

26
3ej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO



FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

"PROPIEDADES MECANICAS Y ELECTRICAS DEL
CONCRETO POLIMERICO REFORZADO CON
NEGRO DE HUMO"

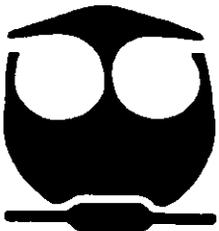
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

ALEJANDRO ROSAS ZAVALA



MEXICO, D. F.

1999

278644

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: PROF. ERNESTINA CERVERA FLORES
VOCAL: PROF. FRANCISCO MIGUEL CASTRO MARTÍNEZ
SECRETARIO: PROF. LEONARDO REJÓN GARCÍA
1er. SUPLENTE PROF. MIRNA ROSA ESTRADA YAÑEZ
2º. SUPLENTE PROF. RUFINO TRINIDAD VELASCO

Sitio donde se desarrolló el tema:

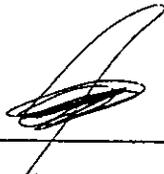
UNIDAD DE MATERIALES Y PROCESOS QUIMICOS DEL
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES ELECTRICAS (IIE)



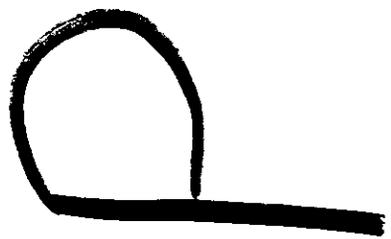
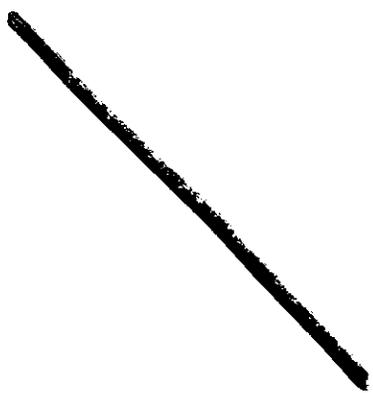
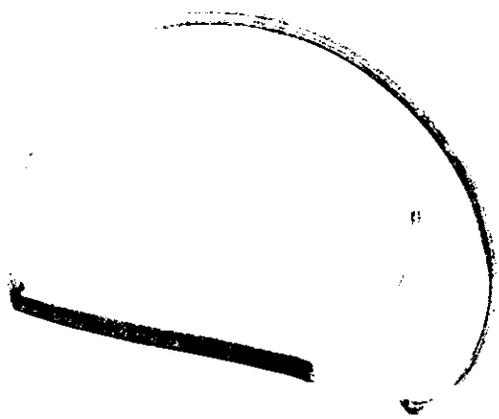
Asesor del Tema:

Dr. Leonardo Rejón García

Sustentante:



Alejandro Rosas Zavala



A la memoria de mi tía Felicitas

-...ya acabé tía y me voy a titular.-

A mis Padres Juan y Juanita:

Todo lo que soy es un granito de ese sueño, sudor y lágrimas suyos.

Gracias por todo papás.

A mis hermanos Juan Antonio e Ismael:

*Cada día nos descubrimos un poco más y aprendemos lo fuerte que somos
juntos.*

A toda mi familia: abuelos, tíos y primos:

Esto es tan sólo un logro más para este gran equipo.

A Yamira y Diana ("Cosa" y "Pinky"):

*Por su amistad tan especial, por todo ese tiempo compartido sin excusas, por
su apoyo y cariño franco y sincero en todo momento, en fin, porque han
llegado justo a tiempo.
Siempre seremos el Salón de la Justicia.*

A Diana Jiménez M.

Gracias por todo tu tiempo; sólo te puedo pagar con más del mio.

*A mis musas de toda la vida estudiantil: Jimena, las Gaby's, Norma, Karina,
Malena, Vero, Maluz, Edu, Shei, Isa, Alina, Grace, Lupita, Nadeshda,
America, Reina, Elba, Maru.*

Gracias por todo amigas dondequiera que se encuentren.

*A mis colegas y amigos: Angel, Augusto, Poncho, Roli, Osvi, Berni, Horacio,
Beto, Victor Hugalde, Luisito, los coleguitas.*

Por todo lo que ya saben.

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto de Investigaciones Eléctricas por todo el apoyo otorgado para la realización de este trabajo.

A mi asesor Leonardo Rejón García por toda la ayuda, amistad y consejos otorgados en el desarrollo de esta tesis.

Al I.Q. Alfredo Maciel del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM por su valiosa ayuda para la realización de las Pruebas Mecánicas de los compuestos.

A todos los ingenieros y técnicos de la Unidad de Materiales y Procesos Químicos del IIE, por todo su apoyo y amistad.

De manera especial a File, Serafín, el Gallo y Nico por su amistad y todos sus consejos en el trabajo de laboratorio y taller.

A mi querida Facultad de Química.

GRACIAS

CONTENIDO

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

CAPÍTULO 2. MATERIALES COMPUESTOS.

2.1. PRINCIPIOS DE POLÍMEROS Y POLÍMEROS REFORZADOS.

2.1.1. POLÍMEROS.	II-1
2.1.1.2. MECANISMOS DE POLIMERIZACIÓN.	II-1
2.1.1.3. ESTRUCTURA POLIMÉRICA.	II-2
2.1.1.4. PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS POLÍMEROS.	II-3
2.1.1.5. COPOLÍMEROS.	II-5
2.1.1.6. CURADO O ENTRECruzAMIENTO DE POLÍMEROS.	II-6
2.1.2. MATERIALES POLIMÉRICOS COMPUESTOS.	II-6
2.1.2.1. CONCRETO POLIMÉRICO.	II-7
2.1.2.1.1 RESINA POLIÉSTER.	II-8
2.1.2.1.2. INICIADORES.	II-9
2.1.2.1.3. TIEMPO DE CURADO.	II-10
2.1.2.1.4. CARGAS O RELLENOS.	II-12
2.2. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS.	
2.2.1. PROPIEDADES PLÁSTICAS Y ELÁSTICAS DE MATERIALES POLIMÉRICOS.	II-13
2.2.2. PROPIEDADES TÉRMICAS DE MATERIALES POLIMÉRICOS.	II-14
2.3. PROPIEDADES MECÁNICAS.	II-16
2.3.1. ADHESION A LA INTERFASE.	II-20

2.4. MODELOS TEÓRICOS DE PROPIEDADES MECÁNICAS.	II-23
---	-------

CAPÍTULO 3. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE COMPÓSITOS.

3.1. NATURALEZA DEL NEGRO DE HUMO COMO RELLENO CONDUCTOR.	III-1
---	-------

3.1.1. ESTRUCTURA DEL NEGRO DE HUMO.	III-1
--------------------------------------	-------

3.1.2. NEGRO DE HUMO CONDUCTOR.	III-2
---------------------------------	-------

3.1.3. EFECTO DE LA DISPERSIÓN.	III-4
---------------------------------	-------

3.2. MECANISMOS DE CONDUCCION EN COMPUESTOS POLIMÉRICOS.	III-6
--	-------

3.2.1. TEORIA DE LA PERCOLACIÓN.	III-6
----------------------------------	-------

3.2.2. EFECTO TÚNEL EN LA CONDUCTIVIDAD DE COMPÓSITOS.	III-8
--	-------

CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

4.1. INTRODUCCIÓN.	IV-1
--------------------	------

4.1.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS REACTIVOS.	IV-1
--	------

4.2. CONCRETO POLIMÉRICO (CP).	IV-4
--------------------------------	------

4.2.1. PREPARACIÓN DEL CONCRETO POLIMÉRICO.	IV-4
---	------

4.2.2. MOLDEO DE PLACAS DE CONCRETO POLIMÉRICO.	IV-6
---	------

4.3. EVALUACIÓN FISICOQUÍMICA.	IV-7
--------------------------------	------

4.3.1. PRUEBAS REOLÓGICAS.	IV-7
----------------------------	------

4.3.1.1. METODOLOGÍA DE PRUEBA.	IV-8
---------------------------------	------

4.3.1.2. METODOLOGÍA DE CÁLCULO.	IV-9
----------------------------------	------

4.3.2. ANÁLISIS TÉRMICO.	IV-11
--------------------------	-------

4.3.2.1. ANALIZADOR TÉRMICO DU PONT®.	IV-12
---------------------------------------	-------

4.3.2.2. ANÁLISIS CALORIMÉTRICO DIFERENCIAL (DSC).	IV-12
--	-------

4.3.2.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).	IV-15
4.4. EVALUACIÓN MECÁNICA.	IV-17
4.4.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS.	IV-18
4.4.2. PRUEBA DE FLEXIÓN.	IV-18
4.4.3. CÁLCULOS.	IV-19
4.5. PRUEBAS ELÉCTRICAS.	IV-20
4.5.1. RESISTIVIDAD SUPERFICIAL.	IV-21
4.5.2. RESISTIVIDAD VOLUMÉTRICA.	IV-21
4.5.3. PREPARACION DE MUESTRAS.	IV-22
4.5.4. METODOLOGÍA DE PRUEBA.	IV-22

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1. ESTUDIO REOLÓGICO DEL CONCRETO POLIMÉRICO.	V-1
5.2. RESULTADOS DEL ANÁLISIS TERMICO DEL CONCRETO POLIMÉRICO CON NEGRO DE HUMO.	V-6
5.2.1. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (DSC).	V-6
5.2.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).	V-9
5.3. EVALUACIÓN MECÁNICA DEL CONCRETO POLIMÉRICO CON NEGRO HUMO.	V-11
5.3.1. EVALUACIÓN DEL ESFUERZO A LA FLEXIÓN.	V-11
5.3.2. EVALUACION DEL MÓDULO DE ELASTICIDAD.	V-12
5.4. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS ELÉCTRICAS REALIZADAS AL CONCRETO POLIMÉRICO CON NEGRO DE HUMO.	V-14

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.

6.1. CONCLUSIONES.	VI-1
6.2. RECOMENDACIONES.	VI-3
REFERENCIAS.	R-1

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Un problema serio que se presenta en las líneas de transmisión y distribución es el "flameo" de aisladores debido a la presencia de un exceso de corriente en la superficie del aislador; ocasionando la falta de suministro eléctrico en algunas zonas urbanas y rurales.

El exceso de corriente en la superficie del aislador se debe a factores ambientales tales como humedad y contaminación. La combinación de estos factores propician la formación de una capa electrolítica en la superficie del aislador, lo cual hace que el aislador deje de funcionar como tal y se produzca una descarga eléctrica.

Para resolver el problema de "flameo" de aisladores se han hecho varias propuestas; una de ellas es la aplicación de una película de silicón sobre la superficie del aislador para evitar la formación de la capa electrolítica. El silicón al ser una sustancia altamente hidrofóbica impide la formación de películas de agua y en vez de eso provoca la formación de pequeñas gotitas^[35]. Sin embargo debido a que el silicón presenta una baja resistencia mecánica, la película se erosiona rápidamente y pierde su carácter hidrofóbico.

Otros estudios^[35] demuestran que un incremento en la temperatura de la superficie del aislador de aproximadamente 4°C sobre la temperatura ambiente, es suficiente para evitar la presencia de humedad cerca del aislador. Bajo este contexto se han desarrollado para este fin aisladores de vidrio recubierto de una capa de material semiconductor hechos a base de una mezcla vítrea de óxido de estaño- antimonio, los cuales bajo ambientes contaminados y operando a un voltaje promedio de 14 kV presentan una vida media de 15 años. La problemática en de este tipo de aisladores estriba en la fragilidad del material, lo cual es un problema serio sobre todo en zonas sísmicas o en lugares con alta actividad mecánica.

Con la finalidad de dar solución a este problema, se esta llevando a cabo un estudio mediante el cual se permita adquirir toda la información necesaria para

desarrollar un aislador de tipo semiconductor a base de un material sintético polimérico, considerando que en los últimos años ha tenido un gran auge el empleo de materiales poliméricos para la fabricación de aisladores eléctricos para uso en ambientes de alta contaminación en sustitución de los productos cerámicos y de vidrio. Las razones por las cuales se ha dado esta preferencia son, sobre todo, por el bajo costo de fabricación, sus propiedades hidrofóbicas; y las propiedades eléctricas y mecánicas que se pueden obtener con estos materiales^[22, 23].

Uno de los materiales con mayor aplicación en el sector eléctrico es el **concreto polimérico (CP)**. El CP es un material sintético, elaborado a base de resina poliéster insaturada y un alto contenido de arena sílice. En el Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) se han realizado una serie de estudios sobre las propiedades del CP para el desarrollo de aisladores eléctricos en sustitución de los aisladores convencionales (cerámicos y vidrio). Así mismo se ha abierto una línea de investigación para la obtención de un aislador eléctrico semiconductor que pueda resolver el problema de flameo de aisladores.

El desarrollo de un aislador eléctrico a base de CP de tipo semiconductor puede lograrse mediante la adición de un material conductor como el **negro de humo (o negro de carbón) CB**, la fibra de carbón o polvos metálicos entre otros a la matriz polimérica del CP. La combinación de estos materiales (CP-CB) se le conoce como **compósito** o **material compuesto**, pues son dos materiales con propiedades distintas unidos para proveer un nuevo material con propiedades combinadas de ambos^[4].

Investigaciones anteriores reportan que para un sistema resina-CB, las propiedades eléctricas de los compósitos obtenidos dependen, entre otros factores, de la concentración de CB^[51,18], comportándose como materiales semiconductores o como materiales conductores; este cambio de propiedades eléctricas se sabe que no es gradual sino de manera brusca y a una determinada

concentración de CB conocida como **punto de percolación** o **volumen de percolación**^[1]. Para explicar este comportamiento eléctrico se han propuesto varias teorías y modelos teóricos como la **teoría de la percolación** y el **efecto túnel**^[8].

En esta investigación se tiene por objetivo determinar la influencia del negro de humo en las propiedades eléctricas y mecánicas del concreto polimérico, así como realizar una caracterización fisicoquímica del material.

Para llevar a cabo dicho objetivo se evaluarán propiedades tales como:

Módulo de Elasticidad a la Flexión.

Esfuerzo a la Flexión.

Conductividad Volumétrica.

Tiempo optimo de vulcanizado(Método Reológico).

Temperatura de Transición Vítrea (Tg).

Temperatura de Degradación.

En el capítulo II de este trabajo se darán los antecedentes teóricos sobre los polímeros y el concreto polimérico; las características y fundamentos del entrecruzamiento o curado de las resinas tipo poliéster, y se hablará sobre las propiedades mecánicas y de los materiales compuestos.

El capítulo III versará sobre las propiedades eléctricas de los materiales compuestos, para lo cual se revisará la naturaleza del CB como material eléctricamente conductor y los modelos teóricos de conductividad eléctrica en materiales compuestos.

El capítulo IV contendrá los procedimientos experimentales empleados para la obtención de los compósitos CP-CB; así como la descripción de las técnicas empleadas en la caracterización del material.

El capítulo V incluye los resultados obtenidos de la práctica de los procedimientos experimentales descritos en el capítulo IV, así como el análisis de los mismos.

Finalmente en el capítulo VI se dan las conclusiones y recomendaciones obtenidas del desarrollo de la investigación.

Del desarrollo de esta investigación se esperan obtener la información necesaria para poder desarrollar el aislador eléctrico semiconductor de concreto polimérico y negro de humo, así como abrir nuevas líneas de investigación relacionadas con el uso y aplicación de este material compuesto.

CAPÍTULO 2

MATERIALES

POLIMÉRICOS

2.1. PRINCIPIOS DE POLÍMEROS Y POLÍMEROS REFORZADOS.

2.1.1. POLÍMEROS.

Los polímeros son moléculas orgánicas gigantes, que tienen pesos moleculares del orden de 1×10^4 a 1×10^6 g/mol; son materiales ligeros y debido a que en su estructura predominan los enlaces de tipo covalente, son malos conductores del calor y de la electricidad. Generalmente, los polímeros son más resistentes que otros materiales (como los metales) al ataque de agentes químicos, pero tienen baja resistencia a la tensión y no son adecuados para uso a altas temperaturas. Estructuralmente los polímeros son moléculas de gran tamaño con un esqueleto de átomos de carbono, unidos covalentemente^[28]. Para su estudio, los polímeros se pueden clasificar en base a^[4]:

- Mecanismos de polimerización.
- Estructura del polímero.
- Propiedades Físicas del polímero.

2.1.1.2. Mecanismos de Polimerización.

Los polímeros pueden clasificarse, por el tipo de método utilizado para su síntesis, como polímeros formados en cadena o polímeros producidos en pasos^[29]. Aunque estas categorías son amplias e imprecisas, constituyen un medio útil para distinguirlos. Los polímeros formados en cadena o polímeros de adición se producen por una reacción de polimerización en cadena, en la cual un iniciador se une a un doble enlace carbono-carbono para generar un intermediario muy reactivo. El polímero se va construyendo conforme se unen más monómeros al extremo reactivo de la cadena en crecimiento.

Los polímeros formados en pasos o polímeros de condensación se producen por procesos en los cuales la etapa de formación del enlace es una reacción química. Las reacciones ocurren entre dos moléculas bifuncionales, y cada nuevo enlace

del polímero se forma independientemente de los otros. El polímero producido suele tener dos monómeros en forma alternada, y por lo común tiene en la cadena principal otros átomos además del carbono.

2.1.1.3. Estructura Polimérica.

Las principales diferencias entre las moléculas orgánicas pequeñas y las muy grandes residen en la estructura y las propiedades físicas. Sin embargo, la estructura global y las propiedades de los polímeros son el resultado de las mismas fuerzas intermoleculares que operan en las moléculas pequeñas^[29].

Las fuerzas intermoleculares más importantes que se presentan entre las cadenas poliméricas no unidas por enlaces cruzados son las fuerzas de van der Waals. Estas fuerzas, que se deben a interacciones de atracción débiles entre dipolos transitorios de moléculas cercanas, son las mismas que actúan entre moléculas pequeñas en soluciones o en estado sólido.

Puesto que las fuerzas de van der Waals sólo operan a distancias cortas, son más intensas en polímeros como el polietileno lineal, en el que las cadenas pueden alinearse en forma regular y compacta. De hecho, muchos polímeros forman regiones cristalinas debido a la alineación y compactación de las cadenas poliméricas^[29]. Estas regiones, llamadas **cristalitos** Fig(II-1), consisten en porciones altamente ordenadas donde las cadenas en zigzag de los polímeros están unidas por fuerzas de van der Waals; es decir la cristalinidad de los polímeros es afectada por los requerimientos estéricos de los grupos sustituyentes en las cadenas.

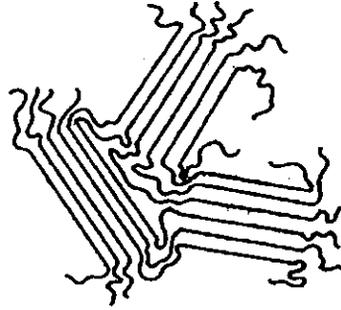


Figura (II-1) Ordenamiento de los polímeros para formar cristalitas^[4].

Las estructuras básicas de los polímeros de acuerdo a la configuración del esqueleto, pueden ser de cuatro tipos^[28]: (a) polímeros lineales, que consisten en largas cadenas de átomos con grupos funcionales unidos a estos; (b) polímeros ramificados, que pueden ser polímeros lineales, entrecruzados o de otro tipo, con ramificaciones; (c) polímeros entrecruzados; en este caso las moléculas de una cadena están unidas con otras, formando redes tridimensionales; (d) polímeros en escalera, cuando dos polímeros lineales se unen entre sí de forma paralela con uniones más o menos regulares Fig. (II-2).

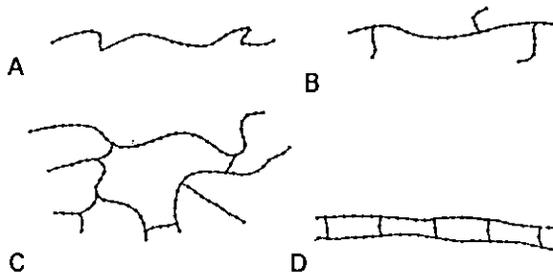


Figura (II-2) Estructuras poliméricas más comunes (a) lineal, (b) ramificada, (c) entrecruzados, (d) en escalera^[28].

2.1.1.4. Propiedades Físicas de los Polímeros.

La clasificación de polímeros conforme a sus propiedades físicas es un ejercicio útil, debido a que permite establecer cierta correlación entre estructura y propiedades. Es posible dividir a los polímeros en cuatro grandes categorías^[29]: termoplásticos, fibras, elastómeros y resinas de termofraguado.

Los polímeros **termoplásticos** son duros a temperatura ambiente, pero cuando se calientan se vuelven blandos y viscosos, por lo que pueden ser moldeados. Debido a que los termoplásticos tienen muy poco a nada de enlaces cruzados, cuando el material se calienta es posible que las cadenas se deslicen unas sobre otras. Algunos polímeros termoplásticos son amorfos y otros parcialmente cristalinos.

Las **fibras** son hilos delgados que se producen al hacer pasar el polímero fundido a través de orificios pequeños en una matriz.

Los **elastómeros** son polímeros amorfos que tienen la cualidad de estirarse y encogerse recuperando su forma original. Estos polímeros deben tener formas irregulares a fin de impedir la formación de cristalitos. Cuando estos polímeros son estirados, las cadenas que se encuentran arolladas al azar se extienden y se orientan en el sentido de la fuerza aplicada. Las fuerzas de Van der Waals son muy débiles y escasas para mantener esta orientación, y tan pronto como se libera la fuerza aplicada el elastómero regresa a su estado arollado. El cuacho natural es un ejemplo de elastómero ya que tiene cadenas largas y enlaces cruzados escasos.

Las **resinas de termofraguado** o **termofijas** son polímeros que por acción del calor se convierten en una masa sólida dura, insoluble y con gran cantidad de enlaces cruzados. La formación de enlaces cruzados es tridimensional, y es tan extensa que en realidad no puede hablarse de "cadenas" de polímero. Un material de este tipo es esencialmente una molécula gigantesca.

2.1.1.5. Copolímeros.

Los copolímeros se obtienen al polimerizar dos o más tipos de monómeros distintos. La copolimerización de mezclas de monómeros a menudo produce materiales con propiedades muy distintas de las que presentan los producidos por los homopolímeros correspondientes. Es posible definir varios tipos de copolímeros, estructuralmente diferentes, dependiendo de la distribución de los monómeros en la cadena. Por ejemplo, si se supone que se copolimerizan dos monómeros A y B, el producto resultante podría tener una distribución al azar de las dos unidades, o podría tener una distribución alternada a lo largo de la cadena. La distribución exacta depende de factores tales como la proporción de los dos reactivos monoméricos usados y sus reactividades relativas. En la práctica ningún copolímero es perfectamente aleatorio o perfectamente alternado. La mayoría de los copolímeros tienden a la forma alternada pero presentan muchas imperfecciones al azar.

Otras dos formas especiales de copolímeros que se elaboran en condiciones especiales son los llamados **copolímeros de bloque** y **copolímeros injertados**. Los copolímeros de bloque son aquellos en los cuales se encuentran en forma alternada bloques de diferentes unidades monoméricas idénticas; los copolímeros injertados son aquellos en los cuales se "injertan" ramificaciones homopoliméricas de una unidad monomérica a la cadena de un homopolímero formado por un monómero distinto Fig. (II-5).

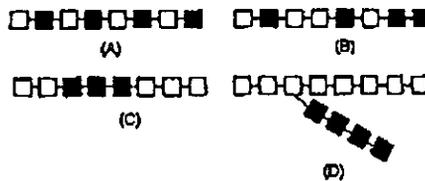


Figura (II-5) Tipos de copolímeros (A) alternados, (B) aleatorios, (C) de bloque, (D) injertados^[29].

2.1.1.6. Curado o Entrecruzamiento de Polímeros.

El proceso de convertir un polímero lineal en un polímero entrecruzado termofijo se conoce como curado, entrecruzamiento o gelación de un polímero, en muchos casos para llevar a cabo este entrecruzamiento se requiere de la presencia de otro monómero que sirva de unión entre cadenas poliméricas. Para ello, el polímero debe tener ciertas propiedades químicas que le permitan al nuevo monómero lograr esta unión, la presencia de dobles ligaduras o grupos reactivos son algunas características químicas necesarias para llevar a cabo el entrecruzamiento de los polímeros.

Debido a que para muchos polímeros el entrecruzamiento requiere de la presencia de otro monómero, frecuentemente se asocia el concepto de copolimerización al curado de polímeros.

2.1.2. MATERIALES POLIMÉRICOS COMPUESTOS.

Se define a un material compuesto o compósito como aquel material que cumple con tres características principales^[28]:

- 1) Debe ser manufacturable.
- 2) Esta constituido por dos o más fases bien definidas interactuando física y/o químicamente, convenientemente arregladas o distribuidas y con una interfase que las separa.
- 3) Poseen propiedades que no presentan ninguno de los componentes por separado.

Estos materiales pueden seleccionarse para proporcionar propiedades poco usuales de rigidez, resistencia, peso, rendimiento a alta temperatura, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad entre otras.

Los materiales compuestos poliméricos pueden clasificarse en función de sus componentes en: polímero-metal, polímero-cerámica, polímero-polímero; o bien en base a la morfología del material en: laminares, con partículas y con fibras^[4].

Un compuesto polimérico esta formado fundamentalmente por una matriz polimérica y por uno o más rellenos.

2.1.2.1. Concreto Polimérico.

El concreto polimérico es un material compuesto que tuvo sus inicios en trabajos desarrollados en los años setenta en los Estados Unidos bajo auspicios de un programa patrocinado por la Comisión de Energía Atómica, y fue concebido como material para construcción^[24].

El inicio del concreto polimérico como material aislante, empezó con el estudio realizado por el Dr. Robert Perry, quien tuvo la idea de aplicar este material como material dieléctrico el cual se encuentra patentado con el nombre de Polysil y como marca registrada de EPRI (Electric Power Research Institute) en los E.U.

Debido a los excelentes resultados obtenidos en algunas aplicaciones de este material, EPRI concedió autorización a la compañía Westinghouse para que estudiara la posibilidad de aplicar el Polysil como material dieléctrico; dándole posteriormente autorización a la compañía Lindsey para que optimizara el material y su aplicación en aisladores de 69kV.

En el Instituto de Investigaciones Eléctricas el Polysil inició su desarrollo en el año de 1978 con la asistencia técnica del Dr. Perry. Primeramente se procedió a conseguir las materias primas nacionales, para evitar las importaciones, y que tuvieran las especificaciones lo más apegadas a las materias primas utilizadas en los E.U.

El estudio realizado en el IIE es un estudio semejante al realizado por EPRI en los E.U., y el resultado fue la obtención de un Polysil nacional con características semejantes al Polysil en E.U.

El proceso de moldeo del Polysil es por vaciado ya sea en moldes metálico o de otro material que proporcione buenos acabados. El Polysil es un material autocatalítico y tarda aproximadamente 24 horas en curar, lo que acarrea consigo un problema práctico para la producción a gran escala.

Por este motivo a partir de 1980 se comenzó a desarrollar otro material que teniendo como características básicas las del Polysil, lograra curar en un menor tiempo.

El resultado fue un material cuyo moldeo se hace por inyección o por compresión con un tiempo de curado de aproximadamente 10 minutos. A este nuevo material es al que se le denominó Concreto Polimérico (CP) y que se obtiene al mezclar arena sílice de distintas granulometrías (rellenos) y una resina poliéster que sirve de matriz.

2.1.2.1.1. Resina Poliéster.

Se le conoce como resina poliéster a una amplia gama de polímeros cuyo factor común es la presencia de uniones tipo éster en el esqueleto del polímero. Los poliésteres son polímeros de condensación que pueden ser producidos por medio de la reacción entre diácidos y dialcoholes.

Dentro de los distintos tipos de resina poliéster, los poliésteres insaturados son los polímeros más versátiles empleados para la elaboración del concreto polimérico^[18], sobre todo por sus propiedades químicas y estructurales.

La resina poliéster comercial contiene estireno como disolvente, el cual sirve de monómero para la copolimerización del poliéster. El curado de la resina poliéster se lleva a cabo a través de los sitios de insaturación del polímero y el estireno Fig(II-6).

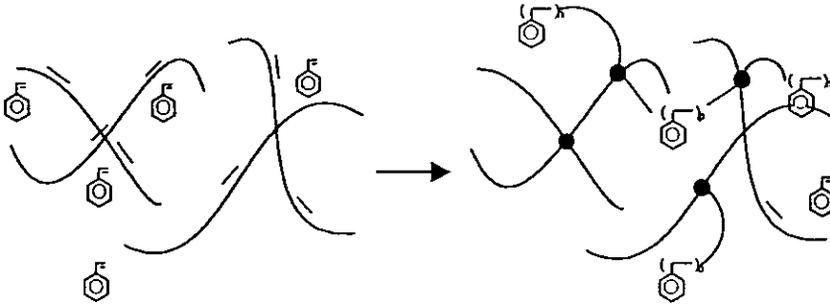


Fig.(II-6). Reacción de curado o entrecruzamiento de la resina poliéster.

Dependiendo de las características del iniciador, el curado se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas.

2.1.2.1.2. Iniciadores.

Los iniciadores son compuestos químicos que reaccionan con un monómero para activarlo e iniciar así la polimerización. Para el curado de la resina poliéster insaturada se utilizan iniciadores de tipo peróxido. El mecanismo bajo el cual actúan es por radicales libres y se puede describir en tres etapas:

I) Iniciación.

En esta etapa el peróxido se descompone y forma radicales libres, que reaccionan con los monómeros para activarlos.

II) Propagación.

Una vez activados los monómeros, la reacción de copolimerización poliéster-estireno puede tomar tres rumbos:

- a) Homopolimerización de las moléculas de estireno.
- b) Homopolimerización de la cadena poliéster en la molécula no saturada.
- c) Copolimerización del monómero y la cadena poliéster.

III) Terminación.

Al propagarse la reacción de polimerización, las dobles ligaduras continúan uniéndose hasta que ocurre una de varias reacciones que terminan con el entrecruzamiento del polímero:

- a) Reacción de adición.- Las unidades de dos cadenas en crecimiento reaccionan entre sí para dar lugar a una cadena continua.
- b) Transferencia de cadena.- La cadena de crecimiento choca con otra, transfiriéndole energía pero sin unirse a ella. La molécula activada origina una nueva cadena.
- c) Agotamiento.- Esta reacción, que es la más aceptada, tiene lugar cuando se han terminado todas las moléculas, o bien cuando la inmovilidad en el sistema no permite que las moléculas aún activadas, se reúnan con otros grupos reactivos^[29].

2.1.2.1.3. Tiempo de Curado.

Un poliéster polimeriza en un lapso más o menos corto si se somete a altas temperaturas, en este caso, la velocidad de reacción es directamente proporcional a la temperatura, es decir que a mayor temperatura mayor velocidad de reacción, lo que implica menor tiempo para la conversión.

Existen dos términos, comúnmente empleados, relacionados con el proceso de curado: velocidad y estado de curado⁽⁶⁾.

La velocidad de curado se define como la rapidez con la que se forman los enlaces, y esta directamente relacionada con la velocidad de descomposición del peróxido y como consecuencia con la temperatura de curado.

El tiempo de vida media de un peróxido puede determinarse empleando la ecuación de Arrhenius:

$$K_d = A e^{-E_a/RT} \quad (\text{Ec. II-1})$$

Donde:

K_d : es la constante de velocidad específica

A: el factor preexponencial de Arrhenius

E_a : la energía de activación

T: temperatura absoluta

R: constante universal de los gases

El tiempo de vida media es una relación exponencial dada por:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} \quad (\text{Ec. II-2})$$

Cuando se utilizan temperaturas bajas los tiempos para realizar el curado son muy altos por lo que se podría obtener propiedades inferiores del material debido a un grado de curado bajo. Empleando temperaturas de curado muy elevadas, el tiempo de curado se reduce pero las reacciones serían muy exotérmicas afectando seriamente el acabado del material.

El estado de curado está en función del número de entrecruzamientos que se han desarrollado y es determinado por la cantidad y tipo de casi todos los componentes de la formulación, el curado se incrementa o disminuye en relación

directa con la cantidad de peróxido. La temperatura no afecta el estado de curado, el incremento de temperatura no produce más entrecruzamientos, pero ayuda a alcanzar en menos tiempo el estado final de curado.

Una forma de obtener el tiempo óptimo de curado es mediante un estudio reológico. Este estudio se describe en el capítulo IV.

2.1.2.1.4. Cargas o Rellenos.

Se les llama así a todos aquellos materiales que mezclados con la resina, aunque no reaccionen con ella, ayudan a mejorar las propiedades mecánicas o eléctricas del material.

De acuerdo con las necesidades de los productos fabricados con éste tipo de resina, la carga ideal debe tener las siguientes características:

- Bajo costo y amplia disponibilidad.
- No influir en el tiempo de curado.
- Mejorar las características del producto.
- Baja solubilidad en agua.

Sin embargo, ninguna carga posee todas las características indicadas.

El concreto polimérico contiene una concentración de arena de sílice de aproximadamente 80% en peso y un compuesto acoplante de tipo silano cuya función es unir químicamente a la carga con el polímero.

Al sistema anterior se le adicionan agentes demoldantes cuya función es la de evitar la adherencia del concreto a los moldes durante el proceso de curado, además es conveniente reforzar estos desmoldantes con lubricantes internos

como el aceite de silicón que además de ayudar como desmoldante tiene la función de modificar la viscosidad del material compuesto.

2.2. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS.

2.2.1. PROPIEDADES PLÁSTICAS Y ELÁSTICAS DE MATERIALES POLIMÉRICOS.

Al igual que otros materiales, los polímeros pueden soportar deformación tanto elástica como plástica cuando se aplica un esfuerzo. La deformación elástica se debe a dos mecanismos: estiramiento y distorsión de los enlaces dentro de la cadena y movimiento recuperable de segmentos completos de las cadenas Fig (II-3A). La deformación plástica de los polímeros ocurre cuando las cadenas en el polímero se deslizan una sobre otra rompiendo los débiles enlaces de van der Waals Fig (II-3B). Cuando se retira el esfuerzo las cadenas permanecen en sus nuevas posiciones y el polímero se deforma permanentemente.

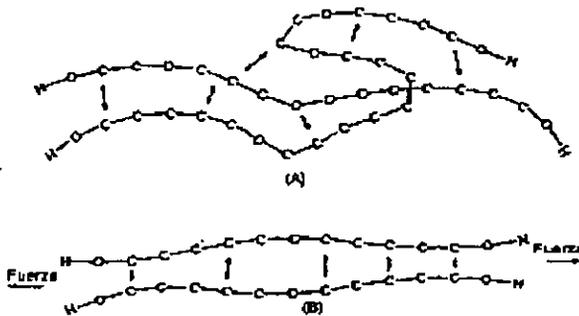


Figura (II-3) Deformación elástica (A) y deformación plástica (B) de polímeros⁽⁴⁾.

La facilidad con la que ocurre la deformación permanente está relacionada con la viscosidad del polímero. Los polímeros con alta viscosidad requieren mayores esfuerzos para causar la deformación plástica.

2.2.2. PROPIEDADES TÉRMICAS DE MATERIALES POLIMÉRICOS.

El comportamiento de un polímero depende también de la estructura de las cadenas poliméricas. El siguiente esquema Fig.(II-4) explica el comportamiento estructural de los polímeros termoplásticos en función de la temperatura.

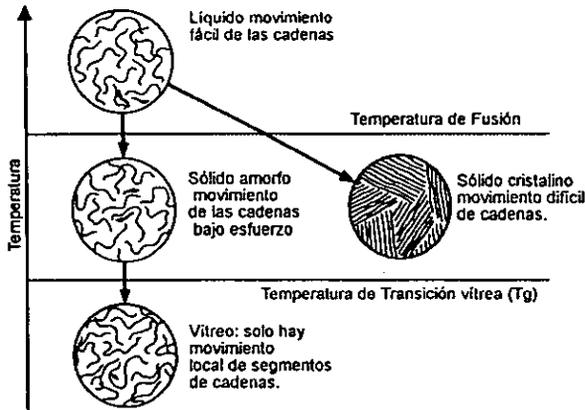


Figura (II-4) Comportamiento térmico de polímeros.¹⁴⁾

Temperatura de degradación.

A muy altas temperaturas, los enlaces covalentes entre los átomos en la cadena lineal pueden llegar a destruirse (el polímero se quema o se carboniza). Esta temperatura Td se conoce como temperatura de degradación y es la que limita la utilidad del polímero y representa la temperatura superior, a la cual el polímero puede ser conformado en una forma útil.

Temperatura de fusión.

Cuando la temperatura de los polímeros termoplásticos lineales alcanza la Temperatura de Fusión, la viscosidad es muy baja. Las cadenas pueden moverse

incluso sin fuerzas externas y, si se aplica una fuerza, el polímero fluye prácticamente sin que ocurra deformación elástica.

Polímeros amorfos.

Se dice que un polímero es amorfo cuando se encuentra a una temperatura inferior a la temperatura de fusión, entonces el polímero es rígido y mantiene su forma. Sin embargo las cadenas se mueven y causan deformación cuando se aplica un esfuerzo. Cuando se retira dicho esfuerzo, sólo se recupera la parte elástica de la deformación. La resistencia y el módulo de elasticidad son bajos pero el alargamiento es excepcionalmente alto. En este intervalo de temperatura es posible moldear o extruir el polímero.

Temperatura de Transición Vítrea.

Conforme continúa decreciendo la temperatura del polímero amorfo, la viscosidad se hace tan baja que sólo es posible el movimiento muy localizado de pequeños grupos moleculares en la cadena. La Temperatura de Transición Vítrea (T_g) es la temperatura por debajo de la cual un polímero amorfo se vuelve duro y frágil, y se comporta de modo parecido a un vidrio cerámico. Normalmente, las propiedades tales como el módulo de elasticidad o la densidad cambian a una velocidad diferente cuando la temperatura cae por debajo de T_g . A menudo los polímeros son seleccionados de modo que la temperatura de transición sea inferior a la de servicio.

2.3. PROPIEDADES MECÁNICAS.

Un polímero sujeto a una carga de tensión esta caracterizado por dos puntos críticos, en un diagrama esfuerzo-deformación: el punto de fluencia y el esfuerzo a la ruptura. Los rellenos dispersados en la matriz polimérica no tienen un significado importante en el límite de fluencia, (considerando que existe una buena adhesión entre las partículas de relleno y la matriz); mientras que el límite de elongación a la ruptura (ϵ_c^*) se vuelve radicalmente más pequeño.

El ligero efecto del relleno en el esfuerzo a la ruptura (σ^*), se puede atribuir a la compensación dos fenómenos: concentración de esfuerzos en la vecindad de las partículas de relleno y transmisión parcial del esfuerzos de la matriz hacia el relleno.

La reducción del valor de elongación a la ruptura (ϵ_c^*) en materiales compuestos, se puede atribuir a la pequeña área que ocupa la matriz en la sección transversal de una muestra de compuesto bajo un esfuerzo de tensión. En este caso lo que se espera es una proporcionalidad inversa entre (ϵ_c^*) y la fracción volumen del relleno, debido a la formación de grietas alrededor de las partículas de relleno, y a la formación de aglomerados de partículas que posteriormente pueden formar huecos, debido a un rearrreglo.

Cuando un material compuesto tiene una alta concentración de cargas de relleno el valor de la elongación a la ruptura (ϵ_c^*) puede volverse más pequeño que el valor límite de fluencia y el compuesto comenzará a fallar a $\sigma < \sigma^*$. Esto significa que el compuesto se comportará como un material quebradizo y que debe tratarse en términos de la teoría de fallas de materiales quebradizos.

De acuerdo con esta teoría, formulada inicialmente por Griffith^[26], el esfuerzo a la ruptura σ^* esta dado por:

$$\sigma^* = A \sqrt{\frac{E\gamma}{c}} \quad (\text{Ec. II-3})$$

donde:

A es un factor numérico del orden de uno.

E es el módulo de elasticidad del compuesto.

γ es la energía superficial efectiva de la fractura incluyendo toda la energía disipada que acompaña la propagación de la fractura.

c es el defecto efectivo inicializador de la ruptura principal.

A temperatura ambiente se ha observado que para materiales compuestos termoplásticos la falla en un material quebradizo siempre ocurre cuando el relleno esta presente en una relación del 10-15%vol^[28].

La adición de partículas de relleno rígidas a los compósitos provoca un incremento en el módulo de elasticidad del material proporcional a la concentración del relleno.

El valor c representa el tamaño de los huecos o espacios formados cuando la matriz se separa de las partículas del relleno debido a una deformación. Como es de esperarse, los espacios son tan grandes como grandes sean las partículas, por lo que es más conveniente el uso de partículas finas y homogéneas. Otra conclusión importante, es el hecho de considerar resultados estadísticos siempre que se evalúen las propiedades mecánicas de materiales compuestos con partículas, ya que una partícula que tenga un tamaño crítico puede generar un espacio a partir del cual se inicie la ruptura del material de manera prematura.

En la práctica se sabe que no es sólo el tamaño de las partículas lo que determina las propiedades mecánicas de estos materiales, sino además otros factores más complejos como:

- a) Morfología de la matriz.
- b) Entrecruzamiento con partículas de relleno.
- c) Estructura de las partículas.
- d) Porosidad.
- e) Aglomerados de partículas.
- f) Reestructuración molecular de la matriz.
- g) Esfuerzos residuales.

A) Morfología de la matriz.

El efecto más tangible del relleno sobre la morfología de la matriz puede verificarse en los polímeros semicristalinos en los cuales el relleno tiene un efecto importante en las condiciones de cristalización. En algunos casos se ha observado un efecto reforzante inducido por las partículas de relleno y que es atribuido a variaciones en la morfología de la matriz.

B) Entrecruzamiento con partículas de relleno.

Este problema ha sido ampliamente estudiado^[30] para elastómeros y se ha establecido experimentalmente que la dispersión de partículas tiene un efecto reforzante solo si las partículas son lo suficientemente pequeñas. Las partículas de relleno son adsorbidas por macromoléculas y funcionan como puntos adicionales de entrecruzamiento, lo que produce un reforzamiento del material.

C) Estructura de las partículas.

Este efecto ha sido demostrado para elastómeros rellenos con negro de humo. La mayoría de las investigaciones concuerdan en que la estructura de las partículas de relleno interfieren con la formación de rupturas durante la tensión del material^[31].

D) Porosidad.

Un alto contenido de espacios en sistemas con rellenos es inevitable en los procesos de producción. Los espacios son los iniciadores de la ruptura durante la deformación y debilitan la resistencia del material.

Los espacios o huecos contenidos en los compósitos son grandes debido a una pobre humectación de las partículas por parte del polímero. La presencia de residuos de agua en la superficie de la partícula también promueve la formación de huecos.

E) Aglomerados de partículas.

Este fenómeno inevitablemente produce una disminución en la resistencia mecánica del compósito debido a un incremento en el tamaño efectivo de las partículas de relleno y por la baja resistencia mecánica de los aglomerados.

F) Reestructuración molecular de la matriz.

Para procesar compósitos altamente cargados y con una alta viscosidad es necesario elevar la temperatura y esfuerzos de corte. Estos dos factores promueven la degradación de la matriz, en particular producen una variación en la distribución del peso molecular de la matriz durante el proceso de moldeado. Este doble efecto debe ser considerado si se comparan las propiedades de un polímero termoplástico relleno o sin relleno.

G) Esfuerzos residuales.

El coeficiente de expansión térmica de polímeros y rellenos minerales difieren por un factor de diez en promedio. Este hecho es responsable de la formación de esfuerzos residuales en los compósitos una vez curados. Los esfuerzos sobre las partículas de relleno son compresivos. Bajo una carga los esfuerzos compresivos presentan una resistencia adicional a la separación de la matriz y el relleno, pero en materiales reales, que estructuralmente no son totalmente homogéneos se da lugar a un estado de tensión complejo que en ciertos puntos son esfuerzos de tensión y en otros de corte. Esto puede facilitar la propagación de la ruptura y en último de los casos reducir la resistencia del material.

2.3.1. ADHESIÓN A LA INTERFASE.

Los compósitos rellenos de partículas dispersas no presentan esfuerzos mecánicos altos. Bajo tensión, el esfuerzo normal es aplicado a cada partícula. Los puntos en donde el esfuerzo es máximo son los más vulnerables, por lo que la separación de la matriz y la partícula comienza justo ahí. Los espacios formados por el movimiento de las partículas destruyen la integridad del material y la interacción de espacios hace que estos crezcan y se da lugar a la ruptura del material. Las razones por las cuales se lleva a cabo la ruptura del material se debe principalmente a tres factores: el tamaño de los espacios, el número de espacios ya contenidos y el esfuerzo aplicado.

El tamaño de los espacios depende del tamaño de las partículas. Los espacios contenidos (el volumen total de espacios) es determinado por la fracción volumen del relleno dentro del compósito. El esfuerzo requerido para provocar la separación de la matriz y la partícula depende de la fuerza de adhesión entre la partícula de relleno y la matriz.

El esfuerzo al cual los espacios formados pueden provocar la ruptura del material, esta relacionado con los espacios mediante la ecuación de Griffith^[28].

$$\sigma \sim \frac{1}{\sqrt{p}} \quad (\text{Ec. II-4})$$

donde:

p: es el espacio de tamaño máximo, igual al tamaño de una partícula.

En compósitos con gran cantidad de relleno, los espacios formados por las partículas individuales comenzarán a interactuar unas con otras de tal forma que rápidamente se producirá la ruptura del material. Si existe una buena adhesión entre la matriz y las partículas, es decir, la fuerza de adhesión es mayor que las fuerzas de cohesión de la matriz, entonces el σ_c requerido para fracturar el espécimen estará controlado por la concentración de esfuerzos en los alrededores de las partículas de relleno.

Los factores asociados con las partículas para lograr una buena adhesión son: tamaño, forma y distribución de tamaño de las partículas y distribución de las partículas en la matriz.

A. Efecto del tamaño de la partícula.

En el caso de una buena adhesión entre las fases, la concentración de esfuerzos cerca de las partículas es independiente del tamaño^[30].

En el caso de una pobre adhesión entre fases, la separación de la matriz de la partícula no depende del tamaño de las partículas, pero la ruptura del material esta completamente relacionado con el tamaño de las partículas como se mencionó anteriormente.

B. Efecto de la forma de las partículas.

La presencia de irregularidades en las partículas del relleno puede incrementar la concentración de esfuerzos locales, pero por otro lado, el tamaño de los espacios que forman estos puntos al separarse de la matriz no son muy grandes. Hasta el momento no hay información sistemática que explique cual es el efecto de la forma de las partículas en los compósitos.

C. Efecto de la distribución de tamaños de partícula.

Como se mencionó anteriormente, un tamaño de partícula grande no es recomendable cuando no hay una buena adhesión entre la matriz y las partículas. Esto también es cierto para partículas de diversos tamaños como del mismo tamaño. Por lo que es recomendable quitar las partículas grandes antes de añadirlas al compósito.

Para sistemas en los que existe una buena adhesión, la máxima resistencia del material se logra cuando es posible lograr el máximo empaquetamiento de las partículas dentro del compósito. Se sabe que para sistemas con partículas polidispersas se puede lograr un empaquetamiento tan compacto como para partículas monodispersas; y para ciertas distribuciones de tamaño el empaquetamiento puede ser cercano a la unidad.

2.4. MODELOS TEÓRICOS DE PROPIEDADES MECÁNICAS.

El comportamiento de los compósitos a pequeñas deformaciones puede estudiarse en términos de la teoría de elasticidad de polímeros y en términos de modelos para rellenos. El caso de grandes deformaciones es más complicado debido a que involucra diversos mecanismos y depende en gran medida de la preparación y condiciones bajo las que se lleven a cabo las pruebas.

El problema más simple de propiedades mecánicas de un compósito involucra la determinación de propiedades que muestren un comportamiento elástico lineal, por ejemplo la proporcionalidad entre pequeñas deformaciones y el esfuerzo aplicado.

El estudio de compósitos rellenos con partículas, puede dividirse en función de la cantidad de relleno que contenga el material en: sistemas en donde no hay interacción matriz-relleno, sistemas en donde hay una baja interacción matriz-relleno o bien sistemas en donde existe una gran interacción matriz-relleno. En cada caso los parámetros geométricos como el tamaño y la distribución de tamaños de las partículas son fundamentales para el análisis; y la obtención experimental de cada uno de estos parámetros es lo que dificulta el estudio.

En la teoría de los compósitos dos tipos de modelos son comúnmente utilizados:

- a) Modelos regulares en donde las partículas de relleno tienen la misma forma esférica o rectangular y están organizadas de forma regular. En este caso, los problemas de elasticidad lineal pueden ser resueltos de manera analítica o por algún método numérico.
- b) Modelos estocásticos, en donde es necesario tomar en cuenta las características de tamaño y distribución de espacio de las partículas. El

llamado modelo polidisperso propuesto por Hashin^[32] es un ejemplo. En este modelo se supone que cada partícula de relleno de radio *a* esta rodeada por la matriz y que la distribución de tamaño resultante de la unión de dos partículas de radio *b* es tal que el espacio entre ellas esta cubierto completamente. La relación *a/b* se considera que permanece constante para partículas de cualquier radio. Una buena aproximación de los cálculos con los datos experimentales se puede lograr solo si la distribución del tamaño de las partículas del relleno es suficientemente amplio y si los componentes están apropiadamente mezclados.

Considerando un modelo regular en donde el comportamiento del material sea elástico, Dewey^[33] ha propuesto una ecuación para determinar el módulo de corte de un compuesto con una fracción volumen pequeña de inclusiones esféricas.

$$\frac{G_c}{G_m} = 1 - \frac{15(1 - \mu_m) \left[1 - \frac{G_f}{G_m} \right] v_f}{7 - 5\mu_m + 2(4 - 5\mu_m) \left(\frac{G_f}{G_m} \right)} \quad (\text{Ec. II-5})$$

Los subíndices *c*, *m* y *f* se refieren al compuesto, matriz y relleno respectivamente.

G: módulo de corte

v_f: fracción volumen del relleno

μ_m: relación de Poisson de la matriz

Un caso especial se da cuando las inclusiones son partículas totalmente rígidas (*G_f/G_m >> 1*), en una matriz incompresible (*μ_m = 1/2*), en este caso la ecuación (II-3) se transforma en:

$$\frac{G_c}{G_m} = 1 + \frac{5}{2} v_f \quad (\text{Ec. II-6})$$

Para calcular el módulo de Young (bajo una carga uniaxial E) y la relación de Poisson (μ) de un material isotrópico, se pueden utilizar las siguientes expresiones:

$$E = \frac{9KG}{3K + G} \quad (\text{Ec. II-7}) \qquad \mu = \frac{3K - 2G}{2(3K + G)} \quad (\text{Ec. II-8})$$

Utilizando las ecuaciones del módulo de Young, el módulo de corte y la relación de Poisson, es posible obtener una expresión para el módulo efectivo (K). De forma general esta relación puede expresarse como:

$$K_c = K_m + \frac{(K_f - K_m)\nu_f}{1 + \left[(K_f - K_m) / \left(K_m + \frac{4}{3}G_m \right) \right]} \quad (\text{Ec. II-9})$$

Como puede observarse de este desarrollo, las ecuaciones hasta ahora tratadas sólo incluyen parámetros elásticos de la matriz y el relleno y son independientes de los factores geométricos.

De acuerdo al modelo polidisperso, el módulo efectivo esta dado por:

$$\frac{K_c - K_m}{K_f - K_m} = \frac{\nu_f}{1 + \left[\frac{(1 - \nu_f)(K_f - K_m)}{K_m + \frac{4}{3}G_m} \right]} \quad (\text{Ec. II-10})$$

donde:

Los subíndices *c*, *m* y *f* se refieren al compuesto, matriz y relleno.

K: módulo efectivo.

G: módulo de corte

ν_f : fracción volumen del relleno

El Modelo Polidisperso no permite obtener una expresión general para el módulo de corte en un intervalo amplio de concentraciones de relleno. Cuando se trabaja con pequeñas concentraciones se pueden utilizar las ecuaciones del modelo regular.

Modelos más elaborados utilizan métodos semiempíricos de cálculo^[34], para determinar las propiedades mecánicas de los compósitos, en estos modelos la distribución de tamaño de partículas, el arreglo de las mismas y la geometría de estas son parámetros que juegan un papel importante, así como los resultados experimentales que se tengan.

CAPÍTULO 3

PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE COMPÓSITOS

3.1. NATURALEZA DEL NEGRO DE HUMO COMO RELLENO CONDUCTOR.

Los elastómeros y los plásticos son esencialmente materiales eléctricamente aislantes a los cuales se les puede impartir propiedades conductoras mediante la adición de rellenos conductores.

Uno de los aditivos más ampliamente utilizados para hacer materiales plásticos conductores es el negro de humo. La adición de negro de humo a un material no modifica sustancialmente la densidad del mismo y utilizando un negro de humo con una gran área superficial solo se requiere un pequeño porcentaje de éste para formar un compuesto conductor^[14].

3.1.1 ESTRUCTURA DEL NEGRO DE HUMO.

El negro de humo (CB) está compuesto casi en su totalidad por carbono puro en entidades coloidales de morfología "aciniforme"^[36]. El término aciniforme se refiere a la apariencia característica de las entidades coloidales como partículas esféricas fusionadas en un racimo con formas irregulares. Figura(III-1). Estas entidades son conocidas generalmente como agregados primarios.

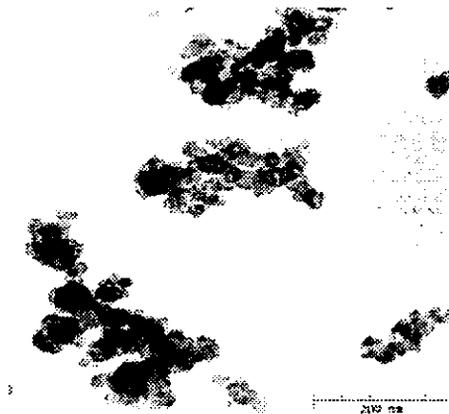


Figura III-1. Agregado de Negro de Humo^[36].

Las partículas esferoidales no pueden estar separadas de los agregados, sin embargo se asume que existen en forma independiente antes de fusionarse como agregados. Dentro de cada agregado los átomos de carbono están arreglados en capas imperfectas de grafito. El arreglo de los átomos de carbono y las capas se conocen como microestructuras. Figura (III-2)^[36].



Figura III-2. Microestructuras del Negro de Humo^[37].

Las capas están arregladas de forma más o menos concéntrica dentro de cada partícula con un alto grado de paralelismo entre capas adyacentes. Sin embargo debido a los problemas inherentes de la microscopía electrónica de alta resolución ^[38,39], la micrografía electrónica es solo una aproximación del verdadero arreglo de las capas.

3.1.2. NEGRO DE HUMO CONDUCTOR.

Las propiedades conductoras del negro de humo tienen su origen en el grafito. El grafito tiene una estructura laminar, y la separación entre sus capas es de 3.35 Å cifra que aproximadamente corresponde a la suma de los radios de van der

Waals, lo que indica que las fuerzas entre capas deben ser relativamente débil. Figura (III-3).

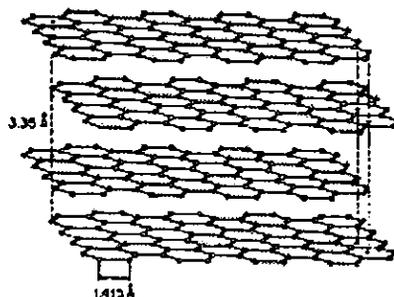


Figura III-3. Estructura del grafito.

Dentro de cada capa, los átomos de carbono están rodeados solamente por otros tres átomos. Después de formar un enlace σ con cada átomo adyacente, a cada átomo le queda un electrón libre en un orbital de tipo sp^2 con lo cual forman un sistema de enlace π . Figura (III-4). La resonancia de estas estructuras hace que todas las distancias C-C sean del mismo tamaño (1.415 Å) ^[41].

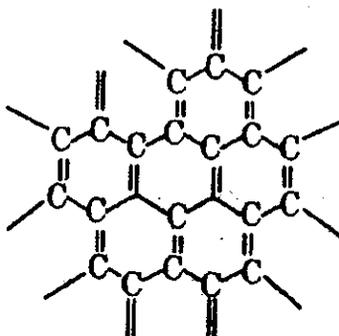


Figura III-4. Estructura química de los enlaces C-C en el grafito.

El sistema π es el responsable de la conductividad del negro de humo, pues constituye un sistema móvil de electrones.

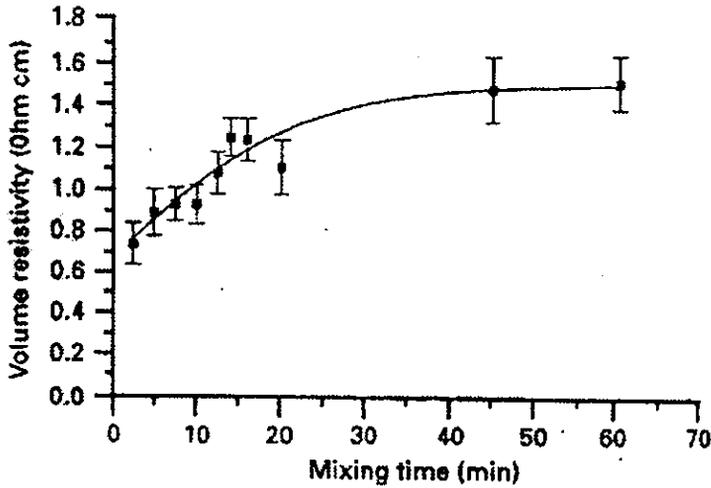
La conductividad eléctrica entre partículas de negro de humo depende de la estructura y el tamaño de partícula. En general un negro de humo con buena conductividad eléctrica es aquel que tiene un tamaño de partícula pequeño y una estructura esférica uniforme ^[42]. Estas características están relacionadas con la dispersión de las partículas dentro del compuesto.

Las partículas de negro de humo con un tamaño de partícula pequeño tienden a formar agregados extensos constituyendo así una red conductora a través de todo el material; mientras que las partículas de negro de humo de gran tamaño forman grandes aglomerados aislados ^[42].

3.1.3. Efecto de la dispersión.

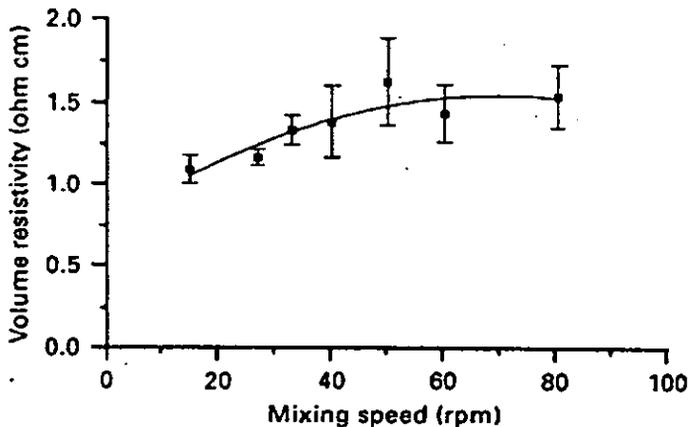
El proceso de dispersión es otro factor determinante en las propiedades conductoras de un compuesto, ya que por lo general provoca la ruptura de los agregados de negro de humo.

El mecanismo mediante el cual el negro de humo es dispersado en la matriz polimérica es complicado, y es importante tener un control exacto sobre las diferentes variables que este proceso involucra, ya que un pequeño cambio puede afectar sustancialmente las propiedades eléctricas finales del compuesto ^[40]. El efecto del tiempo de mezclado sobre la resistividad, para un material compuesto (negro de humo- polietileno de alta densidad (HDPE))^[40], muestra un incremento constante desde los 2.5 minutos hasta alcanzar una meceta cerca las los 45 minutos de mezclado. Gráfica (III-1). Este incremento en la resistividad se atribuye a la destrucción de los aglomerados de negro de humo dentro de la matriz, con lo que se llega a obtener un mínimo de líneas de conducción.



Gráfica III-1. Efecto del tiempo de mezclado en la resistividad de composites HDPE-CB⁽⁴⁰⁾.

La velocidad de las aspas del mezclador, también tiene un efecto sobre la resistividad eléctrica del material similar al del tiempo de mezclado⁽⁴⁰⁾. Gráfica (III-2). Este efecto puede atribuirse al incremento en el movimiento de cizalla o de corte aplicado conforme se aumenta la velocidad, lo cual lleva a la destrucción de los aglomerados conductores de negro de humo.



Gráfica III-2 Efecto de la velocidad de mezclado en la resistividad eléctrica de composites HDPE-CB⁽⁴⁰⁾.

3.2. MECANISMOS DE CONDUCCIÓN EN COMPUESTOS POLIMÉRICOS.

Con relación al proceso físico que involucra la conducción de la electricidad en materiales compuestos, varios autores han propuesto distintos mecanismos^[3]. Sin embargo no se ha obtenido una teoría satisfactoria que ilustre el proceso de transporte de electrones en los compósitos.

La percolación y el efecto túnel de la mecánica cuántica, son los dos modelos que mejor ilustran el proceso de transporte de electrones.

3.2.1. TEORÍA DE LA PERCOLACIÓN.

La conductividad de los compósitos con rellenos conductores se incrementa de manera no-lineal con el aumento en la concentración del relleno. Lo que en realidad sucede es un gran incremento en la conductividad la se logra a una concentración característica conocida como "umbral de concentración", "volumen crítico" o "umbral de percolación"^[16].

El fenómeno de percolación se basa en el hecho de que existen una gran cantidad de rellenos conductores tal que hacen contacto unos con otros cuando se rebaza el umbral de concentración. Esta concentración crítica depende tanto de la estructura como de la conductividad, geometría y distribución del relleno dentro de la matriz ^[16].

La teoría de la percolación predice una conductividad σ de la siguiente forma^[16]:

$$\sigma = \sigma_0 (P - P_c)^t \quad (\text{Ec. III-1}).$$

donde P es la fracción volumen de la especie conductora, P_c es el umbral de percolación (fracción volumen debajo de la cual la conductividad cae a un valor

muy pequeño) y σ_0 es la conductividad de la especie conductora. Kirkpatrick^[19] encontró para t un valor de 1.5 ± 0.2 y Straley^[20] $t = 1.75 \pm 0.1$ para un sistema tridimensional (3D).

La confirmación experimental del comportamiento de percolación se ha observado en diferentes sistemas, encontrado que existe un amplio intervalo de variación en el valor de P_c dependiendo esencialmente de las propiedades del relleno^[16]. Así mismo se ha encontrado que el umbral de percolación depende de la matriz polimérica en menor grado^[21]. En general el valor de P_c es más pequeño en polímeros semicristalinos que en polímeros amorfos cuando se utiliza un mismo tipo de partícula conductora^[21, 52]. La razón de este comportamiento estriba en el hecho de que los polímeros semicristalinos tienen poca afinidad con la superficie de las partículas de negro de humo (debido a diferencias de polaridad y tensión superficial), por lo que tienden a segregarlas hacia regiones amorfas, formando redes conductoras a muy bajas concentraciones de negro de humo^[52]. Figura (III-5a). En el caso de los polímeros amorfos la semejanza de polaridades entre estos y las partículas de negro de humo hacen que la dispersión de partículas sea más uniforme y que se requiera una mayor concentración de negro de humo para lograr formar una red conductora^[52]. Figura (III-5b).

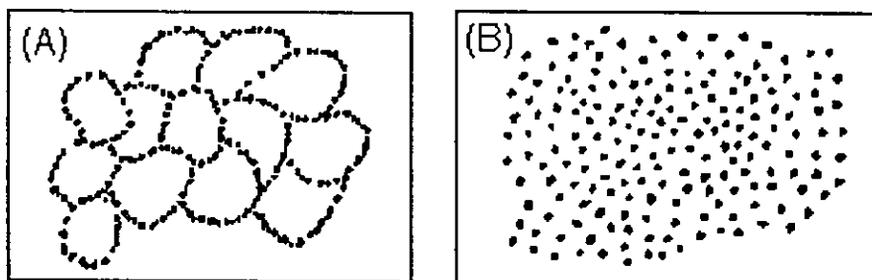


Figura (III-5). Distribución de partículas de negro de humo en a) un polímero semicristalino, b) un polímero amorfo^[52].

En experimentos realizados en compósitos de Polietileno de baja densidad/Polipirrol (LDPE/PPY) y Poliestireno/Polipirrol (PS/PPY)^[16], se encontró

que la variación de la conductividad eléctrica de los compósitos sigue la ley de potencia predicha por la Teoría de Percolación.

Por otra parte la influencia de la estabilidad termomecánica de la matriz polimérica juega un papel importante en la conductividad eléctrica del compósito, ya que cuanto más estable es un polímero, la estabilidad en la conductividad eléctrica del compósito se mejora^[16].

3.2.2 Efecto Tunnel en la Conductividad de Compósito.

Hao Tang^[8] et. al., han propuesto un nuevo modelo para la dispersión de las partículas de negro de humo en una matriz polimérica mediante el cual la resistividad del material se puede evaluar utilizando las teorías de la percolación^[8, 43, 44, 45, 46] y de la mecánica cuántica^[8, 43].

Para los compósitos de polímero - negro de humo, la resistividad eléctrica de la matriz excede los $10^{15} \Omega\text{-cm}$, mientras que para el negro de humo es cerca de $10^1\text{-}10^2 \Omega\text{-cm}$. Para tener una alta conductividad eléctrica, los electrones deben transportarse a través de una película aislante entre agregados de negro de humo. El espesor de esta película (1- 10 nm) es menor que el diámetro de las partículas de negro de humo (20 - 100 nm). De esta manera, el proceso de transporte de electrones en polímeros rellenos con negro de humo es similar a dos electrodos metálicos separados por una película aislante. La función de la película aislante es introducir una barrera potencial entre el par de electrodos. Para una barrera rectangular con fuerzas imaginarias incluidas, Simmons^[47] estableció la relación entre la densidad de corriente del túnel (J) y el voltaje a través de la película (V)

$$J = (6.2 \times 10^{10} / \Delta W^2) \{ \varphi_1 \exp(-1.025 \Delta W \varphi_1^{1/2}) - (\varphi_1 + V) \exp[-1.025 \Delta W (\varphi_1 + V)^{1/2}] \}$$

(Ec. III-2)

donde

$$\varphi_1 = \varphi_0 - (V/2W)(W_1+W_2) - [5.75/K(W_2-W_1)] \times \ln[W_2(W-W_1)/W_1(W-W_2)]$$

cuando $V < \varphi_0$

$$W_1 = 6 / K\varphi_0$$

$$W_2 = W[1-46/(3\varphi_0KW + 20 - 2V KW)] + 6/K\varphi_0$$

y cuando $V > \varphi_0$

$$W_1 = 6 / K\varphi_0$$

$$W_2 = (\varphi_0 KW - 28) / KV$$

Donde

V es el voltaje a través de la película;

φ_0 es la barrera potencial;

W es el espesor de la película aislante;

$\Delta W = W_2 - W_1$; y

K es la constante dieléctrica.

De la ecuación de Simmons se puede observar que la densidad de corriente (J) decrece con el voltaje aplicado. El voltaje crítico, que está definido como el voltaje al cual (J) decrece rápidamente, se incrementa con el espesor de la película aislante (W). Con un incremento de la fracción de negro de humo la distancia entre dos agregados conductores decrece; mientras que la conductividad del compuesto se incrementa. Así, el voltaje crítico disminuye con el incremento de la fracción de negro de humo.

Para composites polímero-CB es difícil calcular la resistividad con exactitud debido a la compleja geometría del negro de humo y al estado incierto de dispersión del mismo.

Sherman et. al.^[12] proponen que, la resistividad de un relleno conductor en una matriz polimérica a su vez puede expresarse por:

$$\rho = [2.11 \times 10^{-3} WL(m^*/m)^{1/2} \phi^{1/2} \alpha_{cl}] \times (1 - Z\Psi/2f) \exp[T_1/(T+T_0)] \quad (\text{Ec. III-3})$$

para un composito polímero- CB cuando $T = 300 \sim 500 \text{ K}$

$$T_0 = 2^{1/2} \alpha_{cl} h \phi_0^{3/2} / \pi^2 e^2 W^2 m^{1/2} k \gg T$$

La ecuación (Ec. III-3) puede escribirse de la forma

$$\rho = [2.11 \times 10^{-3} WL(m^*/m)^{1/2} \phi^{1/2} \alpha_{cl}] \times (1 - Z\Psi/2f) \exp(\pi^2 (2m^* \phi)^{1/2} W/h) \quad (\text{Ec. III-4})$$

donde:

ρ es la resistividad eléctrica.

Ψ es la fracción de volumen de CB.

Z es el número de coordinación de la red cristalina.

f es el factor de empaquetamiento.

L es la longitud de la celda unitaria.

W es la longitud del túnel.

h es la constante de Planck.

m y m^* son la masa y la masa efectiva del electrón

ϕ es el potencial efectivo de la barrera del túnel; y

α_{cl} es el área transversal efectiva de la unión del túnel.

La ecuación (III-4) sólo se puede aplicar a sistemas en los cuales los agregados nunca se encuentran en contacto unos con otros, condición que se cumple cuando la fracción de negro de humo es menor que la fracción crítica.

Generalmente los agregados de negro de humo forman redes tridimensionales de una longitud media L_c con un área tridimensional media α_c y un área transversal efectiva α_{ct} . Para una longitud de celda L , la longitud del túnel W esta dada por $W= L-L_c$.

La Figura (III-6)^[8] muestra, los distintos arreglos bidimensional y tridimensional que puede tener un agregado en función del parámetro de dispersión q , el cual se define como la proyección del diámetro de una partícula de negro de humo en uno de los lados de la celda unitaria dividido entre el diámetro.

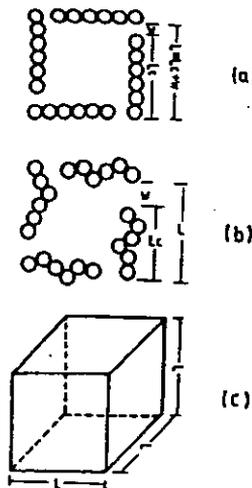


Fig. (III-6) Dispersión del CB en la matriz (a) Bidimensional, $q = 1$, (b) Bidimensional, $q < 1$, (c) tridimensional.^[8]

La fracción volumen de negro de humo puede expresarse como

$$\Psi = 3 (4/3)\Pi r^3 n / (2nrq + W)^3 \quad (\text{Ec. III-5})$$

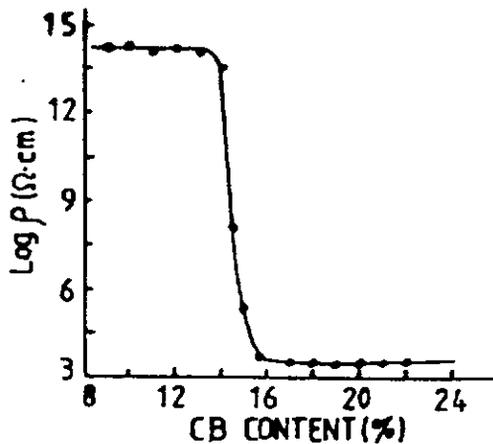
donde r es el radio del negro de humo, q es el parámetro de dispersión y n es el número de partículas de CB en un lado de la celda unitaria.

En la ecuación (III-5) $3(4/3)\pi r^3 n$ es el volumen de CB en la celda unitaria y $(2nrq + W)^3$ el volumen de la celda unitaria.

La ecuación (III-5) puede reescribirse de la forma

$$W = r[(4\pi n)^{1/3} V_c^{1/3}] - 2nrq \quad (\text{Ec. III-6})$$

En un compuesto HDPE/CB^[8]; $m/m^* = 0.05$, $\alpha_{cl} = (1/10)\alpha_c$, $Z = 6$, $f = 0.5$, $\varphi = 1$ eV y el radio del negro de humo (CSF-III) $r = 25\text{nm}$. Para valores de $n = 6$ y $q = 0.82$ la resistividad vs fracción de CB se puede calcular utilizando la ecuación (III-4) y la ecuación (III-6). La gráfica (III-3) muestra los resultados teóricos al aplicar este modelo.



Gráfica III-3. Resultados Teóricos del Modelo de Tunnel-Percolación para compósitos de HDPE-CB^[8].

La ecuación de Sherman's puede aplicarse a compositos Polímero/CB bajo la consideración de que los agregados están separados por la matriz polimérica y nunca pueden estar en contacto.

Por otra parte, para explicar la conductividad intrínseca de los polímeros se han estudiado sistemas de alto peso molecular^[7] y se ha encontrado que en estos sistemas existe cierta movilidad electrónica como consecuencia de un ligero traslape orbital, por lo cual los electrones son forzados a moverse cerca de los enlaces; lo que explica la pequeña conductividad eléctrica.

A bajas temperaturas, la conducción en materiales compuestos esta determinada por la transferencia de carga a través de conductos infinitos formados por agregados (clusters) de partículas de negro de humo. Para otras temperaturas ($T > 228K$) la velocidad de transferencia de carga esta siempre limitada por la transición de túnel a través de barreras (gaps) entre las estructuras secundarias de negro de humo. El ancho y altura de estas barreras dependen de la estructura fisicoquímica de las macromoléculas que rodean las partículas de negro de humo, y que se conectan a ellas a través de interacciones físicas o químicas,^[11] así como de la relación de coeficientes de expansión térmica de la matriz polimérica y el relleno conductor^[13].

La probabilidad de penetrar estas barreras depende sobre todo de la altura de la barrera del campo eléctrico aplicado y de la movilidad de las macromoléculas circundantes. La movilidad de las macromoléculas no tiene un efecto sustancial sobre la concentración de los agregados conductores en el compuesto. Esta solo afecta la probabilidad de establecer un túnel entre los agregados debido a fluctuaciones térmicas^[13].

Para compósitos de Polietileno de alta densidad/Negro de Humo (HDPE/CB)^[8] se observó experimentalmente que el proceso de transporte dominante es el efecto

túnel. Al analizar el efecto de la temperatura en la resistividad se determinó la presencia de un mínimo de resistividad a una temperatura de 200K.

De acuerdo a la Teoría Cuántica^[8], el incremento en la temperatura facilita el transporte de electrones y con ello el incremento de la conductividad. Sin embargo existe un efecto paralelo de la temperatura, mediante el cual los espacios entre agregados de negro de humo (W) se incrementan debido a una expansión térmica del polímero, provocando así una disminución en la conductividad eléctrica.

Mather, et.al.^[40] han encontrado que para el sistema HDPE/CB la resistividad eléctrica del compósito aumenta con la temperatura en el intervalo de 273-473K, por lo que se dice que el sistema HDPE/CB tiene un coeficiente positivo de temperatura (PTC)^[40]. A temperaturas superiores (cercasas al punto de fusión del polímero), observaron que la resistividad del compósito disminuye debido a un rearrreglo de los aglomerados en una matriz más flexible que permite fácilmente la formación de una red conductora a esta temperaturas de dice que el sistema tiene un coeficiente negativo de temperatura (NTC)^[40].

Al realizar ciclos de calentamiento y enfriamiento en compósitos de HDPE/CB, encontraron que el sistema presenta ciclos de histéresis^[40], lo cual pone de manifiesto la complejidad de estos sistemas debido a las características del negro de humo de formar aglomerados de distinta geometría, dimensiones y estabilidad.

Existen datos experimentales que indican que los compósitos rellenos de negro de humo son sensibles a otros factores externos como la carga mecánica^[13] y radiación^[13,40].

CAPÍTULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se mencionan las características de los materiales utilizados para la preparación del concreto polimérico así como los procedimientos experimentales empleados tanto en la preparación como en la caracterización mecánica, eléctrica, reológica y térmica. De manera general podemos mencionar tres etapas en el proceso de elaboración del CP: la conformación del máster orgánico, la homogeneización de las cargas inorgánicas y el mezclado final.

4.1.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS REACTIVOS.

A continuación se enumeran las propiedades de los principales materiales empleados en la elaboración del CP semiconductor.

Resina Poliéster PolyLite 93-279.

Proveedor: Reichhold Química de México S.A. de C.V.

Características

- Color característico y claridad.
- Curado rápido.
- Excelente resistencia química al calor
- Buena resistencia al manchado, abrasión y estalladuras.

Tabla IV-1. Especificaciones de la resina poliéster PolyLite 93-279.

Especificaciones del producto a 25°C.	Método RQM
Gravedad Específica	1.14
% Sólidos	60 – 65
Viscosidad Brookfield modelo LVF aguja 3 a 60 RPM [cPs].	900 – 1300
Número ácido base sólidos	32 max

Color Gardner	6 max
Tiempo de gel, 5% de naftalato de cobalto al 6% y 1% de MEKP al 50% [min]	10 – 15
Tiempo de curado [min]	10 – 30
Temp. Máx. [°C]	170 –190

Tabla IV-2. Propiedades Físicas de la resina poliéster Polylyte 93-279.

Propiedades Físicas Típicas	Norma	Métodos	Vaciado sin Refuerzo
Resistencia a la Tensión	ASTM	D-638-80	16,400
Módulo de Tensión [Psi x 10 ⁵]	ASTM	D-638-80	8.7
Elongación a la Tensión	ASTM	D-638-80	1.3
Resistencia a la Flexión	ASTM	D-790-90	20,800
Módulo de Flexión	ASTM	D-790-90	7.4

Iniciador Trigonox C.

Proveedor: Grupo Químico AKZO

Descripción del Producto:

Nombre	Peroxibenzoato de terbutilo
Peso Molecular	194.2
Contenido teórico de oxígeno activo	8.24%
CAS No.	614-45-9
Einecs	2103822

Tabla IV-3. Características del iniciador Trigonox C.

Contenido	98%
Hidroperóxidos totales (HPTB)	0.1%
Cloruros inorgánicos + orgánicos hidrolizables	50 mg/Kg max.
Ácido libre (como ácido benzoico)	0.8% max.
Apariencia	Líquido claro.
Contenido de Agua	0.35% max.
Color	100 Apha max
Densidad @ 20°C	1040 Kg/m ³ .
Viscosidad @20°C	6.5 mPas

Material Conductor (CONDUCTEX® 975).

CONDUCTEX 975 es un negro de humo especialmente diseñado para ser utilizado como conductor o en requerimientos plásticos anti-estáticos.

Tabla IV-4. Propiedades típicas del negro de humo CONDUCTEX®975.

EM Area Superficial	m ² /g	110
DBP Absorción	Cc/100g	165
Nitrógeno (BET) Area Superficial	m ² /g	250
Agua	%	0.5
Volátiles	%	1.0
PH		7.0
Densidad	Kg/m ³	269.11

Tabla IV-5. Propiedades Morfológicas del negro de humo CONDUCTEX®975.

Volumen Unitario [$\text{nm}^3 \times 10^{-3}$]	342
Longitud promedio [nm]	132
Ancho promedio [nm]	36.9
Irregularidad tridimensional	8,1
Área Superficial [m^2/g]	110

4.2 CONCRETO POLIMÉRICO (CP).

4.2.1 PREPARACIÓN DEL CONCRETO POLIMÉRICO.

La preparación del concreto polimérico se llevó a cabo de acuerdo a la metodología expuesta en la patente (USA Patent. 5,426), la cual plantea las siguientes etapas⁽¹⁸⁾.

1) La homogeneización de las cargas inorgánicas.

Los componentes inorgánicos (arena sílice de diferentes granulometrías) se homogeneizan con un mezclador de aspas a una velocidad de 450 r.p.m., con lo que se logra una homogeneización eficiente.

2) La dispersión de los materiales orgánicos

Para lograr una buena unión entre la matriz polimérica y la carga mineral, los agentes acoplantes, el desmoldante interno, el antioxidante, el lubricante, el peróxido orgánico y el negro de humo, el mezclado se realizó en un mezclador tipo Cowles (Fig. IV-1), el cual proporciona altas velocidades de corte (2000 – 3000 r.p.m.), logrando una buena dispersión de los componentes. El producto obtenido es una suspensión homogénea.

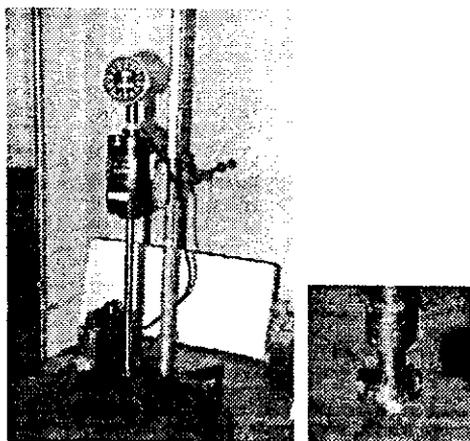


Fig. IV-1. Mezclador y dispersor tipo Cowles.

3) Conjunción de las mezclas.

Por último ambas partes (máster orgánico e inorgánico), se revuelven en un mezclador. Las características esenciales de éste comprenden la generación de un alto corte cuya acción hará que la superficie de la parte inorgánica (carga) del compuesto final sea recubierta por los componentes orgánicos y con ello obtener una buena dispersión. Para realizar mezclas pequeñas (1 a 5 Kg) el mezclado se puede hacer por medio de una propela de aspas accionada con un taladro.

Para determinar la influencia del negro de humo en las distintas propiedades del concreto polimérico, se prepararon 9 muestras de CP a diferentes concentraciones de negro de humo (CB) Tabla IV-6, en este punto es necesario aclarar que la cantidad porcentual de negro de humo CB esta en relación proporcional a la cantidad de resina utilizada.

Todas las muestras se prepararon bajo las mismas condiciones de temperatura, mezclado y tiempo.

Tabla IV-6. Identificación de muestras de CP preparadas.

Muestra	% Negro de Humo
CP-CB-0	0
CP-CB-2	2
CP-CB-4	4
CP-CB-5	5
CP-CB-6	6
CP-CB-7	7
CP-CB-8	8
CP-CB-10	10
CP-CB-12	12

4.2.2 MOLDEO DE PLACAS DE CONCRETO POLIMÉRICO.

Una vez obtenidas las mezclas de concreto polimérico a diferentes concentraciones de negro de humo, se procedió a la elaboración de las placas de CP semiconductor. El proceso de fabricación que requiere el CP es el termosensible, es decir, solo mediante la aplicación de calor se logra el curado o reticulado del polímero.

La técnica utilizada fue el moldeo por compresión a alta temperatura; para llevar a cabo este moldeo se utilizó una prensa hidráulica (Fig. IV-2), la cual tiene incorporado un sistema de calentamiento, lo que permite mantener una temperatura constante.

Las placas obtenidas mediante este procedimiento fueron moldeadas a 150°C y bajo una presión de 1000 lb/in² durante 10 minutos, que es el tiempo de curado del CP obtenido mediante las pruebas de reometría.

Para evitar la formación de burbujas, la masa de concreto polimérico se llevó hasta una presión de 1500 lbf/in² antes del curado a fin de eliminar todo el aire contenido y lograr una textura uniforme en toda la placa.

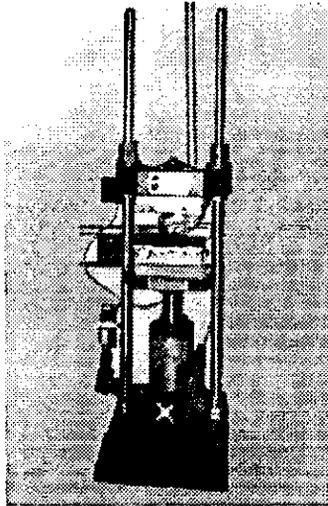


Fig. IV-2. Prensa para la elaboración de placas de CP-8.

4.3. EVALUACIÓN FÍSICOQUÍMICA.

4.3.1. PRUEBAS REOLÓGICAS

Las resinas termoestables utilizadas en compósitos son transformadas en redes tridimensionales al ser curadas o reticuladas bajo presión en moldes a determinada temperatura. La temperatura y la presión utilizada, así como el tiempo de curado, son datos importantes ya que son determinantes en las propiedades finales del material y el conocer su influencia nos permite diseñar procesos más eficientes.

La generación de calor durante el proceso de curado asociada a la baja conductividad térmica de los compósitos provocan que en el material se generen

altos gradientes de temperatura. La viscosidad de la resina generalmente decrece con el incremento de temperatura hasta que llega a un estado de gelado. El tiempo que tarde la resina en gelar es importante determinarlo, pues es el tiempo que se debe someter a presión la muestra para alcanzar un curado completo, y así obtener un material con buena estabilidad mecánica.

Para determinar el tiempo de gelado, se utilizó un reómetro MONSANTO Mod. MRD2000. (Fig. IV-3).

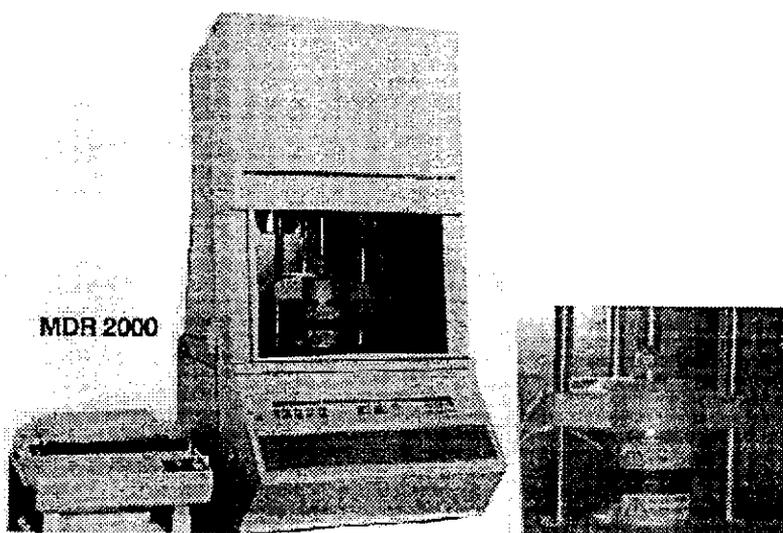


Fig. IV-3. Reómetro MONSANTO Mod. MRD2000.

La realización de las pruebas de curometría se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento descrito en la Norma ASTM D-2064-87⁽²⁾.

4.3.1.1. Metodología de Prueba.

Una muestra de material vucanizable se introduce en la cavidad del curómetro y posteriormente se cierra el compartimento a fin de que la muestra quede bajo una

presión positiva dentro de la cavidad manteniendo la temperatura constante (seleccionada de acuerdo a la temperatura del catalizador).

La cavidad forma un disco bicónico una vez que ha sido cerrada, el cual se mantiene oscilando dentro de una pequeña amplitud rotacional (1°), lo que provoca que la muestra experimente un esfuerzo cortante. La fuerza requerida para hacer oscilar o rotar el disco con una amplitud máxima es registrada como una función del tiempo, siendo la fuerza proporcional al módulo de corte o módulo de rigidez del material a la temperatura de prueba.

El comportamiento general de los materiales vulcanizables se puede describir de la siguiente manera: la rigidez de los materiales empieza a disminuir conforme se empieza a calentar y posteriormente se incrementa conforme ocurre la vulcanización. La prueba se completa cuando se alcanza un equilibrio o un valor máximo en el torque registrado, o cuando se cubre el lapso de tiempo de prueba.

El tiempo requerido para obtener una curva de curado esta en función de las características del material de prueba y de la temperatura.

4.3.1.2. Metodología de Cálculo.

Una vez obtenidas las curvas torque vs. tiempo, es necesario identificar el torque máximo y mínimo de acuerdo a tres tipos posibles (Fig. IV-4), dependiendo del tipo de curva:

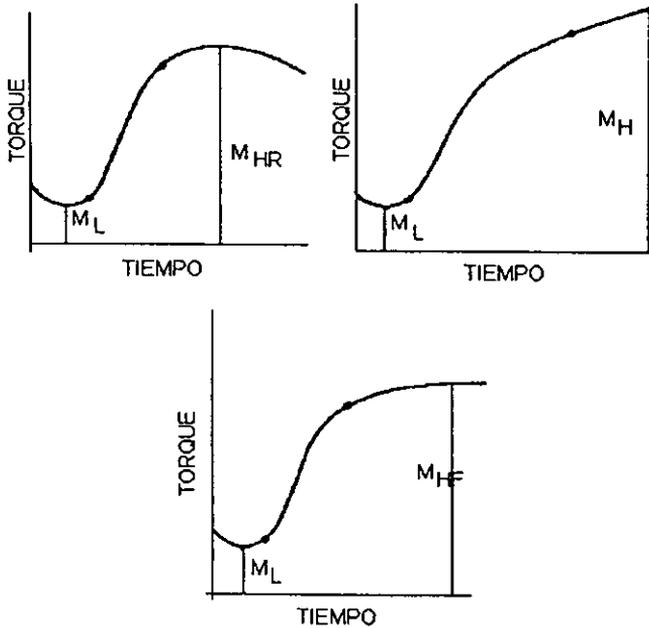


Fig. IV-4. Curvas de curado características para materiales poliméricos vulcanizables^[2].

M_L : Torque mínimo $dN \cdot m$ ($lb \cdot ft \cdot in$)

M_{HF} : Torque máximo cuando la curva presenta una meseta.

M_{HR} : Torque máximo en una curva con máximos.

M_H : Torque máximo obtenido en el lapso de tiempo predeterminado en una curva que no presenta mesetas ni máximos.

Tiempo de cocción (en minutos).

t_{s1} es el tiempo requerido para alcanzar un torque de una unidad de torque (lb*in o dN*m), es decir el tiempo que se requiere para que el disco alcance una oscilación con un torque de 1 dN*m por encima del torque mínimo M_L .

Tiempo de curado (en minutos).

t_x es el tiempo al cual se ha alcanzado un x% incremento del torque y puede ser evaluado de manera gráfica utilizando la siguiente ecuación:

$$M_{curado} = M_L + \frac{x(M_H - M_L)}{100} \quad (\text{Ec. IV-1})$$

donde:

x: es el por ciento de incremento en el torque.

Una vez determinado el torque al por ciento de curado deseado; de la gráfica torque vs tiempo se determina el tiempo correspondiente. Los valores comúnmente reportados para un material corresponden a los tiempos de curado: t_{10} , t_{50} y t_{90} .

4.3.2 ANÁLISIS TÉRMICO.

La medición de cambios en las propiedades químicas o físicas de un material en función de la temperatura, es el objetivo fundamental del análisis térmico. Desde sus inicios, el análisis térmico ha tenido un rápido desarrollo en cuanto a los instrumentos y técnicas. En la actualidad es posible utilizar el análisis térmico como una herramienta analítica para medir propiedades físicas y reactividad de materiales, en función de la temperatura, tales como:

- Descomposición térmica de sólidos y líquidos.
- Reactividad química entre sustancias sólido-sólido y sólidos-gas.
- Identificación, pureza y especificaciones de sustancias.
- Adsorción de materia sólida inorgánica.
- Transiciones de fase.

La información obtenida de estos análisis puede utilizarse para caracterizar polímeros, sustancias orgánicas e inorgánicas, metales y cualquier otro tipo de material sensible a cambios térmicos^[5].

El análisis térmico se constituye de un grupo de técnicas que pueden ser divididas en cinco clases de métodos^[25]. Para este estudio se utilizaron dos de ellas, las cuales se describen a continuación.

4.3.2.1 Analizador Térmico Du Pont®.

El analizador Térmico Du Pont es el módulo principal de todo el sistema, a él se conectan el Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) y la Termobalanza (TGA). Las funciones del analizador térmico son: la programación de la velocidad de calentamiento, la amplificación de la señal recibida de alguno de los módulos y el registro de la misma.

4.3.2.2 Análisis Calorimétrico Diferencial (DSC).

Es un método de cambios de entalpía en el cual la diferencia en energía aplicada a una sustancia y a un material de referencia es medida como función de la temperatura mientras la sustancia y el material de referencia están sujetos a un programa de control de temperatura.

La celda que constituye el calorímetro emplea un disco de Constatán como el medio principal de transferencia de calor hacia la muestra y la referencia; a su vez, es uno de los elementos de un termopar. La temperatura de la celda se controla

por medio de una resistencia de calentamiento que esta dentro de un bloque de plata y un termopar de control (Chromel-alumel). La temperatura del bloque se mide con el termopar y la potencia necesaria suministrada a la resistencia es regulada por la diferencia en la señal entre el termopar de control y la salida del programador. Las variables registradas son: ΔH (cal) en las ordenadas y la temperatura de la muestra o el tiempo en las abscisas.

El módulo DSC se utiliza para medir temperatura y flujo de calor asociado con transiciones de estado en los materiales como:

- Puntos de fusión.
- Puntos de ebullición.
- Temperatura de sólido
- Transiciones cristal líquido
- Calor de transición y reacción
- Capacidad calorífica
- Oxidación y estabilidad térmica
- Pureza
- Curado o reticulado de polímeros
- Transición vítrea.
- Cinética de reacción.

A fin de realizar un buen análisis de los resultados es necesario establecer una revisión de la terminología empleada en la interpretación de los datos.

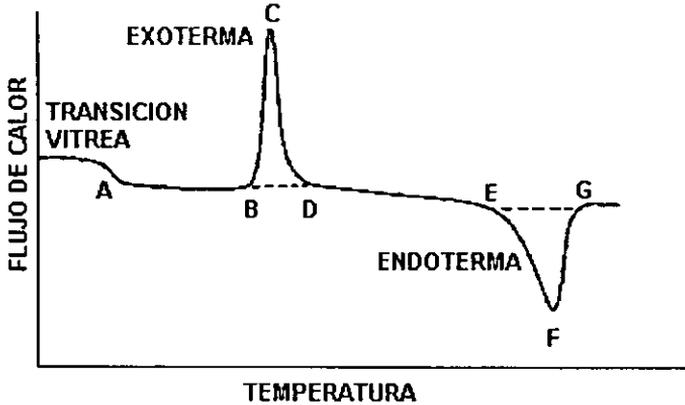


Fig IV-5. Ejemplo de una curva de DSC.

Línea base y picos.

La línea base representa la porción de la curva térmica donde la diferencia de flujo de calor es aproximadamente cero (segmentos AB y DE en la Fig. IV-5). Un pico es una parte de la curva que se sale y luego regresa a la línea base (segmento BCD).

Pico exotérmico.

El pico BCD en la Fig. IV-5 ilustra un pico exotérmico, que es el punto al cual la temperatura de la muestra se eleva sobre la temperatura del material de referencia debido a un cambio físico o químico. El pico es exotérmico porque la muestra libera calor.

Pico endotérmico.

El pico EFG en la Fig. IV-5 ilustra un pico endotérmico, el punto en el cual la temperatura de la muestra cae debajo de la temperatura de la muestra de

referencia debido a un cambio físico o químico. El pico es endotérmico porque la muestra absorbe calor.

Transición vítrea.

La transición vítrea es la temperatura por debajo de la cual un sólido amorfo adopta una estructura vítrea rígida, en la gráfica corresponde al primer cambio de pendiente (punto A)

Cambio total de entalpia.

El cambio total de entalpia atribuible a un pico es calculado por el área debajo del pico (formado por los segmentos BC, CD y DB en la Fig. IV-5).

Punto de Fusión.

La transición endotérmica del pico EFG en la Fig. IV-5. Representa la fusión de la muestra. La temperatura a la cual comienza la fusión, se le conoce como el punto de fusión (punto E).

4.3.2.3 Análisis Termogravimétrico (TGA).

Es un método de cambio dinámico de masa en el cual la masa de una muestra es medida como función de la temperatura, mientras la muestra esta sujeta a un programa de control de temperatura.

La termobalanza permite medir las variaciones de masa de una muestra en función de una temperatura que aumenta linealmente. La balanza opera bajo el principio de balance a cero y sus brazos son mantenidos en la posición de referencia por medio de un servo actuando ópticamente. Las variables registradas

son la diferencia de masa, ΔW , en las ordenadas y la temperatura de la muestra o el tiempo en las abscisas.

El módulo TGA Fig. IV-6 se utiliza para medir la cantidad y la velocidad de cambio de peso de un material, con el fin de determinar su estabilidad térmica o bien su composición química. Mediante este análisis se determinó la temperatura de degradación del material y se realizó un experimento para determinar la cantidad exacta de negro de humo en las muestras.

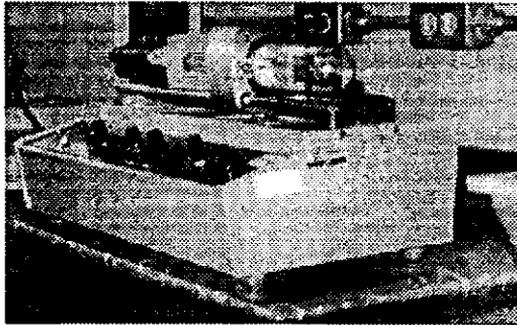


Fig. IV-6. Analizador Termogravimétrico (TGA).

Algunos de los términos empleados en el análisis termogravimétrico son:

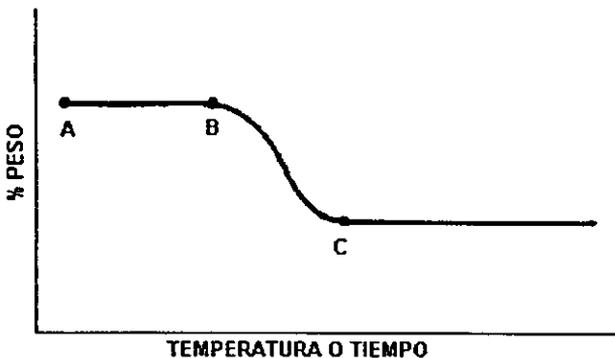


Fig. IV-7. Ejemplo de una curva TGA.

Meseta.

La meseta (segmento AB de la Fig. IV-7) es la parte de la curva donde el peso de la muestra permanece constante.

Temperatura inicial.

La temperatura inicial (punto B en la Fig. IV-7) es la temperatura a la cual el cambio en el peso de la muestra alcanza una magnitud detectable por la termobalanza.

Temperatura final.

La temperatura final (punto C en la Fig. IV-7) es la temperatura a la cual el cambio en el peso de la muestra alcanza su máximo.

Intervalo de reacción.

El intervalo de reacción es la diferencia de temperatura entre el peso inicial y el peso final de la muestra (sección entre B y C de la Fig. IV-7).

4.4 EVALUACIÓN MECÁNICA.

La utilización del CP, como aislador en líneas de distribución y transmisión significa, entre otras cosas, que el material estará expuesto a efectos mecánicos. Para obtener un material que cumpla con las especificaciones necesarias, se realizaron las pruebas mecánicas para determinar el esfuerzo máximo a la flexión

y el módulo de elasticidad que son dos propiedades de los materiales necesarios para el diseño de aisladores.

4.4.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS.

Las probetas para realizar las pruebas mecánicas, se obtuvieron a partir de las placas de CP reticuladas por compresión en la prensa hidráulica. La serie comprendió muestras con CB en los siguientes porcentajes: 0%, 2%, 4%, 5%, 6%, 8%, 10% y 12%.

Previo a los ensayos mecánicos las probetas se limpiaron con acetona y se colocaron en un horno a 100° C durante 24 horas, para eliminar residuos de humedad. Una vez transcurrido este tiempo se identificó cada una de las muestras y se colocaron en un desecador hasta la realización de los ensayos mecánicos.

4.4.2 PRUEBA DE FLEXIÓN.

La prueba de flexión se realizó de acuerdo a la norma ASTM-D790-90^[3]. Esta consiste en un sistema que usa una carga central en una barra simple soportada por dos puntos. Fig. IV-8.

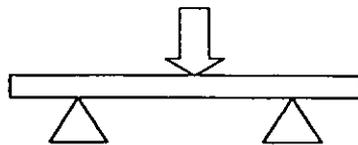


Fig. IV-8. Esquematización de la prueba de flexión

La fuerza se aplica a la muestra colocada en medio de dos soportes y se somete a deformación hasta que ocurre la ruptura. Las probetas utilizadas fueron de 3 mm de espesor, 25 mm de ancho y 80 mm de largo, la distancia entre los soportes inferiores de 50 mm y la velocidad de cabezal de 1.3 mm/min. Por cada una de las muestras se probaron cinco especímenes⁽³⁾. Los ensayos se realizaron en una Máquina Universal de Pruebas Mecánicas INSTRON MOD 1125. Fig. IV-9.

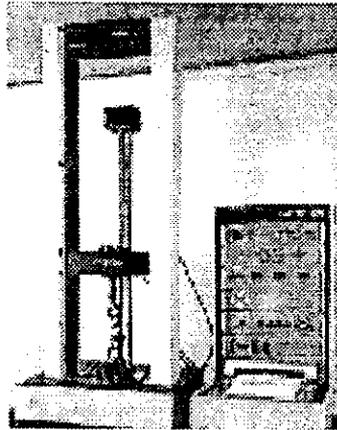


Fig. IV-9. Maquina Universal de Pruebas Mecánicas
INSTRON.

4.3.3 CÁLCULOS.

Esfuerzo máximo de flexión.

Cuando una barra de un material homogéneo se somete a un esfuerzo de flexión en un sistema como el de la Fig. IV-8, el esfuerzo máximo ocurre en el centro de la barra. Para calcular este esfuerzo máximo a la flexión se utiliza la siguiente ecuación.

$$S = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (\text{Ec. IV-2})$$

Donde:

S : es el esfuerzo a la flexión [N/m²].

P: la carga de ruptura [N].

L : distancia entre soportes [m].

b: ancho del espécimen [m].

d: espesor del espécimen [m].

Módulo de Elasticidad.

El módulo de elasticidad o módulo tangente de elasticidad es la relación entre el esfuerzo elástico máximo y la correspondiente deformación, que debe expresarse en newton por metro cuadrado. Se puede calcular trazando una tangente a la parte más inclinada de la zona lineal de la gráfica de flexión a la carga y utilizando la siguiente ecuación.

$$E_B = L^3 m / 4bd^3 \quad (\text{Ec. IV-3})$$

Donde:

E_B : módulo de elasticidad a la flexión. [N/m^2].

L : distancia entre soportes [m].

b: ancho del espécimen [m].

d: espesor del espécimen [m].

m: pendiente de la línea tangente trazada en la gráfica de flexión a la carga [N/m].

4.5. PRUEBAS ELÉCTRICAS.

El principal objetivo de realizar pruebas eléctricas es determinar el comportamiento eléctrico del concreto polimérico con respecto al contenido de negro de humo (CB), para esto se llevaron a cabo mediciones de resistividad superficial y volumétrica de acuerdo a los procedimientos establecidos en las normas ASTM D257-93^[26] y ASTM D991-89^[27].

4.5.1. RESISTIVIDAD SUPERFICIAL

La resistividad superficial de un material se define como la resistencia por unidad de área superficial; dicho de otra manera es la resistencia de una muestra de material cuadrado que tiene por lado una longitud de un metro^[26]. La resistividad superficial esta dada por:

$$\rho_s = \frac{c}{d} R \quad (\text{Ec. IV-4})$$

donde:

ρ_s : resistividad superficial [Ω]

c: circunferencia [mm]

d: separación entre electrodos [mm]

R: resistencia [Ω]

4.5.2. Resistencia Volumétrica.

La resistencia volumétrica es el cociente entre el voltaje aplicado a la muestra y la corriente que circula en el volumen del material, y esta dada por la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{s}{d} R \quad (\text{Ec. IV-5})$$

donde:

ρ_v : resistividad volumétrica [Ω -cm]

s: superficie [cm²]

d: separación entre electrodos [cm]

R: resistencia [Ω]

4.5.3. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Se cortaron muestras circulares de aproximadamente 80 mm de diámetro con un espesor de 3 mm^[27]. La serie comprendió muestras con CB en los siguientes porcentajes: 0%, 2%, 4%, 5%, 6%, 8%, 10%, las cuales se limpiaron con acetona y se colocaron en un horno a 100° durante 24 horas para eliminar residuos de humedad, posteriormente se mantuvieron en un desecador hasta el momento de realizar las pruebas.

4.5.4. METODOLOGÍA DE PRUEBA.

Las pruebas eléctricas se llevaron a cabo en una celda con un par de electrodos circulares de bronce de 6.7 cm de diámetro. La celda se conectó a una fuente de voltaje DC para altas resistencias Hewlett Packard Mod. 4339A. La característica de esta fuente es que permite medir directamente la resistividad superficial o volumétrica una vez que se han introducido los parámetros de la celda y de la muestra.

Para llevar a cabo las pruebas se electrificó la muestra durante 60 segundos y posteriormente se hizo la lectura de resistividad^[26]. Los voltajes DC utilizados fueron del orden de 1V hasta 1000V.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En éste capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de la parte experimental del proyecto. El capítulo esta organizado de la siguiente manera: primero se presentan y discuten los resultados del estudio reológico para determinar el tiempo de curado óptimo durante el moldeo del Concreto Polimérico, y el estudio térmico para la determinación de la Temperatura de Transición Vítea (T_g) del Concreto Polimérico; después, se presentan los resultados de las pruebas mecánicas y finalmente los resultados de las pruebas eléctricas.

5.1. ESTUDIO REOLOGICO DE CURADO DEL CONCRETO POLIMÉRICO.

Se realizó una prueba de reometría a muestras de CP con distintas concentraciones de negro de humo: 0%, 2% y 10%. La Tabla (V-1), muestra los valores de torque máximo y mínimo; así como el torque correspondiente a distintos avances del curado calculados a partir de la ecuación (IV-1).

Tabla (V-1).Valores del Torque mínimo (ML), Torque máximo (MH) y Torque a distintos avances del curado: 10%(M10), 50%(M50) y 90%(M90).

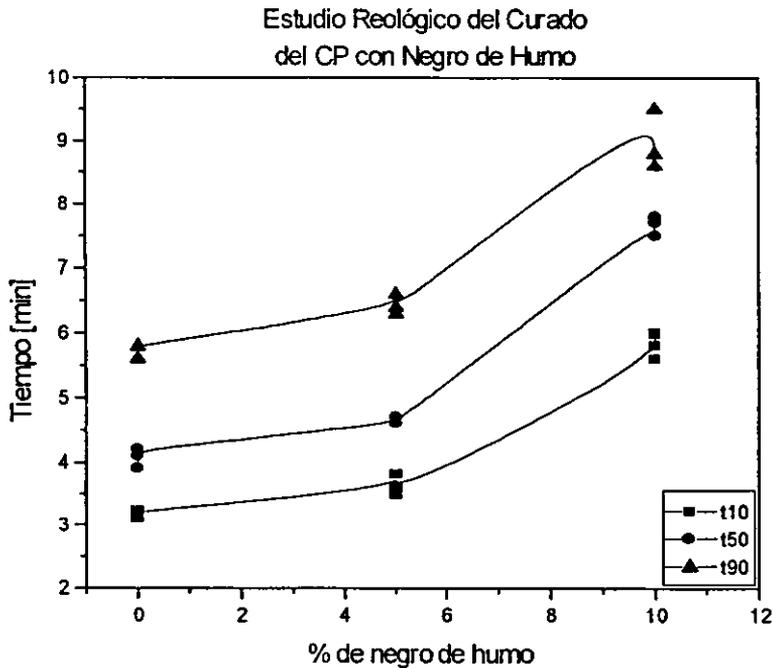
Muestra	ML[lb*in]	MH [lb*in]	M10 [lb*in]	M50 [lb*in]	M90 [lb*in]
CP-CB0-A	0.03	179.82	18.009	89.925	161.841
CP-CB0-B	0.02	193.37	19.355	96.695	174.035
CP-CB0-C	0.03	200.21	20.048	100.12	180.192
CP-CB2-A	0.02	186.47	18.665	93.245	167.825
CP-CB2-B	0.01	203.09	20.318	101.55	182.782
CP-CB2-C	0.02	199.47	19.965	99.745	179.525
CP-CB10-A	0.07	200.37	20.100	100.22	180.340
CP-CB10-B	0.07	195.90	19.653	97.985	176.317
CP-CB10-C	0.08	204.19	20.491	102.135	183.779

Con los datos de torque M10, M50 y M90, y utilizando las gráficas Torque vs. Tiempo, se determinaron los tiempos a diferentes porcentajes de curado: 10%(t10), 50%(t50) y 90%(t90) . Los resultados se muestran en la Tabla (V-2).

Tabla (V-2). Correlación entre valores de torque y tiempos de curado.

Muestra	t10[<i>min</i>]	t50[<i>min</i>]	T90[<i>min</i>]
CP-CB0-1	3.1	3.9	5.6
CP-CB0-2	3.2	4.1	5.8
CP-CB0-3	3.2	4.2	5.8
CP-CB2-1	3.6	4.6	6.4
CP-CB2-2	3.8	4.7	6.6
CP-CB2-3	3.5	4.6	6.3
CP-CB10-1	5.6	7.7	9.5
CP-CB10-2	6.0	7.5	8.8
CP-CB10-3	5.8	7.8	8.6

La gráfica (V-1) muestra la influencia del negro de humo sobre el tiempo de curado de la resina. Como puede observarse, para un tiempo de curado t10 (diez por ciento del curado), el tiempo se incrementa conforme aumenta la cantidad de negro de humo en el compósito, un comportamiento similar se observa para los tiempos de curado t50 y t90.



Gráfica (V-1) Comparación de tiempos de curado (t10, t50 y t90) para muestras de CP con Negro de Humo.

En el proceso de curado del Concreto Polimérico intervienen dos factores que influyen en el tiempo de curado del polímero:

El primer factor es la humectación o dispersión de las partículas de negro de humo el cual provoca que la cantidad de entrecruzamientos por unidad de tiempo en la resina decrezca debido principalmente a la separación de los sitios reactivos por parte de las partículas de Negro de Humo y a la disminución de los sitios de entrecruzamiento por una posible interacción matriz-Negro Humo^[53], lo cual hace que se requiera más tiempo para lograr el estado final de curado.

El segundo factor corresponde al mecanismo de transferencia de calor en la resina. Se han estudiado sistemas resina/negro de humo[49] encontrándose que

cuando la cantidad de relleno es pequeña, el proceso de transferencia de calor más importante es la convección; y en los compósitos con mayor cantidad de negro de humo los mecanismos dominantes son por conducción y radiación^[49]; así, si en un compósito se tiene un buen conductor térmico como relleno, el proceso de transferencia de calor es más eficiente y los tiempos de curado podrían reducirse.

Considerando lo anterior se esperaría que el mecanismo de transferencia de calor disminuyera los tiempos de curado del Concreto Polimérico. Sin embargo en las curvas (Gráfica V-1) se observa un comportamiento inverso.

Desde esta perspectiva el CP es un compósito Resina/Sílice-Negro de Humo, en el que el mecanismo de transferencia de calor no contribuye de manera trascendente en la velocidad de curado. Por lo que, probablemente el factor importante en este sistema sea la humectación y dispersión de las partículas de relleno (sílice y negro de humo).

Se han propuesto algunos modelos teóricos para explicar el curado de los materiales vulcanizables, a partir de fenómenos de transferencia de calor^[49], tomando como base la ecuación de Arrhenius (Ec. II-1) y asumiendo hechos no siempre válidos para todos los sistemas polímero/relleno tales como:

Homogeneidad del material para efectos de transferencia de calor.

Transferencia de calor sólo por conducción.

Parámetros térmicos únicamente dependientes de la temperatura.

Transferencia de calor independiente de la movilidad de las partículas.

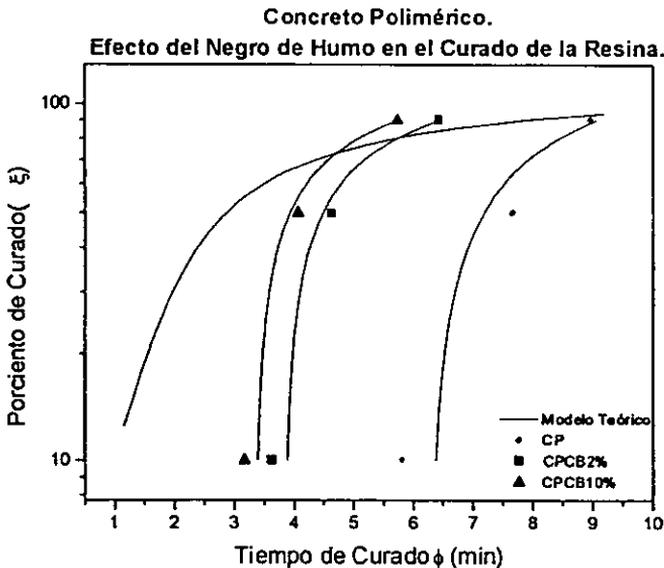
Sin embargo estos modelos no son aplicables a los resultados obtenidos por el hecho de que los experimentos realizados se llevaron a cabo a una temperatura constante. La información cinética con la que se cuenta es la referente al tiempo

de vida media de reactividad del iniciador (Trigonox C)^[48], la cual se resume a continuación.

$T_{1/2}$	6 min.	60 min	600min.
Temperatura(°C)	142	122	103

Calculando el tiempo de vida media ($T_{1/2}$) a 150°C (temperatura de trabajo), por extrapolación se obtiene que es de aproximadamente dos y medio minutos.

En términos de nuestros resultados el tiempo de vida media corresponde a la variable 150, cuyos valores oscilan entre cuatro y siete y medio minutos, por lo cual podemos decir que el reticulado de la resina se ve afectado tanto por el contenido de cargas inorgánicas como por el contenido de negro de humo. Con esta información es posible plantear un Modelo Teórico de Curado del Concreto Polimérico en base a Tiempos de Vida Media y compararlo con los resultados obtenidos. En la Gráfica V-2 se muestra esta comparación.



Gráfica (V-2). Comparación entre un Modelo Teórico de Tiempos de Vida Media del Curado del Concreto Polimérico y el Curado de Compósitos de CP con Negro de Humo a 150°C.

Como se puede apreciar en la Gráfica (V-2), el comportamiento de los compósitos con negro de humo es análogo al comportamiento teórico del curado de la resina, con la diferencia de que la cargas inorgánicas y el negro de humo ejercen un efecto de retardo en el inicio del reticulado.

5.2 RESULTADOS DEL ANÁLISIS TÉRMICO DEL CONCRETO POLIMÉRICO CON NEGRO DE HUMO.

5.2.1 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (DSC).

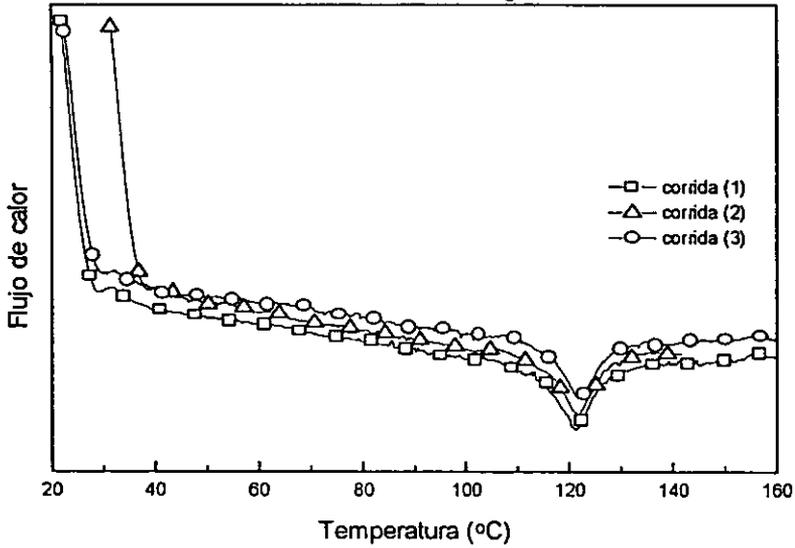
Como primer estudio térmico, se determinó la temperatura de transición vítrea (T_g) del CP. Primero se evaluó una muestra sin reticular y sin rellenos inorgánicos para emplearlo como referencia. La muestra se sometió a tres corridas de calentamiento de 25°C a 200°C para lograr su curado total y determinar el valor de T_g . Los valores de T_g se obtuvieron de acuerdo al procedimiento descrito en el capítulo IV. Es importante determinar el valor de la T_g de un material ya que es un indicador del intervalo de temperaturas dentro del cual se puede utilizar dicho material. Los resultados se presentan en la Tabla (V-3). La Gráfica (V-3) muestra las curvas temperatura vs flujo de calor obtenidas en cada corrida.

Tabla (V-3). Valores de T_g para el CP sin rellenos inorgánicos.

Corrida	T_g [°C]
(1)	115.163
(2)	115.326
(3)	116.036

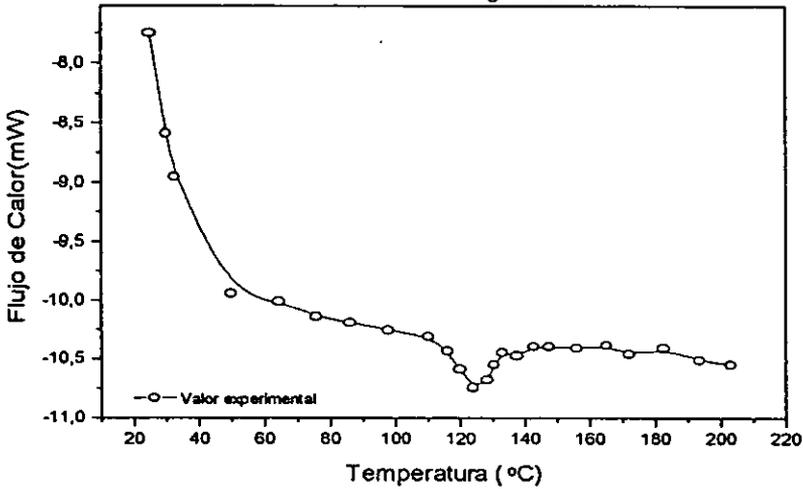
Para la resina sin rellenos inorgánicos se obtuvo un valor de T_g promedio de 115.508°C y al analizar las muestras de CP con rellenos inorgánicos, se obtuvieron valores de T_g ligeramente menores. La Tabla (V-4) resume los valores de T_g obtenidos para las distintas muestras de CP analizadas. En la gráfica (V-4) se muestra el análisis DSC de una muestra de CP con 5% de negro de humo.

Análisis Térmico Diferencial (DSC).
 CP sin Rellenos Inorgánicos.



Gráfica (V-3) Análisis DSC del CP sin reticular y sin rellenos inorgánicos.

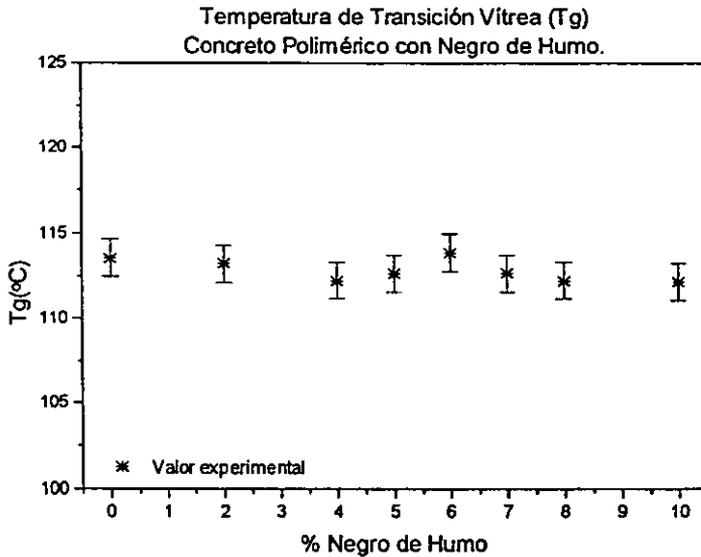
Análisis Térmico Diferencial (DSC).
 CP con 5% de Negro de Humo.



Gráfica (V-4). Gráfica del análisis DSC. De una muestra de CP con 5% de Negro de Humo.

Tabla (V-4). Valores de Tg para las muestras de Concreto Polimérico con Negro de humo.

% Negro de Humo	Tg(°C)
0	113.566
2	113.230
4	112.233
5	112.664
6	113.397
7	112.674
8	112.234
10	112.149



Gráfica (V-5). Efecto del Negro de Humo sobre la Temperatura de Transición Vítre (Tg) del CP

El valor de Tg máximo para el concreto polimérico corresponde al CP sin rellenos inorgánicos (115.5°C), mientras que, dentro de los compósitos con rellenos inorgánicos. Gráfica (V-5). La Tg presenta una ligera disminución al aumentar la cantidad de negro de humo en el compósito. Para explicar este comportamiento es necesario recurrir a las propiedades fisicoquímicas de los compósitos.

La Tg muestra el cambio de un polímero vítreo, a un polímero amorfo; es decir de un polímero en el que solo hay un movimiento local de las moléculas poliméricas a un polímero en el que dichas moléculas tienen mayor movilidad bajo la acción de un esfuerzo. Esto implica que la Tg del polímero esta asociada con la movilidad de los polímeros.

Como se observa en la Gráfica (V-5), al incrementar la concentración de negro de humo la Tg del compósito disminuye ligeramente, es decir las cadenas poliméricas requieren menos energía para moverse debido a que los aglomerados de Negro de humo, al ser buenos conductores térmicos facilitan la transferencia de energía hacia las cadenas poliméricas (que son malos conductores térmicos).

5.2.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).

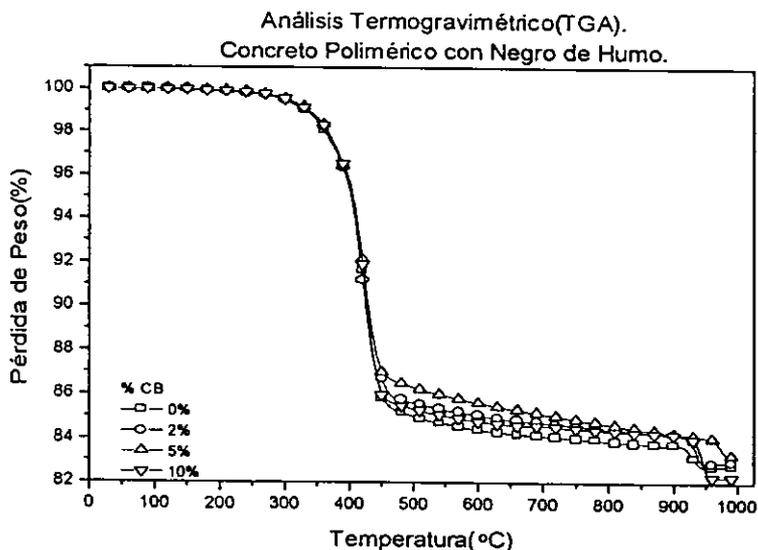
El segundo estudio térmico realizado al Concreto Polimérico con CB fue el Análisis Térmogravimétrico (TGA), con el cual se probaron cuatro muestras de CP cada una con distinto porcentaje de CB (0, 2, 5 y 10).

Como se muestra en el termograma (Gráfica V-6) prácticamente no hay ningún efecto del negro de humo sobre la descomposición térmica del CP.

De acuerdo a la formulación del Concreto Polimérico aproximadamente el 15% en masa lo constituye la resina y otros compuestos orgánicos, en el termograma, se puede observar que la primera pérdida es de aproximadamente 2% y la podemos asociar a la humedad de las muestras y a la pérdida de algunas sustancias

volátiles como residuos de estireno. La segunda pérdida es de aproximadamente el 14% y corresponde a la composición orgánica del CP. Finalmente se observa otra pérdida de 2% que se puede atribuir a la descomposición de residuos orgánicos contenidos en el máster inorgánico.

La cantidad de Negro de Humo no se pudo determinar debido a que el contenido de éste en el compósito se encuentra entre 0.01% y 0.9%, lo cual hace que la señal sea muy difícil de observar, ya que se espera que aparezca entre 600-700°C^[5].



Gráfica (V-6). Termograma de muestras de Concreto Polimérico (CP) con Negro de Humo (CB).

5.3 EVALUACIÓN MECÁNICA DEL CONCRETO POLIMÉRICO CON NEGRO DE HUMO.

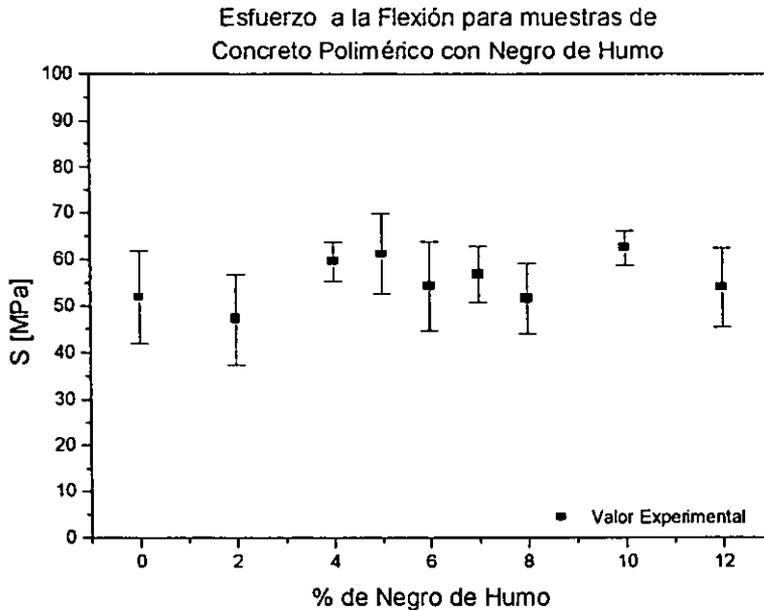
5.3.1. EVALUACIÓN DEL ESFUERZO A LA FLEXIÓN.

Los resultados obtenidos de la evaluación del esfuerzo a la flexión se muestran en la Tabla V-5. En la gráfica (V-7), se comparan los valores del esfuerzo a la flexión de las distintas muestras de Concreto Polimérico con Negro de Humo.

En general, todas las muestras de CP con Negro de Humo presentan un ligero incremento del esfuerzo a la flexión respecto al CP. Este incremento se debe a que los agregados de Negro de Humo son capaces de absorber parte de la energía de ruptura. Esto hace que el compuesto aumente su resistencia mecánica a la flexión^[50]. Posiblemente este efecto se deba a la naturaleza dinámica de los aglomerados de Negro de Humo, los cuales pueden adoptar diversos arreglos dependiendo de las condiciones bajo las cuales se encuentren, siendo capaces de absorber cierta cantidad de energía al actuar como componentes elásticos dentro del compuesto.

Tabla (V-5). Esfuerzo a la Flexión (S). Concreto Polimérico con Negro de Humo.

% Negro de Humo	Esfuerzo a la Flexión S [MPa].	Desviación Estandar.
0	51,9	9,95
2	47,1	9,73
4	59,52	4,26
5	61,19	8,65
6	54,3	9,6
7	56,86	6,02
8	51,59	7,52
10	62,47	3,72
12	54	8,53



Gráfica (V-7). Efecto del Negro de Humo sobre el Esfuerzo a la Flexión en muestras de CP.

5.3.2. EVALUACIÓN DEL MÓDULO DE ELASTICIDAD.

Los resultados obtenidos de la evaluación del Módulo de Elasticidad de muestras de CP con Negro de Humo se presentan en la Tabla (V-6).

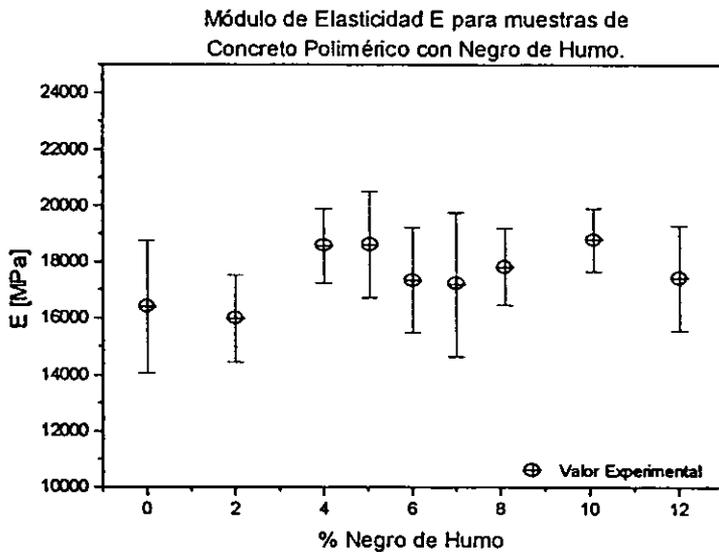
La gráfica (V-8), muestra el efecto del negro de humo sobre el módulo de elasticidad del CP; para el caso del CP con 2% de Negro de Humo podemos considerar que no hay modificación en el módulo y las propiedades mecánicas son independientes del Negro de Humo.

Para las muestras con una concentración de Negro de Humo mayor al 4% se observa en general un ligero aumento del módulo elástico debido a la formación

de aglomerados en la matriz inorgánica, o bien aglomerados con un alto factor de empaquetamiento que hace que el material se vuelva más duro y resistente [28].

Tabla (V-6). Módulo de Elasticidad (E). Concreto Polimérico con Negro de Humo.

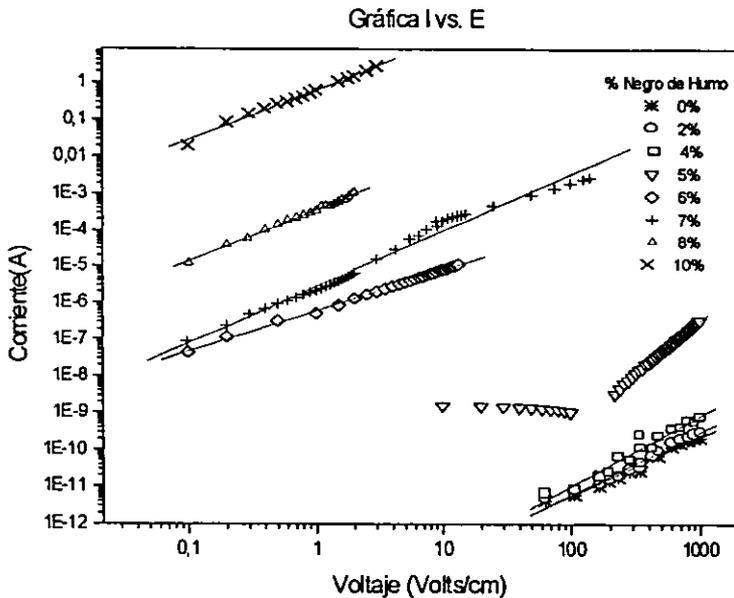
% Negro de Humo	Módulo de Elasticidad E [MPa].	Desviación Estándar.
0	16390.00	2348
2	15977.72	1534
4	18576.73	1341
5	18613.86	1909
6	17350.00	1879
7	17210.00	2554
8	17834.16	1382
10	18799.50	1137
12	17425.74	1866



Gráfica (V-8). Módulo de Elasticidad para muestras de Concreto Polimérico con Negro de Humo.

5.4. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS ELÉCTRICAS REALIZADAS AL CONCRETO POLIMÉRICO CON NEGRO DE HUMO.

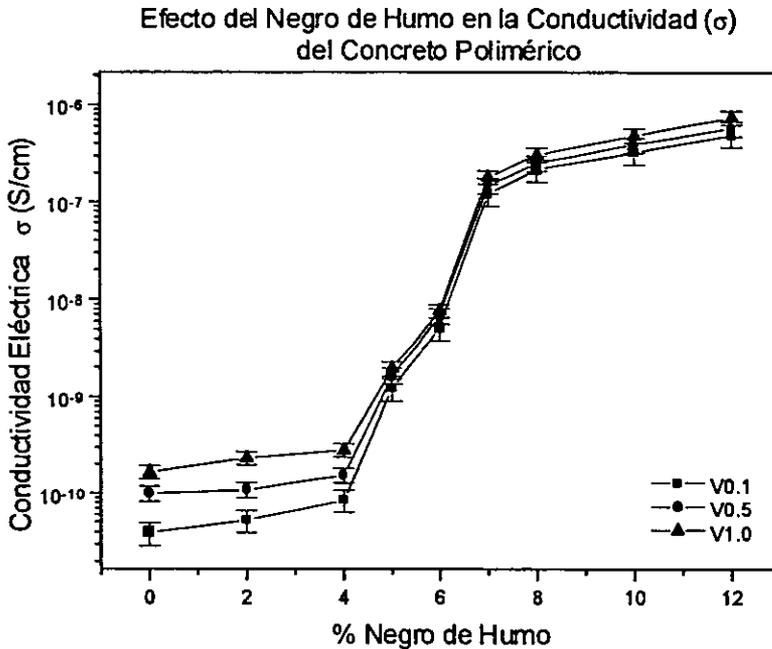
La Gráfica (V-9) muestra el comportamiento eléctrico general de los compósitos de CP con negro de humo, al estar bajo un campo eléctrico variable.



Grafica (V-9) Efecto del negro de humo en las propiedades eléctricas del CP.

Como se puede apreciar, dependiendo de la cantidad de Negro de Humo que contenga el compósito, es la región de voltaje en que se puede emplear; es decir el Negro de Humo le da al Concreto Polimérico la posibilidad de actuar como un aislante con valores de corriente del orden de 10^{-12} A, como un semiconductor con corrientes del orden de μA ó mA ; o bien como un verdadero conductor eléctrico con valores de corriente del orden de 0.1 A hasta algunos amperes^[51].

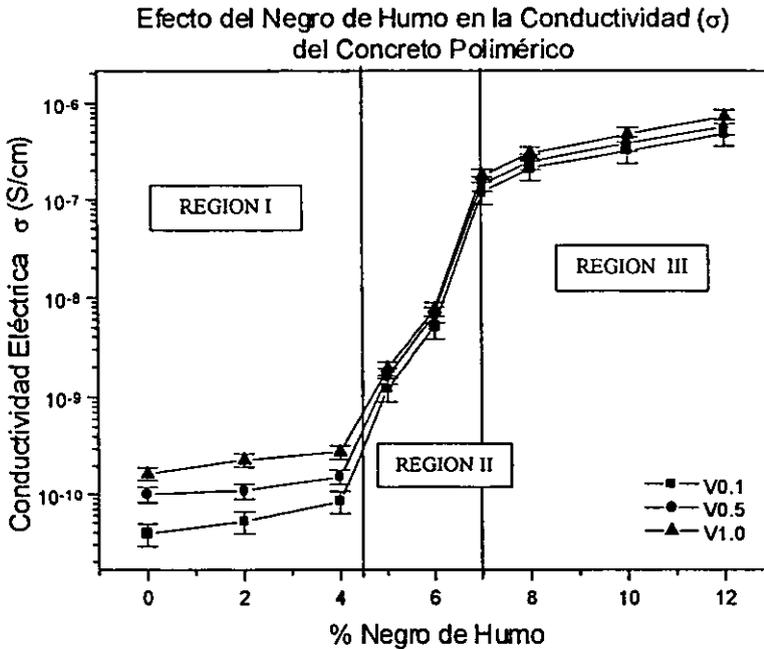
La Gráfica V-10, muestra el efecto de la concentración de Negro de Humo en la conductividad del CP.



Gráfica (V-10). Efecto del Negro de Humo sobre la conductividad del Concreto Polimérico.

Como se mencionó anteriormente, una de las características de los compósitos con Negro de Humo es el cambio brusco de conductividad que se presenta para alcanzar al umbral de percolación; el cual ocurre a una concentración crítica o volumen crítico.

Al aplicar el modelo de Percolación a los resultados obtenidos podemos definir las tres regiones propuestas por éste modelo^[43,54], (Gráfica V-11) las cuales están relacionadas con el arreglo espacial de los aglomerados de Negro de Humo.



Gráfica (V-11). Regiones de Conductividad de acuerdo al Modelo Percolación-Efecto Túnel en Compuestos de Concreto Polimérico.

En la región I, la conductividad esta asociada a las propiedades eléctricas del polímero, debido principalmente a la movilidad electrónica de las moléculas como consecuencia de un ligero traslape orbital, por lo cual los electrones son forzados a moverse superando las barreras energéticas formadas por los espacios entre moléculas^[7] y algunas partículas de Negro de Humo^[54] (ver Imagen V-1A). En la región II la distribución no homogénea de agregados de Negro de Humo en la matriz polimérica hace que el proceso de conducción sea de tipo no ohmico debido a movimientos electrónicos o efectos de emisión electrónica (efecto túnel)^[54], esta región se caracteriza por un incremento acelerado en la conductividad (ver Imagen V-1B). En la región III, solo hay un pequeño incremento gradual de la conductividad debido a la formación de verdaderas

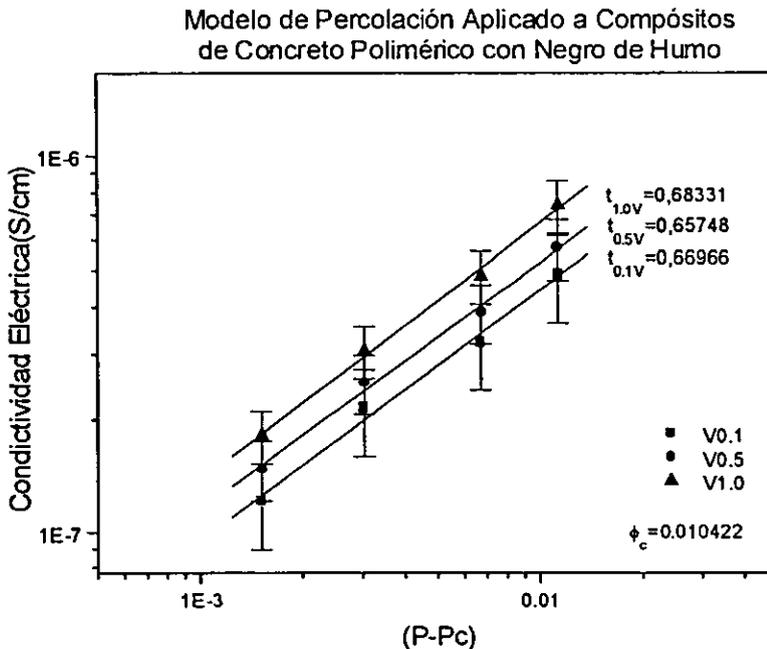
líneas de conducción^[43,54] una vez que se alcanza el umbral de percolación (ver Imagen V-1C). En esta región la conductividad es de tipo óhmico.

Es importante aclarar que para la determinación del volumen crítico de percolación se consideró el umbral de percolación como la fracción volumen en la cual ocurre el cambio de conductividad de la región II a la región III^[43].

Al aplicar el modelo matemático de la Teoría de Percolación de la forma:

$$\text{Log } \sigma = \text{Log } \sigma_0 + t \cdot \text{log}(P - P_c) \quad (\text{Ec. V-1})$$

Se observa que el volumen crítico P_c y el factor crítico t , son independientes del voltaje, al menos en el intervalo evaluado.



Gráfica (V-12). Modelo de la Percolación Aplicado al Concreto Polimérico.

El valor P_c depende de la cantidad de Negro de Humo y el método de dispersión, mientras que el valor de t esta asociado a la morfología, estructura y empaquetamiento de las partículas de Negro de Humo^[43], de modo que el voltaje solo afecta la conductividad intrínseca del Negro de Humo σ_0 . La tabla (V-7) resume los resultados obtenidos al aplicar la ecuación (V-1) de la Percolación.

Como se puede apreciar en la Tabla (V-7), el valor del factor crítico t es prácticamente constante, puesto que se trabajo con un solo tipo de Negro de Humo y para todos los compósitos se empleo el mismo procedimiento de dispersión.

Tabla (V-7) Resultados del Modelo de la Percolación.

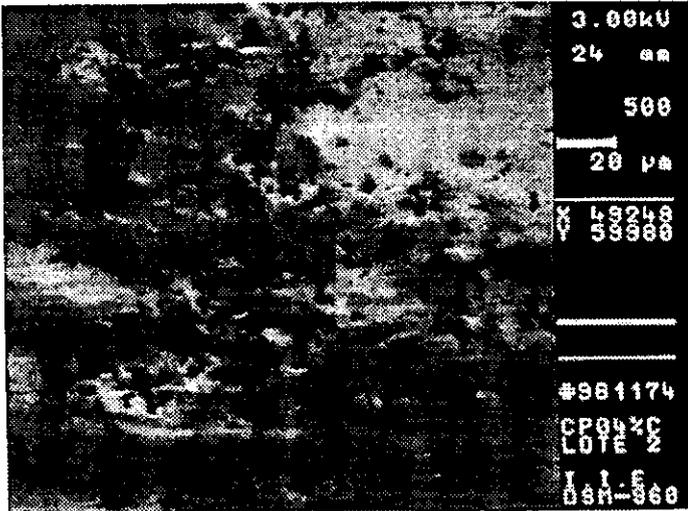
Voltaje (Volts)	$\text{Log}\sigma_0$ (S/cm)	t	Correlación r
0,1	-5.01212	0.66966	0.99547
0.5	-4.96464	0.65748	0.99775
1.0	-4.80888	0.68331	0.99816

De acuerdo a los resultados obtenidos por Kirpatrick^[19] y Straley^[20], el factor crítico generalmente tiene un valor entre 1.50 y 1.75, para sistemas con rellenos homogéneos perfectamente dispersos; es decir un sistema formado exclusivamente por un polímero y negro de humo.

En nuestro caso estos valores son del orden de 0.7, lo cual nos indica que los rellenos inorgánicos de sílice tienen un efecto en el valor de t . Es decir t depende además del arreglo espacial, de la naturaleza de las partículas de relleno (arena sílice).

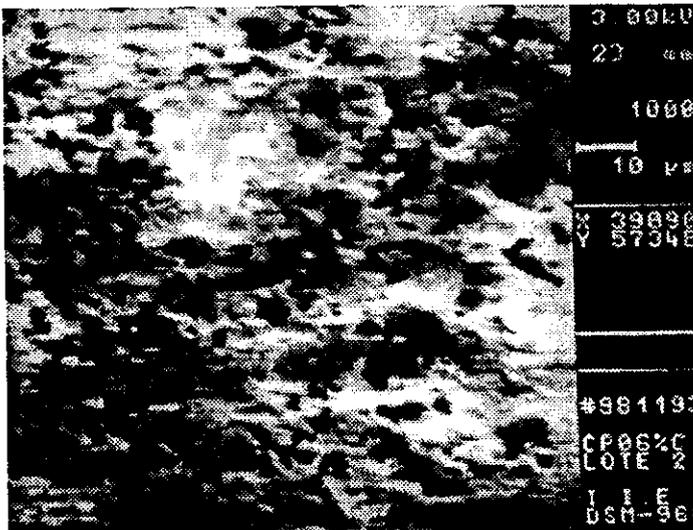
Por otro lado, al comparar las micrografías de compósitos de Concreto Polimérico con 4, 6 y 10 por ciento de Negro de Humo (Imagen V-1) podemos observar que el

Negro de Humo permanece en la resina (zonas oscuras). Las partículas de arena sílice aparecen como zonas claras.



Micrografía de
Concreto Polimérico
con 4% de Negro de
Humo. Las partes
oscuras muestran
agregados de Negro de
Humo aislados.

Imagen V-1A.



Micrografía de
Concreto Polimérico
con 6% de Negro de
Humo. Las partículas
de Sílice son rodeadas
por la matriz
polimérica en donde
se empieza a formar
agregados separados
por pequeñas
distancias.

Imagen V-1B

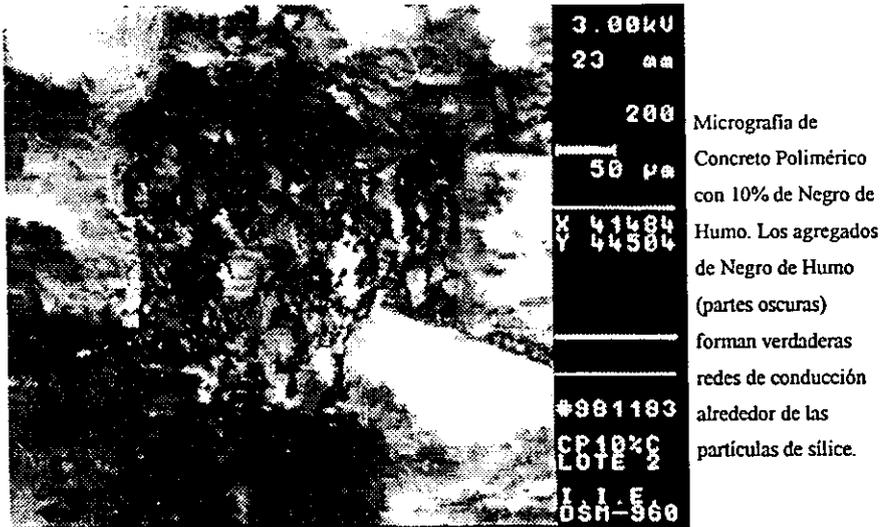


Imagen V-1C.

Con base a esta distribución del relleno es posible que las partículas de arena sílice, que no son buenos conductores eléctricos y están inmersas en un medio conductor (cuando la concentración de Negro de Humo es mayor a 7%) puedan funcionar como materiales dieléctricos. Lo cual haría que cada partícula de sílice se comportará como un capacitor, conectado en serie a otros cuando se aplicara una corriente eléctrica a través del compuesto; esto provocaría que la conducción eléctrica sufriera un retraso que se vería reflejado en una disminución en el valor del factor crítico t que es un parámetro del cambio de conductividad eléctrica.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones a las que se llegaron una vez realizados los distintos experimentos, y analizados los resultados obtenidos con el Concreto Polimérico y el Negro de Humo; así como las recomendaciones para posteriores trabajos de investigación en esta área.

6.1. CONCLUSIONES.

- La elaboración del Concreto Polimérico con Negro de Humo como un material compuesto, homogéneo y con propiedades mecánicas y eléctricas reproducibles solo se puede lograr si el proceso de mezclado de los componentes y el de dispersión de las partículas de Negro de Humo es eficiente.
- El curado de los compósitos de Concreto Polimérico- Negro de Humo requiere de un tiempo de por lo menos diez minutos a una temperatura de 150°C a fin de asegurar el máximo grado de entrecruzamientos entre cadenas poliméricas y con ello un material con buenas propiedades mecánicas.
- Desde el punto de vista mecánico, el Negro de Humo mejora ligeramente las propiedades de Resistencia a la Flexión del Concreto Polimérico; es decir actúa como un Agente Reforzante siempre que se encuentre presente en una concentración entre 4-10% en masa respecto a la resina.
- La Temperatura de Transición Vítrea (T_g) del Concreto Polimérico se modifica ligeramente por la presencia de Negro de Humo.
- La Temperatura de degradación (T_d), del Concreto Polimérico no se altera significativamente por la presencia del Negro de Humo.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

-
- Con relación a las propiedades eléctricas del Concreto Polimérico, el Negro de Humo modifica sustancialmente estas características y el comportamiento eléctrico general se puede describir con el Modelo de Percolación.
 - El Modelo de Percolación aplicado a los compósitos de Concreto Polimérico-Negro de Humo indica que el volumen crítico de percolación $P_c = 0.0104$ (equivalente a un compósito con 6% masa de Negro de Humo).
 - El valor del factor crítico t del Modelo de Percolación se ve afectado por la presencia de la arena sílice en el Concreto Polimérico.
 - El comportamiento eléctrico del Concreto Polimérico se puede dividir en tres clases en función de la concentración de Negro de Humo cada una de las cuales esta dominada por un mecanismo de conducción eléctrica distinto: para compósitos con una concentración de Negro de Humo de menos del 4% el mecanismo de conductividad del material se debe a traslapes de orbitales de las moléculas del polímero, con lo cual es posible superar las barreas energéticas entre moléculas de polímero y algunas partículas de Negro de Humo. Cuando la cantidad de Negro de Humo esta en el intervalo de 4%-7%, el mecanismo de conducción eléctrica se deben principalmente a fenómenos de emisión electrónica (efecto túnel); y para compósitos con concentraciones de Negro de Humo mayores del 7% entonces el Concreto Polimérico es un material conductor óhmico, en donde existen verdaderas líneas de conducción a través del material.

6.2. RECOMENDACIONES.

Debido a que el área de mayor interés en el IIE es el sector eléctrico, es posible desarrollar otras investigaciones encaminadas en éste sentido, algunas sugerencias son:

- Evaluación Eléctrica de los Compósitos con Negro de Humo en Corriente Alterna (AC).
- Evaluación Dieléctrica del CP-CB a distintas Frecuencias y Temperaturas.
- Ensayos eléctricos del CP-CB en condiciones de Contaminación Salina; etc.

REFERENCIAS

- 1) WESSLING B., "Dispersion es the Key to Processing Conductive Polymers",
- 2) ASTM D-2064-87 American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Rubber Property - Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter.
- 3) ASTM D-790-90 American Society for Testing and Materials. Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials.
- 4) ASKELAND, D.R., "The Science and Engineering of Materials", PWS Publisher, USA(1985).
- 5) RAZO, M.L., ASOMOZA, P.M., "Caracterización Física de Polímeros por Medio del Análisis Térmico.", Revista del IMP, abril, México(1973).
- 6) PERKINS, G.T., "Peroxide Curing of Nordel" Documento Técnico Du PONT No. ND-310.2 pp 411.
- 7) KANER, R.B., McDIARMID, A.G., "Plásticos que Conducen la Electricidad"; Investigación y Ciencia, pp. 72-78, septiembre, México(1982).
- 8) HAO TANG, XINFANG CHEN, AOQING TANG AND YUNXIA LOU., J. Appl. Polym. Sci., **59**, 383- 387, (1996).
- 9) KAMATH, V.R., "Organic Peroxides", Modern Plastics MID, Vol., Num., pp. 181- 184.
- 10) McNEIL, WILLIAM. "Resins and Compounds", Modern Plastics Encyclopedia, **67**(11), pp. 144-145, October (1991).

- 11) H. TANG, J.H. PIANO, X.F., CHEN, Y. X., LOU, and S.H. LI, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1159 (1994).
- 12) R.D. SHERMAN, L. M. MIDDLEMAN, and M. JACOBS; *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 36 (1983).
- 13) V.R. SICHKAR, B.A. BRISKMAN AND I.G. BUKANOV., *Polym, Sci., A*, **39**, 6 (1997).
- 14) F.J. BALTA CALLEJA, R.K. BAYER, T.A. EZQUERRA, *J. Matter. Sci.* **23**, 1411- 1415 (1988).
- 15) PARRILLA C., F. Resina poliéster, *Plásticos reforzados: La Ilustración*, S.A. de C.V., pp 20, 33 – 35, 45, 51, México (1993).
- 16) X.B. CHEN, J. DEVAUX, J.P. ISSI and D. BILLAUD, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 8, (1995).
- 17) SALAS GOMEZ, C., "Tuberías de poliéster reforzado para plantas químicas", *Ingeniería Química*. Vol. **XVI**, No. 162, pp 92 – 100, México (1982).
- 18) M.A. PONCE, J.G., CARDOSI and D.PONCE, U.S. Patent 5,426,145(1995).
- 19) S. KIRKPATRICK, *Rev. Mod. Phys.*, **45**, 574 (1973).
- 20) J. STRALEY, *Phys. Rev.*, **B15**, 5733 (1977).
- 21) B. POULAERT, PhD thesis, Univ. Catholique de Louvain, Belgium (1987).

- 22) GUNASEKARAN, M., DUGUID, T.P., "Polymer Concrete High Voltage Insulation in the UK", 1992 IEEE International Symposium on Electrical Insulation, pp. 229 - 232 (1992).
- 23) GUNASEKARAN, M., "Seismically Superior Substation Insulator Concepts Based on Polymer Concrete", Proceedings of the 3rd. International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, pp. 363 - 364 (1991).
- 24) CARDOSI G., J., PONCE V., M.A., "Manual para la manufactura del concreto polimérico CP8-IIIE". (Reporte Final, Enero 1991).
- 25) LOMBARDI, G., "1975 International Confederation for Thermal Analysis (ICTA) Nomenclature Committee Report", For Better Thermal Analysis, 17 (1977).
- 26) ASTM D-257-93 American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials.
- 27) ASTM D-991-89 American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Rubber Property – Volume Resistivity Of Electrically Conductive and Antistatic Products.
- 28) CHAWLA, K.K., Composite Materials: Science and Engineering, Springer-Verlag, Alemania(1987).
- 29) McMURRY, J., QUIMICA ORGÁNICA, 3^a. Ed., Grupo Editorial Iberoamerica, México(1994).
- 30) BERLIN, A.A., Volfson, Enikolopian, N.S., Negmatov, S.S., Polymer/ Properties and Applications: Principles of Polymer Composites, N.10, Springer-Verlag, Alemania(1986).

- 31) MANSON, J.A., Sperling, L.H., *Polymers Blends and Composites*, Plenum, N.Y.(1976).
- 32) HASHIN, Z., *J. Appl. Mech.*, **29**, 143 (1962).
- 33) DEWEY, J.M., *J. Appl. PhYs.*, **18**, 578 (1947).
- 34) McGEE, S., McCullogh, R. L., *Polymer Compos.*, **2**, 149 (1981).
- 35) RIZK, M. S., SOLIMAN, A., NASRAT, L. "A Comparative Study of Polyester/Styrene with Inorganic Fillers": Conference Record of the 1992 IEEE International Symposium on Electrical Insulation: pags 233-236(1992).
- 36) F. A. HECKMAN, *Rubber Chem. Technol.*, **37**, 1245 (1964).
- 37) D. RIVIN, *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 307 (1971).
- 38) L. L., BAN, In *Surface and Defect Properties of Solids*, vol. 1, cap. 2, M. W. Roberts and J. M. Thomas (Eds.), The Chemical Society, London (1972).
- 39) G. R. MILLWARD and D. A. JEFFERSON, In *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 14, cap. 1, P. L. Walker, Jr., and P. A. Throver (Eds.), Marcel Dekker, New York (1978).
- 40) P. J. MATHER, K. M., THOMAS, *J. Mat. Sci.*, **32**, pp 401-407 (1997).
- 41) COTTON AND WILKINSON, *Advanced Inorganic Chemistry*, J. W. & Sons, (1991).
- 42) MEDALIA, A.I., *Carbon Black- Polymer Composites*, cap. 1, Enid Keil Sichel (Ed.), Marcel Dekker, New York (1982).

- 43) NAKAMURA, S., SAITO, K., SAWA, G., KITAGAWA, K., Jpn. J. Appl. Phys., 36, pp. 5163- 5168 (1997).
- 44) ZHANG, M. Q., XU, J. R., ZENG, H. M., FRIEDRICH, K., et. al., J. Mat. Sci, 30, pp. 4226- 4232 (1995).
- 45) KUSY, R. P., J. Appl. Phys., 48(12) pp. 5301- 5305 (1997).
- 46) LUX, F., Poly. Eng. Sci., 33(6), pp. 334- 342 (1993).
- 47) SIMMONS, J. G., J. Appl. Phys., 34(1793), (1963).
- 48) AKZO CHEMICALS B.V. Documento Técnico. Holanda(1988).
- 49) A. EI BROUZI, M. DURSAPT, J.M. VERGNAUD, Plast. Rubber Process. Applic., 15(1), (1991).
- 50) L. REJON, M.A., PONCE, G., VAZQUEZ-POLO, V.M., CASTAÑO, Adv. Compos. Lett., 5(4), (1996).
- 51) L. REJON, R. FLORES, M.A. PONCE, V.M. CASTAÑO, Adv. Compos. Lett., 5(5), (1996).
- 52) M. NARKIS, M. ZILBERMAN, A. SIEGMANN, Polym. Adv. Technol., 8, 525- 528 (1997).
- 53) K.J. HÜTTINGER, G. KREKEL, U. ZIELKE, J. Appl. Polym. Sci. 51, 737-742 (1994).
- 54) JAWAD, S.A., ALNAJJAR, A., Polym. Int., 44, 208-212 (1997).