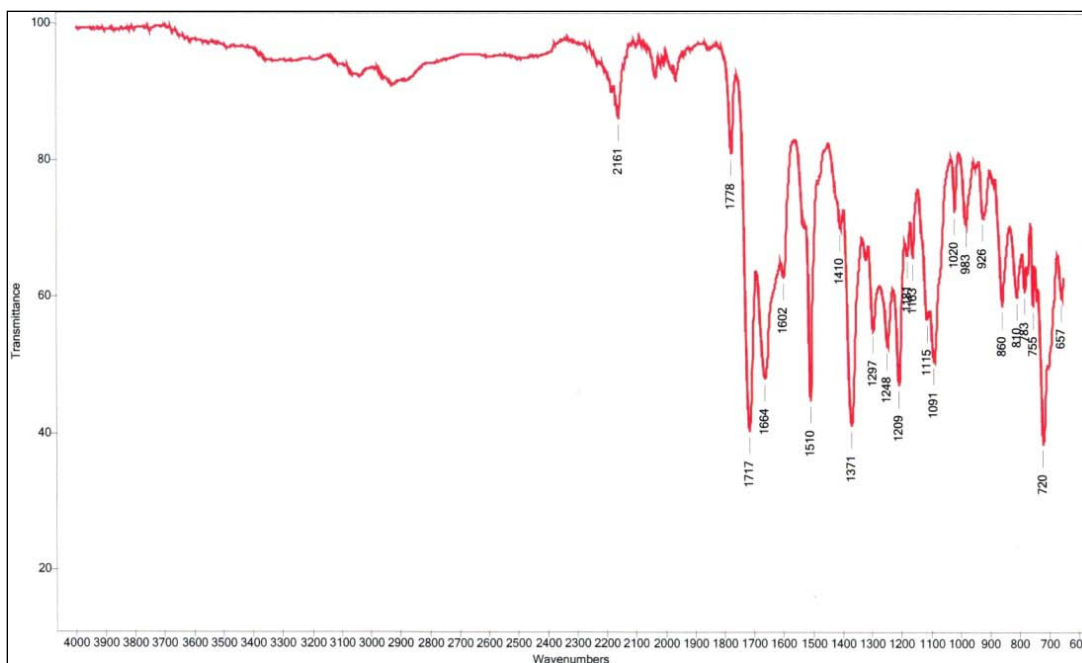


Figura 3.5 Espectro IR de Resina a 140 °C

A los 140°C el pico 1717 cm⁻¹ del grupo carbonil (-C=O) se vuelve más pronunciado, además se revela un nuevo pico en las banda 720 y 1778 cm⁻¹ también características del mismo grupo (Figura 3.5).

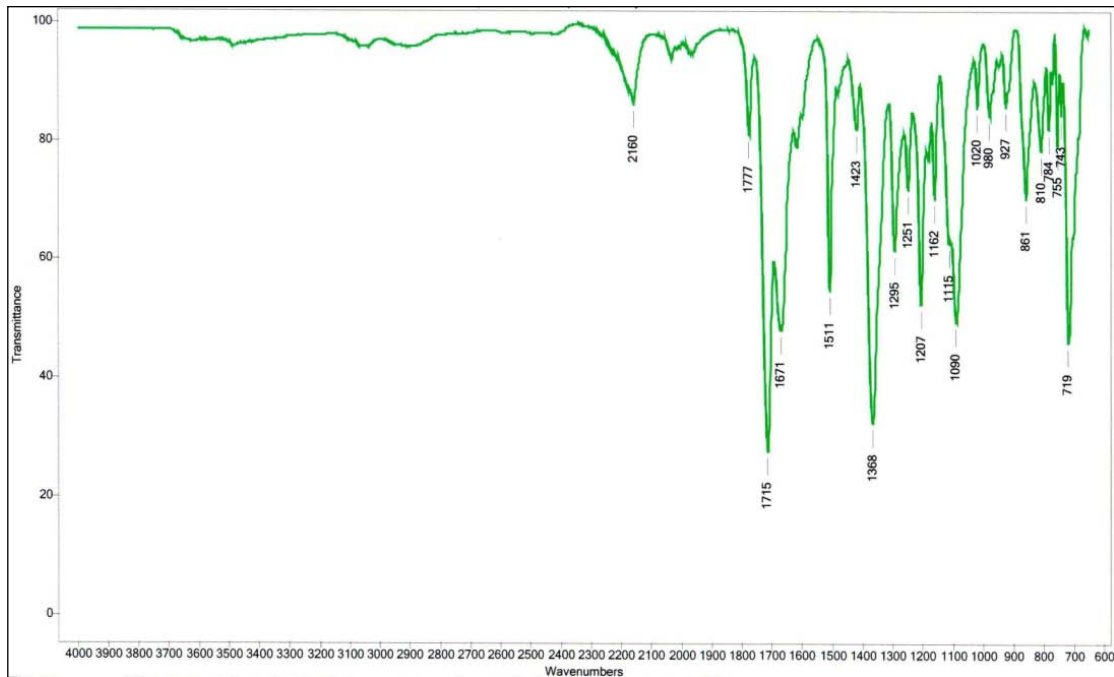


Figura 3.6 Espectro IR de Resina a 177 °C

A los 177°C los 720, 1715 y 1778 cm^{-1} del grupo carbonil ($-\text{C}=\text{O}$) incrementan en su absorbancia, además en la banda 1368 cm^{-1} característica en aminas aromáticas (C-N) (Figura 3.6).

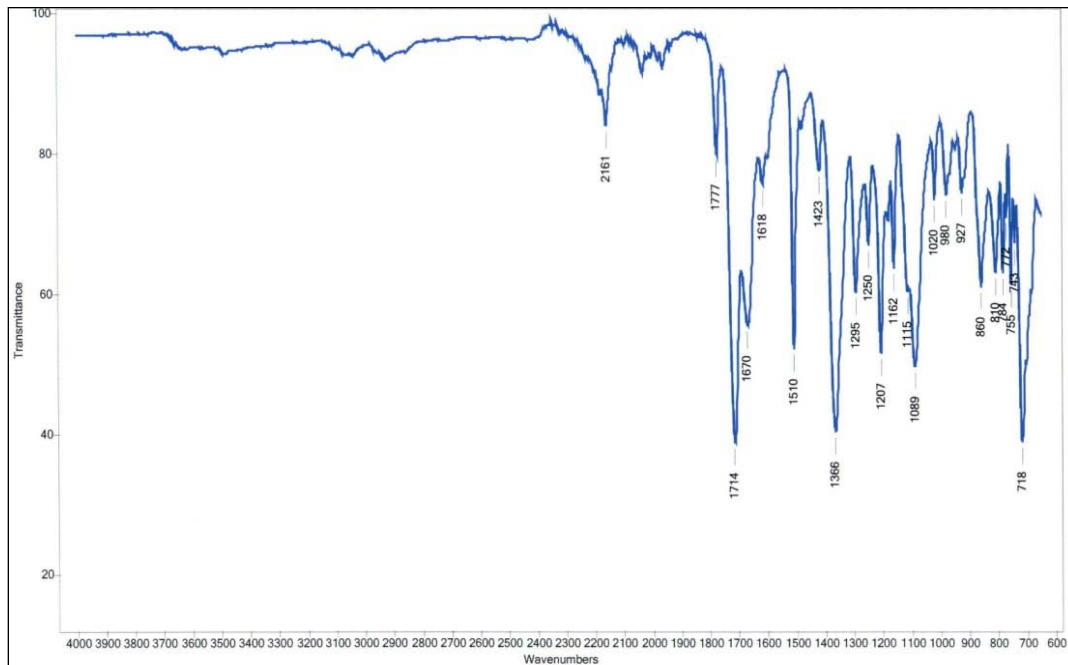


Figura 3.7 Espectro IR de resina a 232 °C

A los 232°C el espectro mantiene el mismo comportamiento en los picos característicos, se puede apreciar que el cambio de los picos no es tan significativo comparado con el anterior (Figura 3.7).

3.3.4 Análisis Térmico de Calorimetría por Barrido Diferencial (DSC)

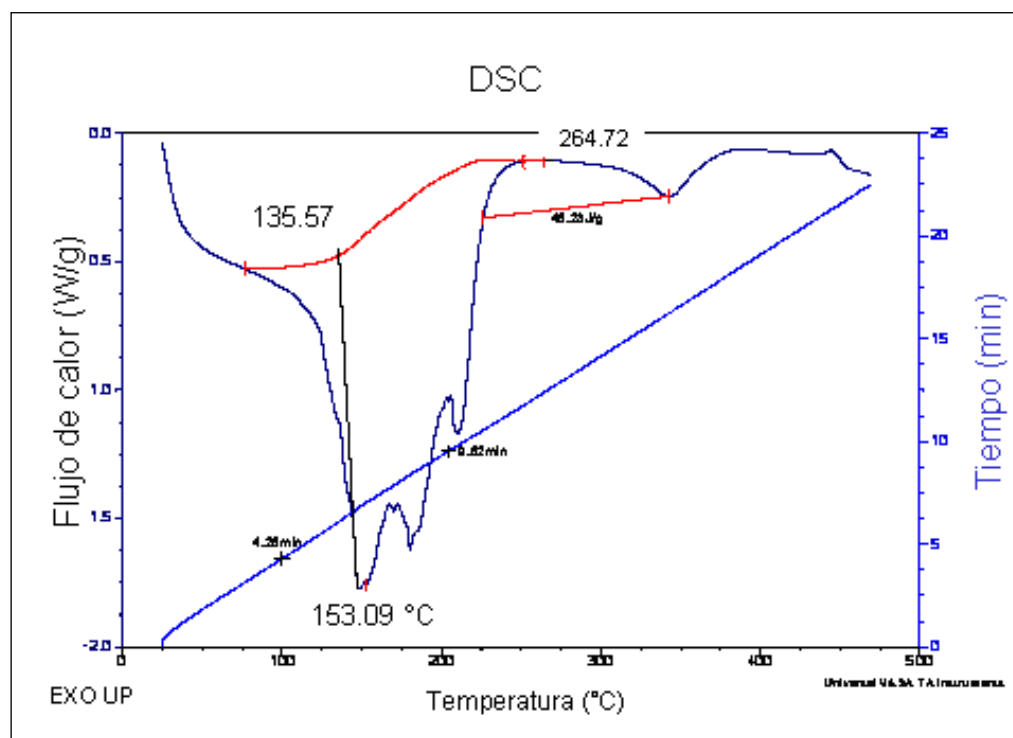


Figura 3.8 DSC de la resina en el intervalo de 30 °C a 470 °C

Durante la primera fase de calentamiento se puede observar la evaporación de solventes en la resina (agua, xileno y posiblemente una poca cantidad de subproductos de la reacción), a partir de 153°C los solventes han sido evacuados y comienza la reacción de polimerización. Un máximo de reacción se puede observar alrededor de 250-260°C donde se volatilizó la mayor cantidad de disolventes (esto también se puede confirmar con el TGA) y terminando alrededor de los 350°C. Posteriormente se observa otra exoterma de

reacción entre 350-450°C, pudiendo ser degradación térmica o un entrelazamiento menor, sin embargo, el TGA no indica pérdida de peso en este rango.

3.3.5 Discusión de Resultados

Al integrar la información de viscosidad y gravimetría para caracterizar el polímero, se observan más claramente los cambios en el comportamiento a distintas temperaturas.

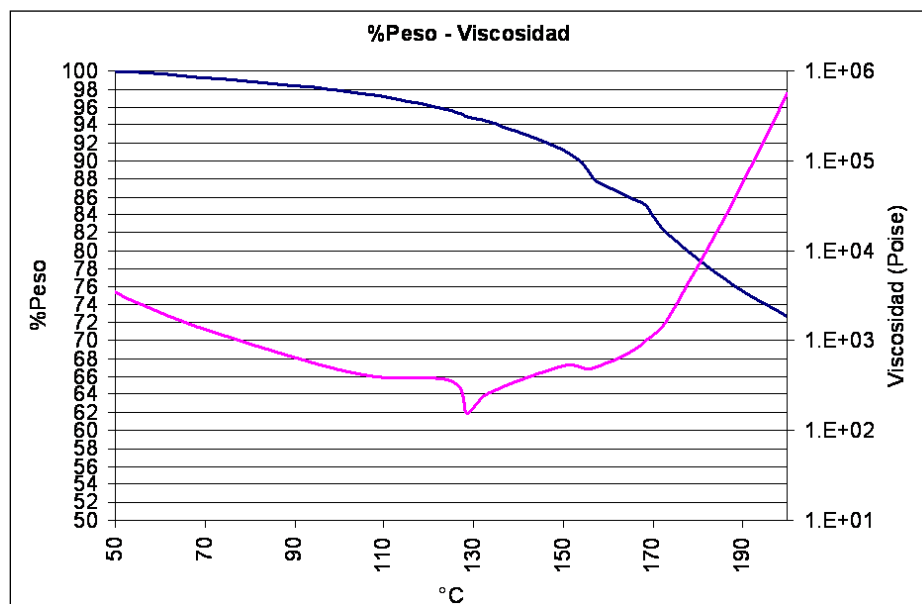


Figura 3.7 Gráfica de TGA y Viscosidad vs Temperatura

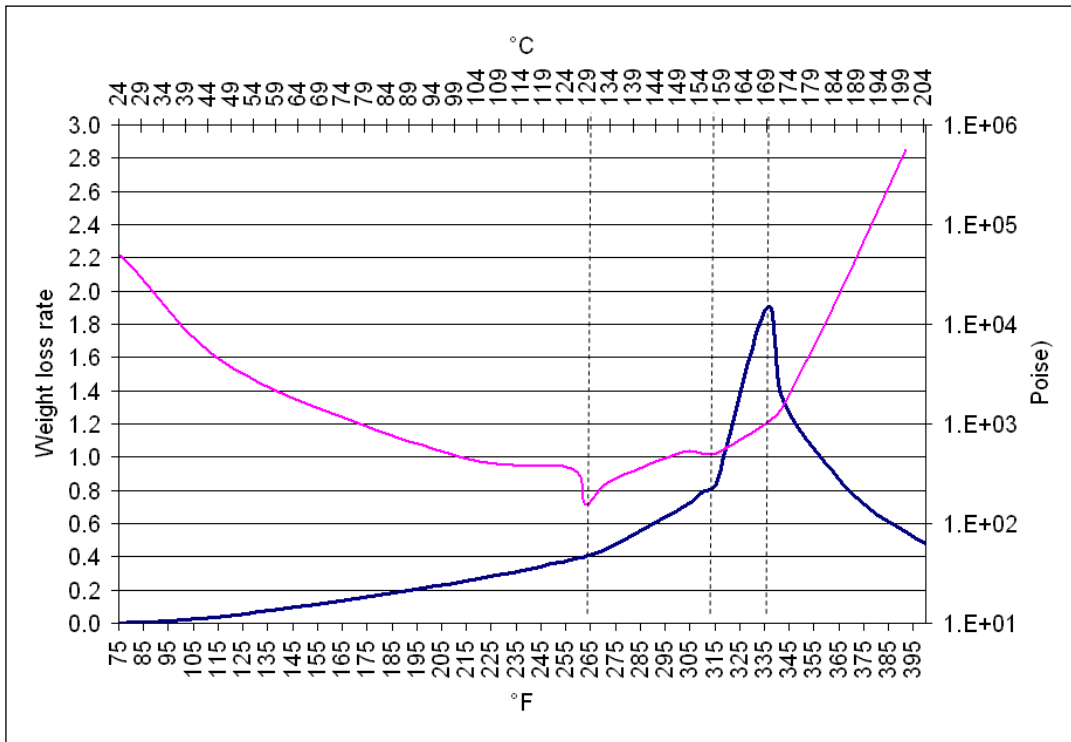


Figura 3.8 Gráfica de TGA (primera derivada) y Viscosidad vs Temperatura

Al llegar alrededor de los 130 °C, se observa una caída súbita en la viscosidad y en el mismo rango de temperatura se puede apreciar el cambio de pendiente en la curva pérdida de masa, este efecto puede indicar el inicio de una reacción; sin embargo no es hasta el rango de 150-160 °C donde se observa un cambio mucho más pronunciado en la pérdida de masa el cual puede estar relacionado con la pérdida del solvente adicionado a la pérdida de subproductos derivados de la polimerización por condensación.

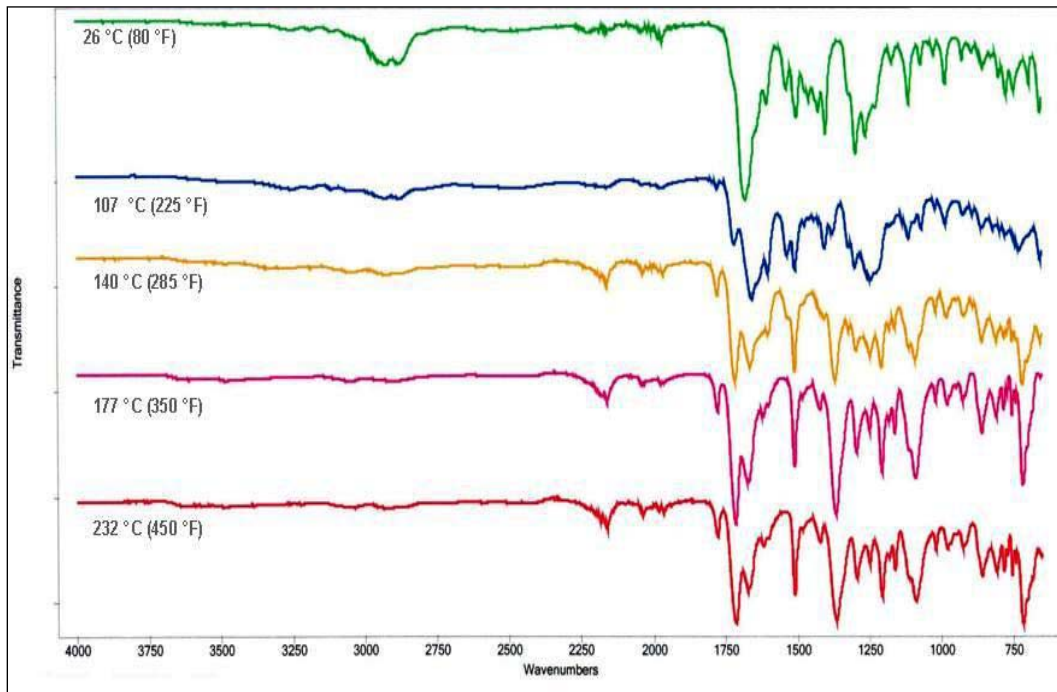


Figura 3.9 Espectros infrarrojos a diferentes temperaturas

Los espectros confirman la hipótesis del inicio de reacción a partir de los 130 °C, en el cambio del espectro de 107 °C a 140°C se puede apreciar la aparición de los picos característicos para esta resina en las bandas 720, 1717 y 1778 cm^{-1} características del grupo carbonil ($-\text{C}=\text{O}$) y 1370 cm^{-1} , longitud de onda cercana a la banda correspondiente de una amina terciaria aromática, confirmando el posible inicio de reacción que se discutía en la gráfica de viscosidad, en los siguientes 2 espectros (177 °C y 232 °C) se puede observar que no cambia significativamente lo cual ya nos puede indicar una referencia para la huella digital de la resina polimerizada. Las figuras 3.9 y 3.10 describen gráficamente estos picos característicos y grupos funcionales en la molécula.

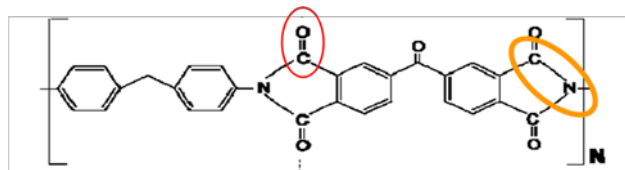


Figura 3.10 Grupos funcionales característicos en el espectro

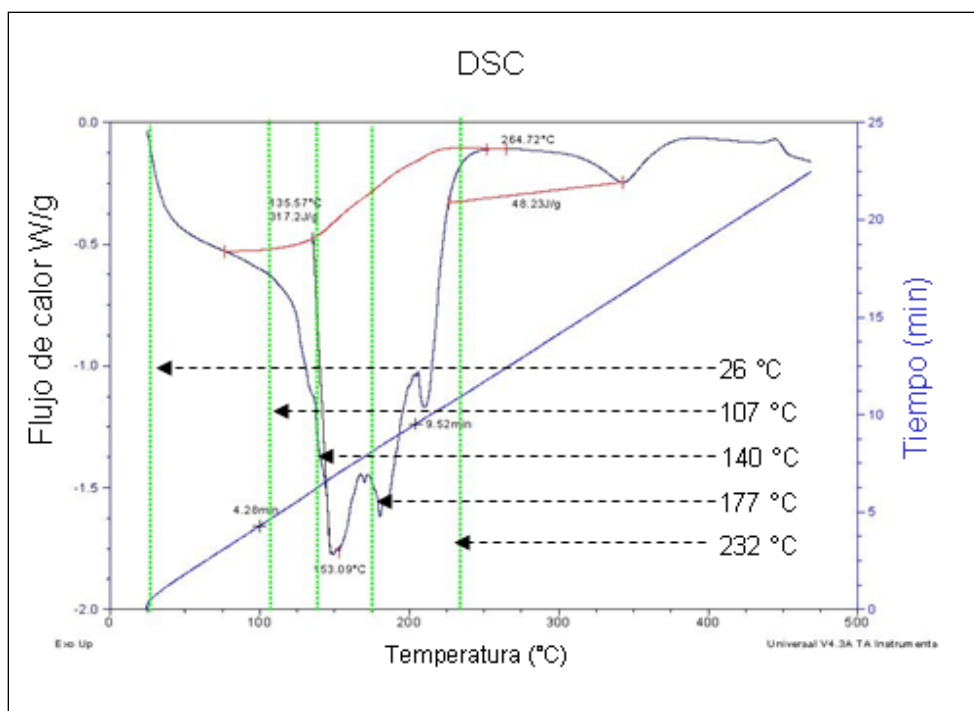


Figura 3.11 Termograma de la resina

En la figura 3.11, el termograma por DSC de la resina pura confirma una etapa de evaporación de humedad y solventes ($T_{amb} - 100$ °C), a partir de 153 °C la reacción exotérmica que es congruente con el cambio de pendiente de viscosidad a esa temperatura, como también se pudo apreciar en el espectro de FTIR, al llegar a 232 °C el espectro no cambia significativamente, sin embargo

se puede observar que a pesar de que no hay cambios en el espectro infrarrojo, sigue habiendo entrelazamiento y la reacción no se completa hasta los 350 °C.

CAPÍTULO 4 Desarrollo del Material Compuesto y Análisis

4.1 Experimentación

4.1.1 Materiales

La resina utilizada para los experimentos fue Skybond® 705 del sistema poliimida Summit.

Las nanopartículas de grafito de tamaño promedio de 450 nm fueron fabricadas por American Elements.

Nanofibras de carbono Pyrograf® III PR-24-XT-PS fabricadas bajo el proceso de CVD, fueron adquiridas del fabricante Applied Sciences Incorporated en la forma grafitizada y oxidadas.

Para la oxidación de las partículas se utilizó ácido nítrico concentrado al 70%, grado analítico.

4.1.2 Diseño de Experimentos

Basados en la investigación bibliográfica, planteamiento de hipótesis y trabajo previo, se decidió estudiar la relación entre la morfología de las partículas, tratamiento de partículas (oxidación) y tratamiento mediante microondas.

Tabla 4.1 Diseño de Experimentación Nanopartículas

Experimento	Mezclado	Partículas	Morfología
1	Ultrasónico	Puras	Partícula
2	Ultrasónico	Funcionalizadas	Partícula
3	Ultrasónico	Puras	Fibra
4	Ultrasónico	Funcionalizadas	Fibra

Para cada uno de los experimentos se efectuaron varias preparaciones a diferentes concentraciones dentro de un rango entre 0% hasta 10% en peso (equivalente a un rango entre 0 y 5% en volumen) para poder observar el fenómeno donde a cierta concentración (umbral de percolación) todas las partículas se interconectan entre ellas formando una red de conectividad a lo largo de la resina y comparar entre los diferentes experimentos la conductividad eléctrica superficial.

Los experimentos 1 y 2 vs. 3 y 4 reflejan un experimento tipo factorial de 2 variables y 2 niveles (2²) mediante el cual se podrá validar el efecto de tratamiento de oxidación de las partículas (1,3 contra 2,4) y del impacto de la morfología de las partículas así como poder detectar alguna interacción entre estas dos variables en caso de que existiera.

4.1.3 Metodología

4.1.3.1 Mezclado ultrasónico

Para el mezclado asistido por ultrasonido, las partículas fueron primeramente disueltas en 4 gramos de tolueno en un vaso de precipitado de 50 ml y colocadas en un baño ultrasónico (Branson modelo 2510) a una frecuencia de 42 kHz, alcanzando una temperatura máxima de 50° C.

Posteriormente las partículas eran incorporadas y mezcladas durante 30 segundos con agitación mecánica colocando después las muestras en el baño ultrasónico por una hora.

4.1.3.2 Tratamiento de Partículas (Funcionalización)

Cien (100) gramos de grafito se mezclaron con 300 ml de ácido nítrico concentrado al 70% e introducidos en un matraz para ser calentados sobre una plancha de calentamiento con agitación magnética.

Un condensador tipo “west” fue colocado con la ayuda de un soporte universal para reflujar ácido nítrico al llegar a su temperatura de ebullición.

Un termopar tipo “K” fue colocado en el matraz para monitorear la temperatura.

La solución fue calentada y agitada durante 6 horas y la temperatura fue monitoreada para mantenerla en un rango de 90 y 100 grados centígrados, rango en el cual se pudo apreciar el proceso de generación de gases NO_x y representada en la figura 4.3.

El condensador fue enfriado mediante flujo continuo de agua a temperatura ambiente (cual temperatura).

Después de transcurridas las 6 horas totales de esta fase de la prueba, se dejó sedimentar las partículas durante 24 horas y se decantó la mayor cantidad posible de ácido nítrico, la pasta restante fue enjuagada y centrifugada en varias ocasiones hasta obtener un pH de 5.

La pasta obtenida de lavado y centrifugación se metió a secar en un horno a 40 °C hasta mantener peso constante.



Figura 4.2 Arreglo de Sistema para Reflujo de HNO_3



Figura 4.3 Generación de Gases NO_x

4.1.3.3 Formación de Películas

La figura 4.4.1 muestra una placa de forma rectangular, de material resistente a temperatura y aislador eléctrico, se limpió con acetona y se colocaron 2 capas en forma de tiras de cinta adhesiva resistente a temperatura (con un grosor de 0.125 mm total) en 3 zonas de la placa con la finalidad de utilizarlos como guía para poder obtener una película homogénea.

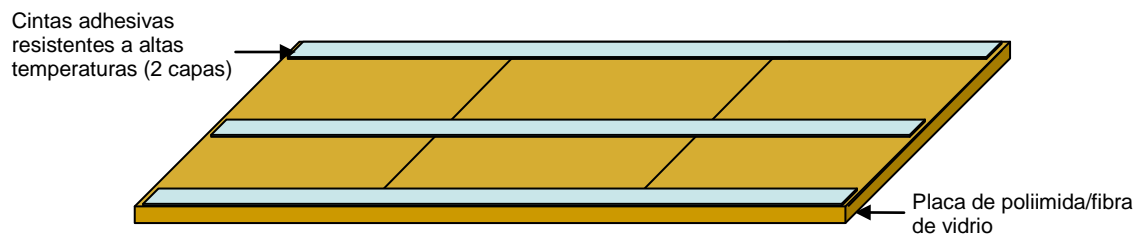


Figura 4.4.1 Preparación de Placa

Las mezclas obtenidas bajo los diferentes esquemas de los experimentos antes mencionados fueron aplicadas en cada una de las zonas de la placa de acuerdo a lo descrito en la figura 4.4.2 para posteriormente someterlas ya sea a tratamiento por microondas o introducirlas directamente al horno para curar la resina.

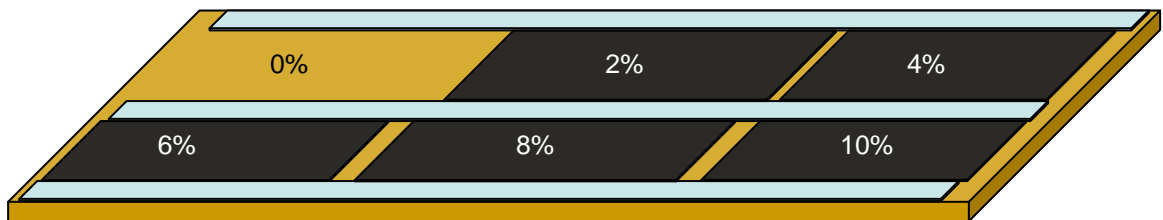


Figura 4.4.2 Aplicación de Películas sobre Placa

4.1.3.4 Formación de laminado

Se fabricaron laminados con y sin nanofibras de carbono. Se utilizaron 4 capas de material de tela de fibra de carbono por laminado.

La orientación de las capas utilizada fue: [0/90,0/90,0/90,0/90]. Se utilizó plástico perforado tipo “P3” con un % de área perforada de 0.14% y diámetro promedio de perforación de 0.38 mm para permitir el escape de especies volátiles y flujo de resina durante el curado. Condiciones estándares de fabricación y manufactura de materiales compuestos ^[45-49] fueron utilizados para apilar y embolsar el laminado. La figura 4.5.1 describe el arreglo de orden de embolsado. Figuras 4.5.2 y 4.5.3 muestra las imágenes reales del proceso de “wet layup” y embolsado de acuerdo al esquema descrito en figura 4.5.1.

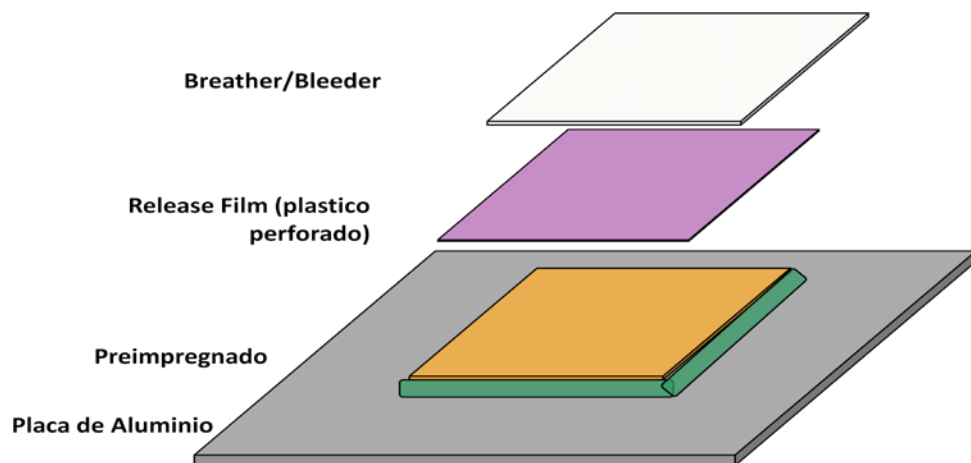


Figura 4.5.1 Arreglo de capas y embolsado para curado en autoclave



Figura 4.5.2 Wet layup del laminado de fibra de carbono y resina con nanofibras

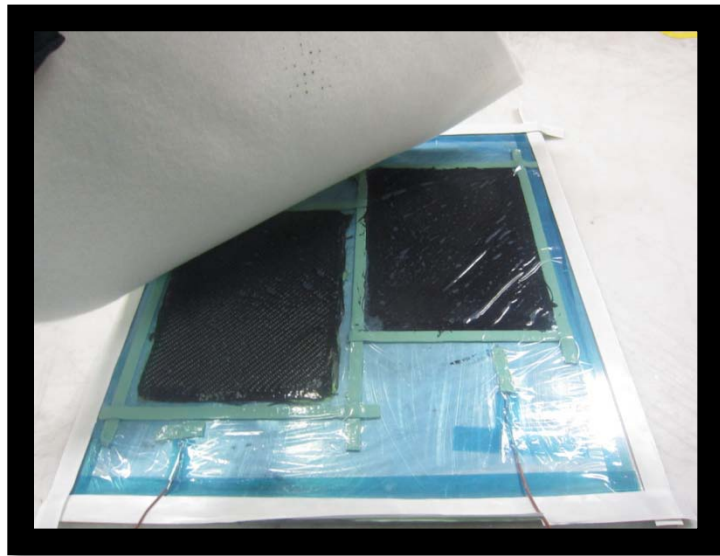
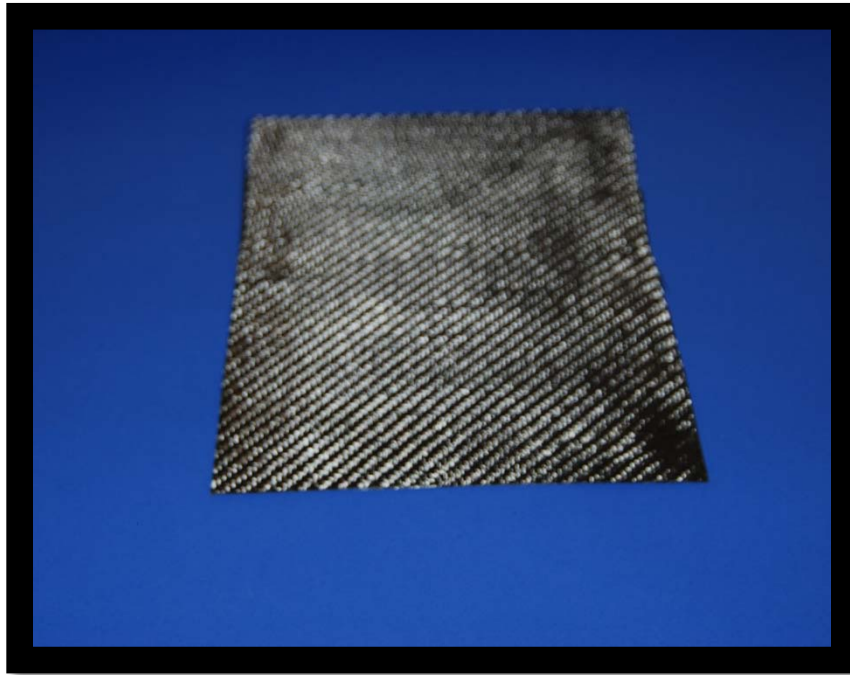


Figura 4.5.3 Embolsado de laminados antes de curado



4.5.4 Laminado obtenido después de curado

4.1.3.5 Curado en horno

Todas las placas al final se introdujeron en un horno de convección para ser polimerizado bajo el siguiente ciclo:

Tabla 4.2 Ciclo de curado de películas.

Temperatura	Tiempo (horas)
115°C (239°F)	2
170°C (338°F)	2
210°C (410°F)	2

Finalmente se dejaron normalizar por 24 horas a una temperatura de 18-20°C y una humedad relativa de 30-40%.

4.1.3.6 Curado en autoclave

El ciclo de curado utilizado fue con una rampa de estabilización a 240°F y posteriormente incrementar a 350°F con intervalos de presión de 45 psi en primer rampa y 90 psi en temperatura de curado. Los detalles de los tiempos exactos de curado e intervalos de presión no podrán ser divulgados en esta disertación debido a acuerdos de confidencialidad con la empresa Honeywell Aerospace.

El curado de los laminados fue realizado buscando la menor distorsión en base al apilamiento junto con parámetros que favorecieran una buena calidad del laminado ^[50-59]. El espesor promedio obtenido fue 2 mm por capa. El espesor total del panel fue de 8 mm.

Tabla 4.3 Ciclo de curado de laminados

Temperatura	Tiempo (horas)
115.5°C (240°F)	1-2
176.6°C (350°F)	1-3

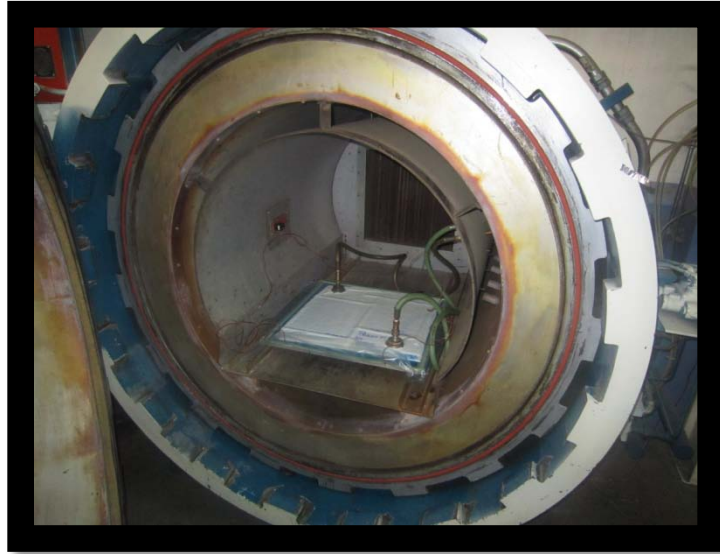


Figura 4.5.5 Curado de Laminado de 4 Capas en Autoclave

4.1.3.7 Medición de la resistividad superficial

Las mediciones de resistividad eléctrica superficial fueron realizadas en cumplimiento con la norma ASTM D-257 de placas paralelas medidas en un rango entre 1×10^3 hasta 1×10^{13} ohm/cuadrado con un equipo marca Staticide Modelo ACL-385.

4.2 Resultados

4.2.1 Mezclado Ultrasónico

Las partículas fueron diluidas en tolueno y dispersado por medio de un baño ultrasónico, posteriormente la solución fue incorporada a la resina a diferentes concentraciones y de nuevo dispersada en el baño ultrasónico.

Películas delgadas de las mezclas a diferentes concentraciones fueron aplicadas en una superficie aislante, curadas en horno de convección natural y posteriormente la resistividad eléctrica fue medida para cada una de las mezclas, los resultados fueron graficados en la figura que se muestra a continuación.

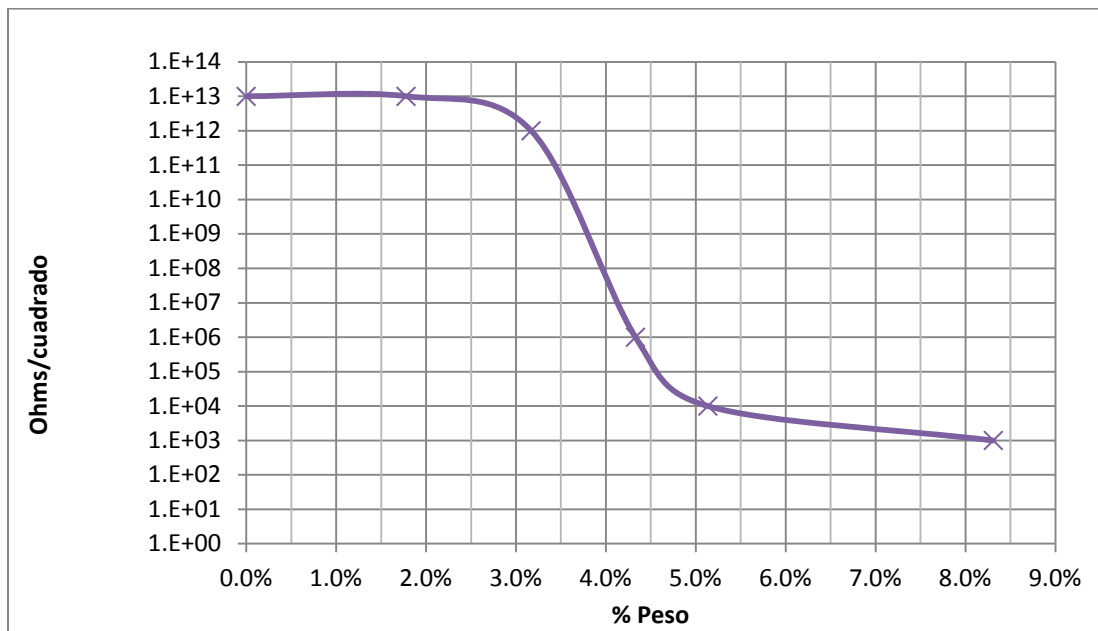


Figura 4.6 Gráfica de resistividad eléctrica vs concentración de nanopartículas

Para el caso de la mezcla por medio de ultrasonido se observa un comportamiento similar al mezclado mecánico; entre 4%-5% hay un cambio significativo en la resistividad superficial, sin embargo a mayor concentración aún se presenta otro decremento en los valores obtenidos, en el gráfico se puede apreciar que el nivel mínimo que se pudo obtener mediante este proceso fue de valores de la magnitud de 10^4 ohm/cuadrado.

4.2.2 Partículas funcionalizadas

Las partículas fueron tratadas de disolver bajo distintos solventes como el agua y alcohol isopropílico, acetona y tolueno, posterior al tratamiento de oxidación, se repitió el ejercicio para observar algún efecto, la figura a continuación muestra los resultados.

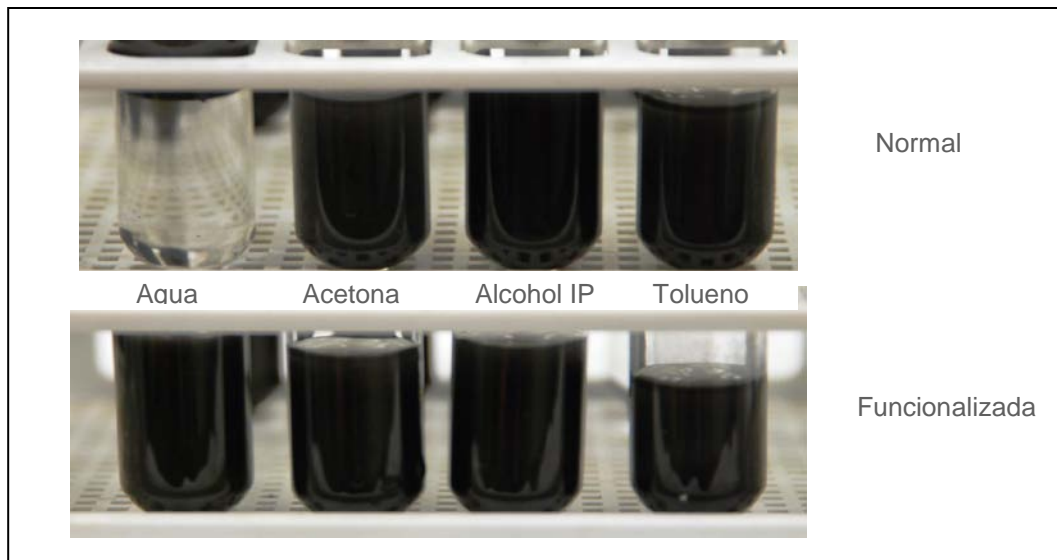


Figura 4.7 Solubilidad de las partículas

El efecto más notorio como puede apreciarse en la figura 4.7 fue la solubilidad en agua, las partículas de grafito fueron totalmente insolubles mientras que al ser sometidas al tratamiento de oxidación se tornaron totalmente solubles, esto da un indicio del éxito de integrar grupos funcionales a la estructura, para los demás casos de acetona, alcohol y tolueno no se observó diferencia significativa.

Las partículas obtenidas con el tratamiento de oxidación fueron mezcladas por medio de un baño ultrasónico a diferentes concentraciones.

Películas delgadas fueron aplicadas sobre una placa y posteriormente sometidas al ciclo de curado en un horno de convección.

Una vez curadas ambas placas, a las películas delgadas se les midió su conductividad superficial y se graficaron los resultados como se muestran en la figura 4.8.

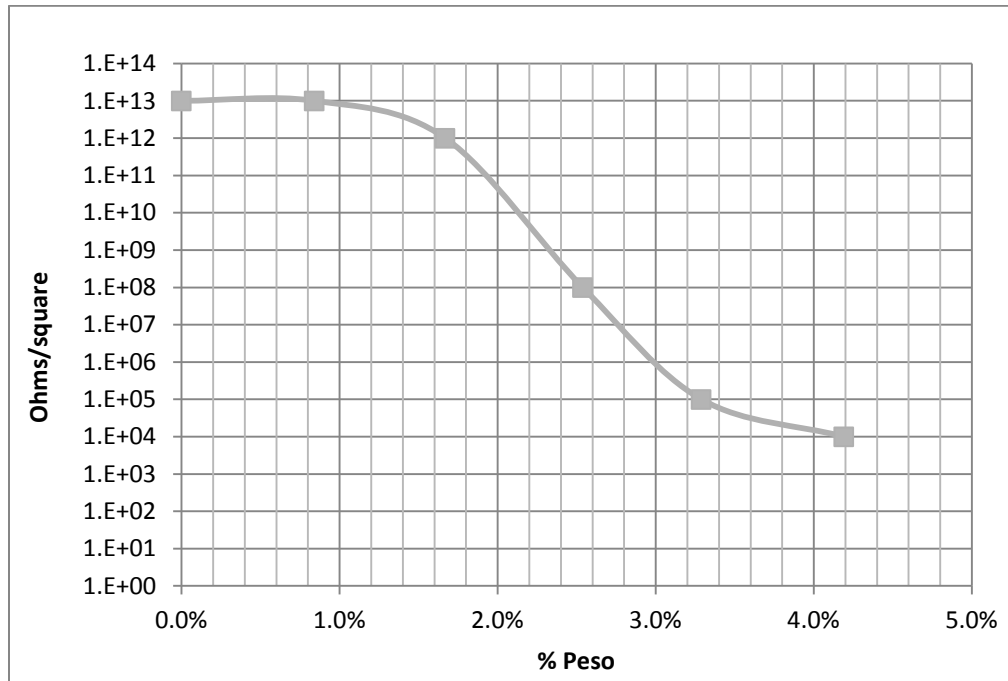


Figura 4.8 Gráfica de resistividad eléctrica superficial vs concentración de nanopartículas funcionalizadas

Los resultados muestran que se requiere un rango de concentración menor para llegar al umbral de percolación en la resistividad eléctrica superficial, entre los valores de 3%-4% se puede observar cómo la lectura disminuye a un nivel de 10^4 ohm/cuadrado y llegando hasta un mínimo de 10^3 ohm/cuadrado a alta concentración.

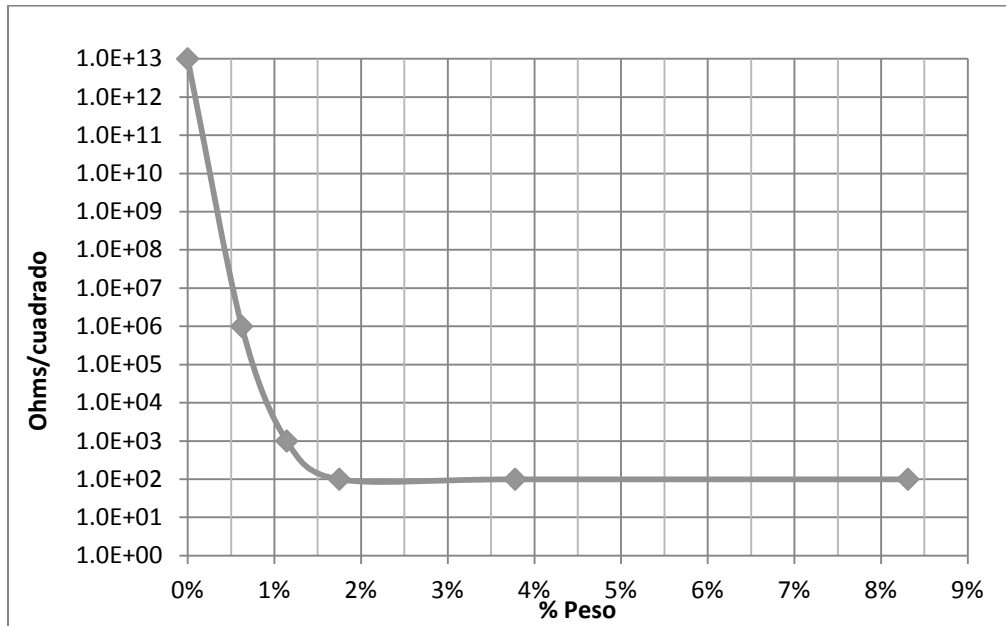


Figura 4.9 Gráfica de resistividad eléctrica superficial vs concentración de nanofibras

Los resultados muestran que se requiere un rango de concentración menor para llegar al umbral de percolación en la resistividad eléctrica superficial, entre los valores <2% y se puede observar cómo la lectura disminuye llegando hasta un mínimo de 10^2 ohm/cuadrado a alta concentración.

Una muestra de resina con partículas funcionalizadas en una concentración de 6% en peso fue analizada por DSC por duplicado obteniendo los siguientes termogramas.

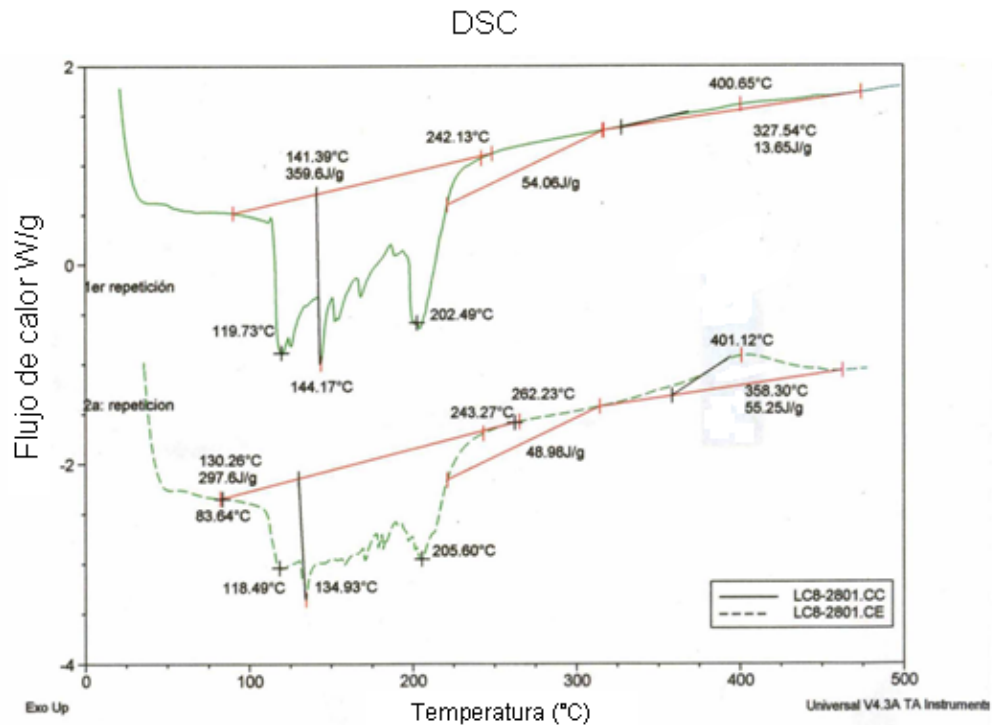


Figura 4.10 Termogramas de mezcla de polímero y partículas funcionalizadas

A partir de 118-119°C se observa una señal endoterma derivada de la evaporación de solventes, para este caso tolueno, el que fue utilizado para dispersar las partículas, seguido de una segunda devolatilización a 135-144°C originado por la evaporación de xileno, entre ese punto y los 200°C una serie de ligeras exotermas y endotermas se observan, las cuales no se presentaron en la resina pura.

Una hipótesis es que este comportamiento puede ser el efecto derivado de la interacción entre los grupos funcionales obtenidos de las partículas y la

resina, posteriormente la señal de endoterma a 200-205°C indica la evaporación del n-metil pirrolidona y un fin de reacción a los 350°C aproximadamente, al igual que el termograma de la resina pura se observa una segunda exoterma en el rango de los 350 – 450°C

La figura 4.11 muestra el resultado de las mediciones de resistividad eléctrica vs concentración de nanofibras.

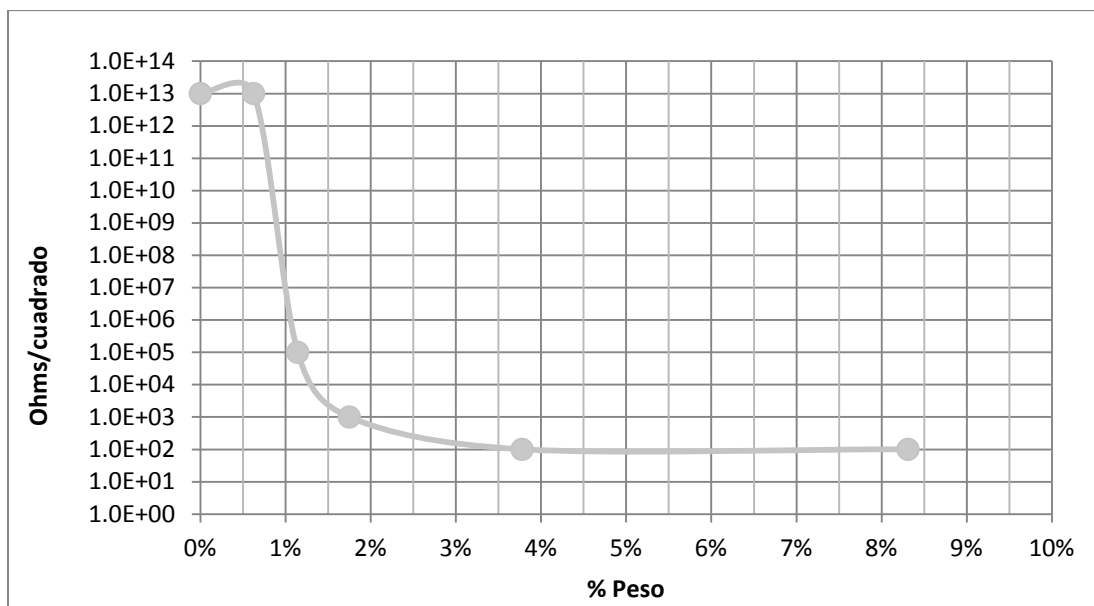


Figura 4.11 Resistividad eléctrica vs. concentración en nanofibras de carbono funcionalizadas

4.2.3 Integración de resultados

De acuerdo al diseño de experimentos, se puede agrupar la información en cuatro gráficos comparativos, en los primeros 2 se comparará la morfología a diferentes tratamientos (con y sin oxidación) mientras que en los últimos dos gráficos se compararán los tratamientos a diferentes morfologías.

En la figura 4.12 y 4.13 se podrá observar el efecto de la morfología; diferenciando en cada figura el comportamiento con y sin oxidación por separado.

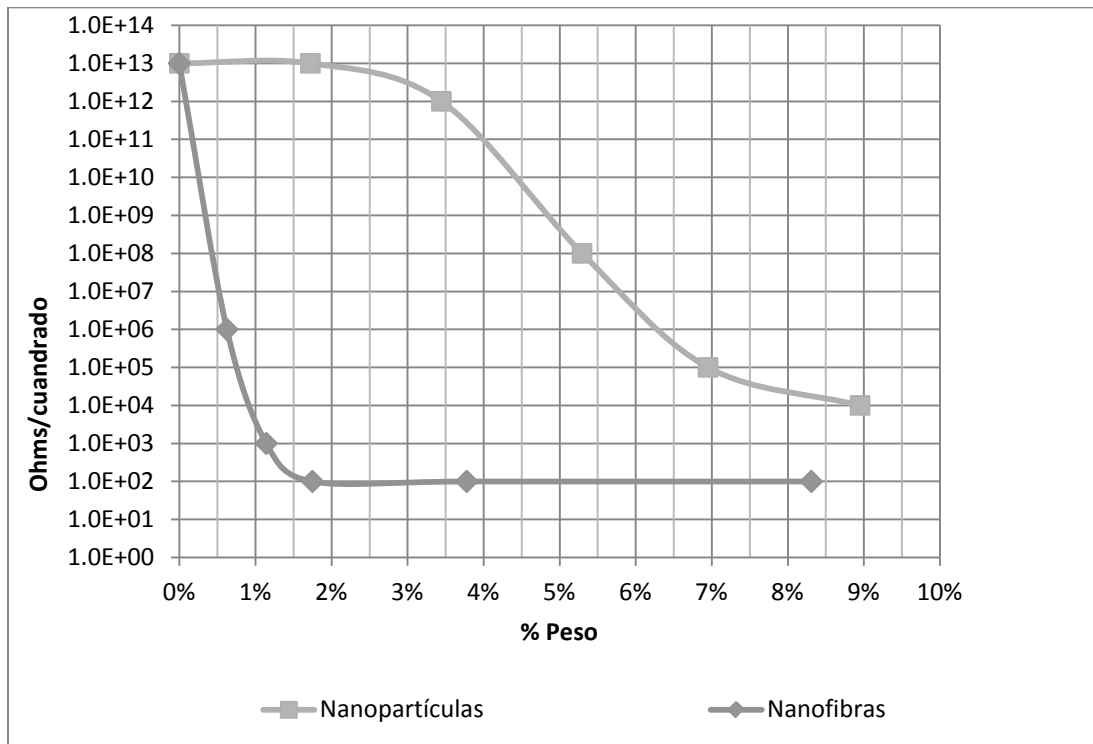


Figura 4.12 Resistividad eléctrica vs concentración en nanopartículas y nanofibras de carbono

Se puede observar en la figura 4.12 la diferencia entre el umbral de percolación donde en las nanopartículas es $<1\%$ y las nanofibras $3\%<5\%$, existe una diferencia muy significativa debido a la diferencia en morfología.

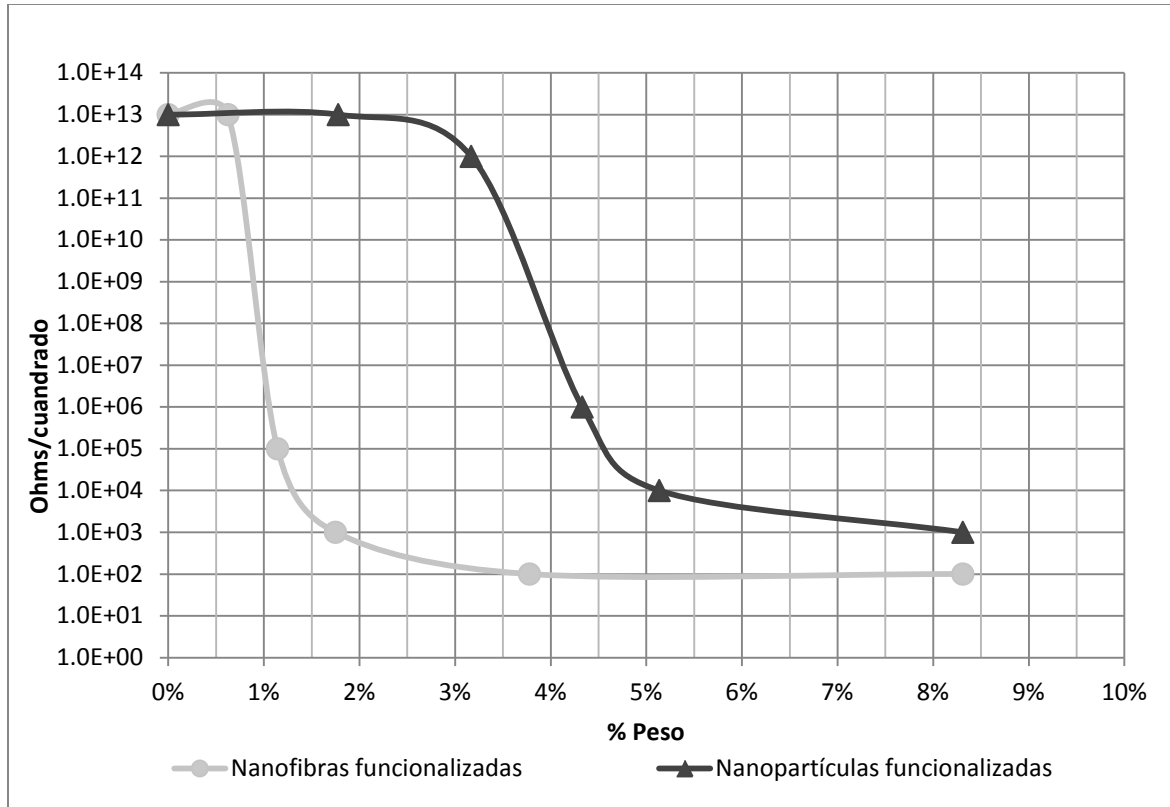


Figura 4.13 Resistividad eléctrica vs concentración en nanopartículas y nanofibras de carbono con tratamiento de oxidación

En la figura 4.13 se aprecia que el umbral de percolación en las nanopartículas es $1\%<2\%$ y en las nanofibras $3\%<4\%$, al igual que en las partículas sin tratamiento de oxidación la diferencia es significativa entre ambos debido al efecto de morfología.

En la figura 4.14 y 4.15 se podrá observar el efecto de los tratamientos de funcionalización (oxidación) diferenciando en cada figura el comportamiento en cada una de las morfologías.

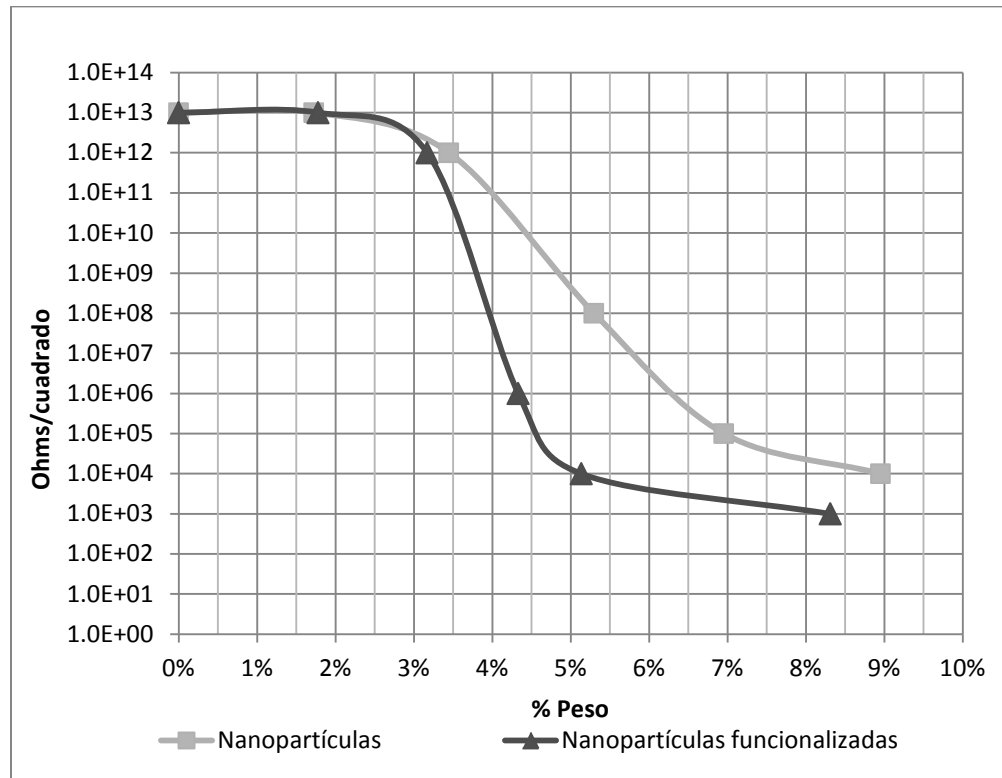


Figura 4.14 Resistividad eléctrica vs concentración en nanopartículas de carbono con y sin tratamiento de oxidación

En la figura 4.14 se observa que el umbral de percolación en las nanopartículas con y sin tratamiento es 3%<5%, sin embargo las partículas funcionalizadas alcanzan una estabilidad más rápida en comparación con las que no cuentan con el tratamiento. A altas concentraciones se observa también que las partículas con tratamiento alcanzan un valor de conductividad eléctrica superficial menor llegando al límite inferior de medición del equipo.

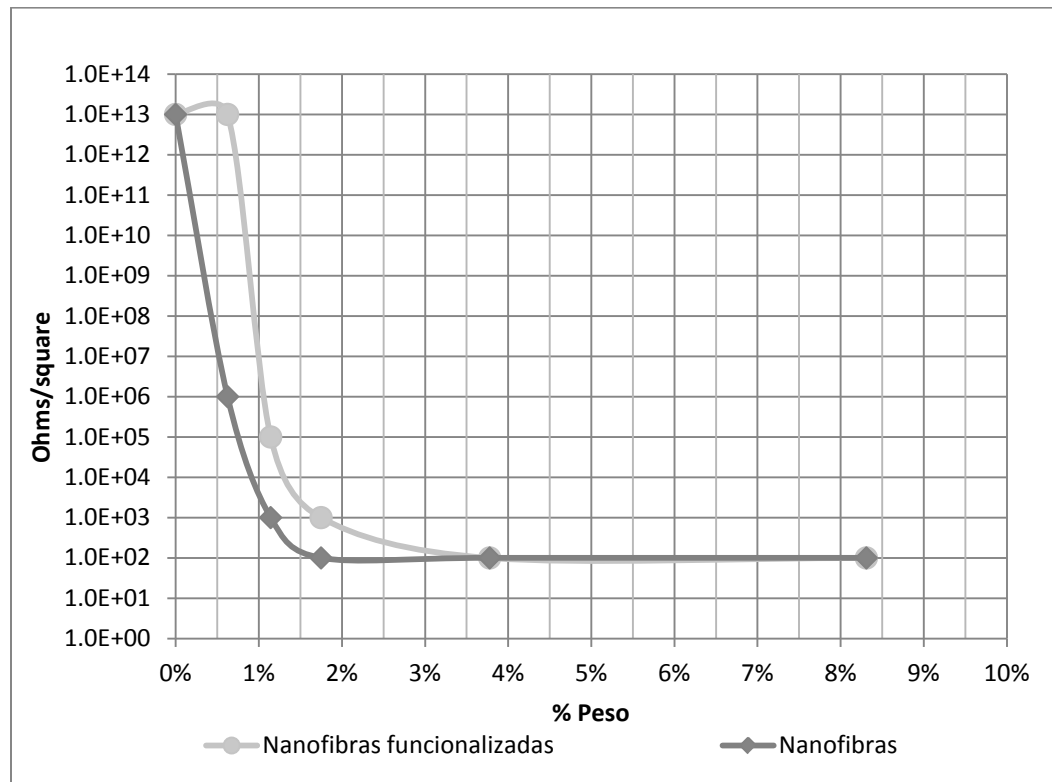


Figura 4.15 resistividad eléctrica vs concentración en nanofibras de carbono con y sin tratamiento de oxidación

En la figura 4.15 se puede apreciar que el umbral de percolación en las nanopartículas con y sin tratamiento es <1% para ambos, sin embargo la partículas no funcionalizadas alcanzan una estabilidad a una concentración menor, se observa también que el efecto es contrario al de las nanopartículas donde las que tienen el tratamiento el desempeño es superior, esto se corrobora al observar las fibras en el microscopio electrónico de barrido, donde se puede apreciar que las fibras sin oxidación no se encuentran aglomeradas de la misma manera que las que se oxidaron, donde se puede apreciar que las fibras sin

oxidación no se encuentran aglomeradas de la misma manera que las que se oxidaron, lo cual impacta significativamente (se requiere el doble de concentración comparado con las nanofibras sin oxidar) para poder llegar al umbral de percolación.. A altas concentraciones se observa que ambos casos alcanzan el mismo valor de conductividad eléctrica superficial llegando al límite inferior de medición del equipo.

CAPÍTULO 5 Conclusiones y recomendaciones

- Se logró desarrollar un ciclo de curado para este sistema utilizando presión de autoclave y obtener un laminado utilizando una matriz polimérica utilizando nanofibras de carbono.
- Las condiciones para determinación del ciclo de curado obtenidas en base a los termogramas y espectros infrarrojos fueron aceptables, ambos laminados se obtuvieron consolidados en las capas
- El tratamiento de las partículas de grafito disminuye por lo menos en un factor de 4 niveles en la escala logarítmica, el valor mínimo de resistividad; sin embargo para el caso de nanofibras no se obtiene esta ventaja, al corroborar con las imágenes de microcopia electrónica de barrido se concluye que es debido a la aglomeración y entrelazado de las fibras que se obtiene a consecuencia del proceso de oxidación, esto dificulta la dispersión de las fibras a pesar del efecto del baño ultrasónico, se sugiere continuar investigando en métodos más eficientes para oxidación de fibras minimizando aglomeración o otras líneas de investigación en dispersión y mezclado a diferentes frecuencias en ultrasónico

- El termograma por DSC mostró la probabilidad de interacción química entre las partículas y la resina. La solubilidad de las partículas tratadas en agua brindan un beneficio para esta resina en particular, debido a que éste es uno de los subproductos derivados de la polimerización por condensación, y la presencia de agua en el sistema puede tener como efecto una dispersión pobre o aglomeración durante la polimerización.
- El mezclado y la dispersión de las partículas en la matriz polimérica juegan un papel muy importante en la conductividad/resistividad eléctrica del materia, el mezclado ultrasónico demuestra un mayor desempeño comparado con el mecánico al disminuir el umbral de percolación pero sin embargo la morfología de las partículas proporcionaron el mayor impacto.
- Las nanofibras fueron las que mostraron el mejor desempeño en conductividad eléctrica superficial, se pudieron obtener valores que son aceptables para el rango de disipación estática en un rango de concentración menor al 1% de peso, lo cual es de gran valor agregado debido a su impacto en las propiedades de viscosidad y flujo al momento de realizar laminados.

- Existe una interacción entre la morfología y tratamiento de las partículas; los experimentos con nanofibras sin oxidar y dispersión por ultrasonido fueron los que obtuvieron los mejores resultados.
- Se recomienda continuar con la caracterización en laminados con respecto a propiedades mecánicas, asimismo con el impacto en la energía superficial, interacción en uniones con otros laminados o metales por medio de adhesivos.

GLOSARIO

Alicíclico: Compuestos orgánicos constituidos por carbono e hidrógeno en los cuales los átomos de carbono forman cadenas cerradas o cíclicas.

Alifáticas: Compuestos orgánicos constituidos por carbono e hidrógeno en los cuales los átomos de carbono forman cadenas abiertas

Alotrópica-Alotropía: Propiedad que poseen determinados elementos químicos de presentarse bajo diferentes estructuras moleculares.

Análisis Termogravimétrico: Prueba realizada a compuestos para determinar un cambio de peso en relación a su temperatura.

Solvente aprótico: Solventes que no pueden donar enlaces de hidrógeno.

Catalizadores: Sustancia que puede cambiar la velocidad de reacción.

Coloides: Sistema compuesto por dos fases una continua, por lo general un fluido y una dispersa, por lo general un sólido.

Compósito/compuesto: Material compuesto por 2 o más materiales.

Condensación: Mecanismo de reacción de algunos en el que al reaccionar genera agua por lo general.

Curar: Proceso de endurecimiento de un material, en polímeros es utilizado como expresión equivalente a la polimerización.

DSC (Differential Scanning Calorimetry): técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura

Endoterma/endotérmica: Proceso o reacción que absorbe energía en la forma de calor.

Espectro: Imagen o registro gráfico que presenta una sustancia al ser excitada y posteriormente analizada

Esterificación: Proceso químico por el cual se obtiene un éster, normalmente generado a partir de la reacción de un ácido orgánico y un alcohol.

Exoterma/exotérmica: Proceso o reacción que libera energía en la forma de calor

Fulereo: Forma alotrópica del carbono, es la tercera más estable partiendo del diamante y el grafito.

Funcionalización: Proceso químico por el cual se insertan grupos funcionales reactivos a un material.

Monómero: Es la molécula considerada como la unidad mínima de un polímero.

Percolación, teoría de: Describe el comportamiento de agrupaciones aleatorias de partículas en una gráfica.

Percolación, umbral de: Es el término que define la formación de una conectividad de largo alcance a través de un sistema aleatorio. Valor crítico en el cual la conectividad infinita en un sistema ocurre.

Polimerización: Proceso químico por el cual monómeros se entrelazan entre, y asea de manera lineal, ramificada o tridimensionalmente, dando así lugar a una molécula de mayor peso.

Reómetro: Equipo utilizado para medir viscosidad de un material.

Resina: Sustancia que pueden sufrir un proceso de polimerización o secado dando a lugar una sustancia sólida.

Termograma: Gráfica resultante de un análisis térmico (DSC, DTA)

Transición vítrea: Cambio termodinámico que se da en materiales en el que pasan de un estado amorfo a cristalino o viceversa.

Viscosidad: Medida de resistencia de un material (fluido) a la deformación o al flujo.

Volatilizar: Proceso de remoción de solventes en un sistema.

REFERENCIAS

- [1] Ounaies, C. Park, K.E. Wise, E.J. Siochi, J.S. Harrison. Electrical properties of single wall carbon nanotube reinforced polyimide composites. *Composites Science and Technology* 63 (2003) 1637-1646.

- [2] Xiaowen Jiang, Yuezheng Bin, Masaru Matsuo. Electrical and mechanical properties of polyimide-carbon nanotubes composites fabricated by in situ polymerization. *Polymer* 46 (2005) 7418-7424.

- [3] Siochi, Emilie J. et.al Melt processing of SWCNT-polyimide nanocomposite fibers. *Composites part B* (2004), 439-446.

- [4] Cheol Park, Zoubeida Ounaies, Kent A. Watson, et. al. Dispersion of single wall carbon nanotubes by in situ polymerization under sonication. *Chemical Physics letters* 364 (2002) 303-308.

- [5] Petra Pötsche; A Janke Leibniz; A A Bhattacharyya; H Goering. Composites made from thermoplastic polymers with carbon nanotubes. *International Polymer Science and Technology*; 2005; 32, 6; ProQuest Science Journals.

- [6] Saib, Aimad, Bednarz, Lukasz et.al. Carbon nanotube composite for broadband microwave absorbing materials. *IEE transactions on microwave theory and techniques*. Vol. 54. No. 6 June 2006.

- [7] Aiping Yu, Hui Hu, Elena Bekyarova, Mikhail E. Itkis, Jumbo Gao, Bin Zhao, Robert C. Haddon. Incorporation of highly dispersed single-walled carbon nanotubes in a polyimide matrix. *Composites Science and Technology* 66 (2006) 1190-1197.

- [8] Bao-Ku Zhu, Shu-Hui Xie, Zhi-Khang Xu, You-Yi Xu. Preparation of polyimide/multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) nanocomposites. *Composites Science and Technology* 66 (2006) 548-554

- [9] Volsken, W. et.al. Polyimides: synthesis, characterization and properties. Ed. Mittal K.L. Plenum. N.Y. 1984. pp 163-171
- [10] Volksen, W. Adv. Polym. Sci. 1994, 117, 111.
- [11] Harris, F.W., Polyimides, Ed. Wilson D., Stenzenberger, H.D., Hergenrother, P.M., Chapman and Hall, New York, 1990, Chapter 1.
- [12] Vinogradova, S. V.; Vygodskii, Ya. S.; Vorob'ev, V. D.; Churochkina, N. A.; Chudina, L. I.; Spirina, T. N.; Korshak, V. V. Polym. Sci. USSR (Engl. Transl.). 1974, 16, 584.
- [13] Ranney, M. W. in Polyimide Manufacture, Noyes Data Corp., Park Ridge, NJ, 1971.
- [14] Wallach, M. L. J. Polym. Sci. Part A-2 1969, 7, 1995. Harris, F. W.; Hsu, S. L.-C. High Perf. Polym. 1989, 1, 3.
- [15] Sonnett, J. M.; Gannett, T. P. in Polyimides, Fundamentals and Applications, Ghosh, M.K.; Mittal, K. L. (Eds.), Marcel Dekker: New York, 1996, p151.
- [16] Gerashchenko, Z. V.; Vygodskii, Ya. S.; Slonimskii, G. L.; Askadskii, A. A.; Papkov, V. S.; Vinogradova, S. V.; Dashevskii, V. G.; Klimova, V. A.; Sherman, F. B.; Korshak, V. V. Polym. Sci. USSR (Engl. Transl.) 1973, 15, 1927.
- [17] Moy, T.M. et. Al. Polymer, 1993, 34.
- [18] Greenwood, N.N, Earnshaw, A. Chemistry of the elements. U.K. Butterworth Heinemann. 1998. pp 274-275
- [19] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F and Smalley R E 1985 C60 Buckminsterfullerene Nature 318 162–3

- [20] Person, Hugh, O. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. N.J. NOYES. 1993
- [21] Holzinger, M.Abraham, Juergen. Et. Al. Functionalization of single walled carbon nanotubes with (R-)oxycarbonil nitrenes. J. Am. Soc. 2003 8566-8580.
- [22] Darron E. Hill, Yi Lin, Apparao M. Rao, Lawrence F. Allard, Ya-Ping Sun. Functionalization of carbon nanotubes with polystyrene. *Macromolecules* 2002, 35, 9466-9471
- [23] Dapeng Li, Gang Sun. Coloration of textiles with self-dispersible carbon black nanoparticles. *Dyes and pigments* 72 (2007) 144-149.
- [24] K.László, K. Josepovits, E. Tombácz, Analysis of Active Sites on Syntethic Carbon Surface by Various Methods, *Analytical Sciences*, 17, Supplement, pp. i1741-i1744, (2001).
- [25] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, *Microwaves in organic and organometallic synthesis*, International microwave power institute, 26, 1, pp 3-17, (1991).
- [26] S. Deshayes, M. Liagre, A. Loupy, J.L. Luche, A. Petit, *Microwave Activation in phase transfer catalysis*, *Tetrahedron*, 55, pp 10851-10870, (1999).
- [27] Lewis DA, Summers JD, Ward TC, McGrath JE (1992) *Polym Sci. A. Polym Chem* 30:1647
- [28] K.J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, and P.A. Ramakrishnan. *Synthesis of Inorganic Solids Using Microwave*, *Chem. Mater.*, 11, 882-895, (1999).
- [29] Yeganeh, Hamid. Tamami, Bahman. Ghazi, Iraj. A novel method for preparation of aromatic polyimides via microwave-assisted polycondensation of aromatic dianhydrides and diisocyanates. *European Polymer Journal* 40. (2004). 2059-2064

- [30] Rodríguez, Manuel. 2006. Síntesis y caracterización de geles precursores de carburo de boro obtenidos mediante sol-gel y microondas. Tesis doctoral. Monterrey, N.L. UANL.
- [31] Olmedo, L. Houquebie, P. Jousse, F. Microwave properties of conductive polymers. *Synthetic metals* 69 (1995) 205-208
- [32] Mordkovich VZ. Carbon nanofibers: a new ultrahighstrength material for chemical technology. *Theor Found Chem Eng* 2003;37(5):429–38.
- [33] Hammel, E; Tang, X. Trampert, M; Schmitt, T; et. al. Carbon nanofibers for composite applications. *Carbon*. 2004
- [34] Endo M. Grow carbon fibers in the vapor phase. *Chem Tech*. 1988;18:568–76.
- [35] Endo M, Kim YA; Hayashi T; Yanagisawa T; Muramatsu H; Ezaka M, et al. Microstructural changes induced in “stacked cup” carbon nanofibers by heat treatment. *Carbon*. 2003;41(10):1941–7.
- [36] Lawrence JG, Berhan LM, Nadarajah A. Elastic properties and morphology of individual carbon nanofibers. *ACS Nano*. 2008;2(6):1230–6.
- [37] Uchida T, Anderson DP, Minus ML, Kumar S. Morphology and modulus of vapor grown carbon nano fibers. *J Mater Sci*. 2006;41:5851–6.
- [38] Endo M, Kim YA, Hayashi T, Nishimura K, Matusita T, Miyashita K, et al. Vapor-grown carbon fibers (VGCFs): basic properties and their battery applications. *Carbon*. 2001;39(9):1287–97.
- [39] Mukhopadhyay K, Porwal D, Lal D, Ram K, Narayan Mathur G. Synthesis of coiled/straight carbon nanofibers by catalytic chemical vapor deposition. *Carbon* 2004

- [40] Lavin JG. Fracture of carbon fibers. In: Elices M, Llorca J, editors. Fiber fracture. Oxford: Elsevier Science; 2002.
- [41] Endo M, Kim YA, Hayashi T, Nishimura K, Matusita T, Miyashita K, et al. Vapor-grown carbon fibers (VGCFs) – basic properties and their battery applications. Carbon 2001
- [41] Zhou YX, Pervin F, Jeelani S. Effect vapor grown carbon nanofiber on thermal and mechanical properties of epoxy. J Mater Sci 2007.
- [42] Patton RD, Pittman CU, Wang L, Hill JR. Vapor grown carbon fiber composites with epoxy and poly(phenylene sulfide) matrices. Compos Part A 1999
- [43] Jimenez GA, Jana SC. Electrically conductive polymer nanocomposites of polymethylmethacrylate and carbon nanofibers prepared by chaotic mixing. Compos Part A 2007
- [44] Choi YK, Sugimoto K, Song SM, Gotoh Y, Ohkoshi Y, Endo M. Mechanical and physical properties of epoxy composites reinforced by vapor grown carbon nanofibers. Carbon 2005
- [45] Tsai, S.W. Composites Design, 4th Ed. Think Composites, 1988.
- [46] Jones, R.M. Mechanics of Composite Materials. McGraw-Hill, 1975
- [47] ASM Handbook Volume 21 Composites. Ohio 2001.
- [48] Composites, Engineered Materials Handbook, Volume 1, ASM International, Ohio, May 1988.
- [49] The Composite Materials Handbook, MILHDBK-17, Department of Defense. (DoD) release: Vol 1E, Materials Sciences Corporation, University of Delaware, and Army Research Laboratory, 2000

- [50] Hahn HT, Pagano NJ. Cure stress in composite laminates. J Compos Materials. 1975
- [51] White SR, Kim YK. Process-induced residual stress analysis of AS4/3501-6 composite material. Mech Compos Mater Struct 1998.
- [52] Sánchez Cabezudo, Marta; Prolong, Margarita; Salom, Catalina; Masegosa, Rosa M. Cure kinetics of epoxy resin and thermosetting polymer. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2006
- [53] White SR, Hahn HT. Process modeling of composite materials: residual stress development during cure. Part I: model formulation. Journal of Composite Materials. 1992.
- [55]] White SR, Hahn HT. Process modeling of composite materials: residual stress development during cure. Part II: experimental validation. J Compos Mater. 1992
- [56] Hahn HT, Pagano NJ. Cure stress in composite laminates. J Compos Mater. 1975
- [57] Ridgard C. Accuracy and distortion of composite parts and tools: causes and solutions. In: SME, editor. Tooling for composites. SME; 1993. p. 91–113.
- [59] Hamidi, Youssef K.; Dharmavaram, Sudha; Aktas, Levent; Altan, M. Cengiz . Effect of Fiber Content on Void Morphology in Resin Transfer Molded E-Glass/Epoxy. Composites Journal of Engineering Materials and Technology. 2009
- [60] Morgan, P. Carbon fibers and their composites. Boca Raton, FL: CRC Press; 2005.
- [61] Andrews R, Jacques D, Minot M, Rantell T. Fabrication of carbon multiwall nanotube/polymer composites by shear mixing. Macromol Mater Eng 2002

[62] Gelves GA, Sundararaj U, Haber JA. Electrostatically dissipative polystyrene nanocomposites containing copper nanowires. *Macromol Rapid Commun* 2005