



Centro De Investigación Científica De Yucatán, A.C.

Posgrado En Materiales Poliméricos

**“ESTUDIO DEL EFECTO HIGRICO EN LA INTERFASE
DE UNA RESINA EPOXIDICA MODIFICADA CON
POLISULFONA Y UNA FIBRA DE CARBONO”**

Tesis que presenta

MARIO ADRIAN DE ATOCHA DZUL CERVANTES

En opción al título de

**MAESTRO EN CIENCIAS
MATERIALES POLIMÉRICOS**

Mérida, Yucatán, Marzo de 2012



Mérida, Yucatán, México; a 2 de Marzo de 2013

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se regirán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



MARIO ADRIAN DE ATOCHA DZUL CERVANTES



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis titulado

ESTUDIO DEL EFECTO HIGRICO EN LA INTERFASE DE UNA RESINA EPOXIDICA MODIFICADA CON POLISULFONA Y UNA FIBRA DE CARBONO

perteneciente al Programa de Maestría en Ciencias (Materiales Poliméricos) del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Materiales bajo la dirección del Dr. Pedro J. Herrera Franco.

Atentamente,

Dr. Felipe A. Vázquez Flota

Coordinador de Docencia

Centro de Investigación Científica de Yucatán, AC.

DEDICATORIA

A DIOS, POR PERMITIRME LOGRAR UNA META MAS EN LA VIDA QUE ME HA PRESTADO

A MIS PADRES, CESAR Y LUPITA, POR SU INCONDICIONAL AMOR Y APOYO DE TODOS LOS DIAS, LOS AMO.

A MI HERMANA, GABY QUE LA QUIERO POR SER COMO ES, Y A MI SOBRINITO JAVI (A TIGGER).

A MI ESPOSA, FANNY, POR QUE SIN SU AMOR, PACIENCIA, COMPRESION Y APOYO, NO HUBIERA FINALIZADO ESTE LAPSO DE MI VIDA.

A MIS HIJOS, ADRIÁN Y EDUARDO, POR SER MI MOTIVACIÓN Y LA LUZ DE MIS OJOS.

A MIS ABUELITOS, MARIO, MINERVA, CESAR Y EMA (†), POR SUS SABIOS CONSEJOS, QUE DIOS LES CUIDE SIEMPRE.

A TODA MI FAMILIA, POR SER LA BASE DE MÍ SER.

AGRADECIMIENTOS

AL DR. PEDRO JESÚS HERRERA FRANCO, POR HABER DIRIGIDO EL PRESENTE TRABAJO.

AL DR. ALEX VALADEZ GONZÁLEZ, POR QUE SIN SUS CRÍTICAS NO HUBIERA FINALIZADO CORECTAMENTE ESTA TESIS.

A LOS DR. EMILIO PÉREZ PACHECO, DR. JOSE MANUEL VÁZQUEZ RODRÍGUEZ, DR. CARLOS ROLANDO RÍOS SOBERANIS, POR SUS COMENTARIOS PARA LA ELABORACION DE ESTE TRABAJO.

AL MC. JAVIER IVAN CAUICH CUPUL POR SU APOYO COMO AMIGO Y EN LA REALIZACIÓN DE LA PARTE EXPERIMENTAL.

AL MC. HUGO JOEL CARRILLO ESCALANTE POR SER UN EXCELENTE AMIGO Y GUIA EN LA REALIZACIÓN DE LOS ENSAYOS.

A LA MC. MARIA VERÓNICA MORENO CHULIM POR SU APOYO EN LA REALIZACIÓN DE LAS PRUEBAS.

A LA IQI. SILVIA B. ANDRADE CANTO POR LAS MICROGRAFIAS DE SEM.

AL CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA DE YUCATAN A.C (CICY) POR LA FACILIDAD DE SUS EQUIPOS E INSTALACIONES.

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA (CONACYT) POR LA BECA DE MAESTRIA PARA LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO.

A TODOS LOS QUE DE ALGUNA FORMA HICIERON POSIBLE ESTE TRABAJO.

INDICE

LISTADO DE TABLAS	vi
LISTADO DE FIGURAS	viii
RESUMEN	1
ABSTRACT	3
INTRODUCCIÓN	5
CAPITULO I. ANTECEDENTES	
1.1. MATERIALES COMPUESTOS	9
1.2. FIBRA DE CARBONO	11
1.3. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES DE LAS FIBRAS	13
1.4. AGENTES DE ACOPLAMIENTO	15
1.4.1. AGENTES DE ACOPLAMIENTO DEL TIPO SILANO	16
1.4.2. 3-GLICIDOXIPROPILTRIMETOXISILANO	19
1.5. RESINA EPOXIDICA	20
1.6. POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS	21
1.7. POLISULFONAS	23
1.8. INTERFASE	24
1.9. MECANISMOS DE REFORZAMIENTO INTERFACIAL	26
1.9.1. ATRACCIÓN ELECTROSTÁTICA	26
1.9.2. ENLACE QUÍMICO	27
1.9.3. ADHESIÓN MECÁNICA	27
1.9.4. INTERDIFUSIÓN	28
1.10. CARACTERIZACIÓN MICROMECAÁNICA	28
1.10.1. TÉCNICA DE LA MICROGOTA	28

1.11. EFECTO DE LA HUMEDAD EN LOS MATERIALES	31
1.12. ÁNGULO DE CONTACTO	34
1.13. ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO (DMA)	35

CAPITULO II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. MATERIALES	39
2.1.1. FIBRA DE CARBONO	39
2.1.2. AGENTE DE ENTRECruzAMIENTO	40
2.1.3. RESINA EPOXIDICA	40
2.1.4. AGENTE DE ACOPLAMIENTO	41
2.1.5. MATERIAL TERMOPLÁSTICO (POLISULFONA)	41
2.2. EQUIPOS	42
2.2.1. RESISTENCIA CORTANTE INTERFACIAL	42
2.2.2. ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO	42
2.2.3. ÁNGULO DE CONTACTO	42
2.3. MATERIALES COMPUESTOS	43
2.3.1. FABRICACIÓN DE MUESTRAS DE RESINA EPOXÍDICA – POLISULFONA	43
2.3.1.1. PREPARACIÓN DE LA POLISULFONA (PSF)	43
2.3.1.2. PREPARACIÓN DEL M-FENILENDIAMINA (mPDA)	43
2.3.1.3. PREPARACIÓN DE LA RESINA	44
2.4. FABRICACIÓN DE MUESTRAS DE FIBRA DE CARBONO CON RESINA EPOXÍDICA – POLISULFONA	46
2.5. EFECTO DE LA HUMEDAD SOBRE LA INTERFASE FIBRA DE CARBONO – RESINA EPOXÍDICA	48

2.6. ÁNGULO DE CONTACTO	49
2.7. ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO (DMA)	50
2.8. MEDICIÓN DE LA RESISTENCIA INTERFACIAL	51
2.9. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	53
CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIONES	
3.1. ISOTERMAS DE ABSORCIÓN DE HUMEDAD	55
3.2. ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO	57
3.3. COMPATIBILIDAD FIBRA-MATRIZ POR MEDICIONES DE ÁNGULO DE CONTACTO	61
3.4. MEDICIÓN DE LA RESISTENCIA INTERFACIAL	62
3.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	70
CONCLUSIONES	73
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

LISTADO DE TABLAS

Tabla 2.1. Propiedades Físicas de la Fibra de Carbón.	39
Tabla 2.2. Propiedades de la polisulfona UDEL P1700.	41
Tabla 3.1. Ángulo de contacto de los diferentes sistemas fibra-matriz.	61
Tabla 3.2. Esfuerzo cortante interfacial para los diferentes sistemas fibra-matriz, expuestos a ambientes húmedos de 25% y 95% de H.R.	63
Tabla 3.3.- Análisis de ANOVA para el Esfuerzo cortante interfacial de los materiales expuestos a 25% y 95% de H.R.	64

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura de un Material Compuesto Fibro-Reforzado.	9
Figura 1.2 Fibra de Carbono Idealizada.	12
Figura 1.3 Agente de Acoplamiento Silano.	18
Figura 1.4 3 – Glicidoxipropiltrimetoxisilano.	19
Figura 1.5 Estructura de la Resina Epoxídica DGBA	21
Figura 1.6 Estructura del grupo sulfona.	23
Figura 1.7 Interfase Fibra/Matriz	25
Figura 1.8 Atracción Electroestática	26
Figura 1.9 Enlace Químico	27
Figura 1.10 Adhesión Mecánica	27
Figura 1.11 Interdifusión	28
Figura 1.12 Técnica de la Microgota	29
Figura 1.13 Relación entre Longitud Embebida y Angulo de Contacto. a) ángulo de contacto $\leq 90^\circ$ b) ángulo de contacto $\geq 90^\circ$	34
Figura 1.14 Angulo de contacto de fluido y sólido.	35
Figura 2.1. Esquema de la reacción del diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) con el metafeniléndiamina (mPDA)	40
Figura 2.2 Procesador Ultrasónico	46
Figura 2.3 Esquema de los marcos de acero inoxidable con fibras de carbono conteniendo microgotas de resina epoxídica.	48
Figura 2.4 Fibra de carbono con resina epoxídica entrecruzada	49
Figura 2.5 Medidor de Angulo de Contacto	50
Figura 2.6 Analizador Dinámico Mecánico.	51
Figura 2.7 Equipo Minimat	52

Figura 2.8 Sistema Fibra – Matriz en el Minimat.	52
Figura 2.9 Monitor Para Observar la Prueba.	53
Figura 2.10 Monitoreo de la Prueba.	53
Figura 2.11 Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 6360 LV.	54
Figura 3.1 Isotermas de Absorción de agua a 95% H.R y 25°C	55
Figura 3.2 (a) .- Módulos de almacenamiento para los diferentes tratamientos de resina epoxídica estabilizadas a 25 y 95 % de H.R.	57
Figura 3.2 (b) .- Tangente de Delta para los diferentes tratamientos de resina epoxídica estabilizadas a 25 y 95 % de H.R	58
Figura 3.3 Valores de esfuerzo cortante interfacial (τ) para los diferentes sistemas fibra-matriz, expuestos a ambientes húmedos de 25% y 95%.	63
Figura 3.4 Efectos principales sobre la RCI	65
Figura 3.5 Interacción Fibra-Humedad	65
Figura 3.6. Imágenes de MEB de ensayos realizados para determinar la RCI. I. a) – f) 25 %; II. a – f) 95 %.	71

RESUMEN

Se estudió el efecto de la humedad en la resistencia interfacial de una resina epoxídica modificada con polisulfona y una fibra de carbono. Se realizaron seis combinaciones entre las propiedades superficiales de las fibras y la resina epoxídica: fibras de carbono comercial IM7, fibra de carbono IM7 lavada con ácido nítrico para la remoción del *sizing* de fábrica y fibra de carbono IM7 tratada con ácido nítrico y posteriormente tratada con un silano tipo 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano como agente de acoplamiento, cada una de éstas reforzando una matriz de resina epoxídica, en un caso la resina diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), y en un segundo, la misma resina modificada por la inclusión de un polímero termoplástico, específicamente la Polisulfona al 8.75% en relación al peso de la resina. Todas ellas fueron sometidas a dos condiciones de humedad relativa, 25% y 95%. Se monitoreó la pérdida y la ganancia en peso por efecto de la humedad, primero colocando los especímenes en un ambiente al 25% de H.R. y una vez estabilizado el peso se procedió a colocarlos en un ambiente al 95% de H.R. para estudiar la ganancia en peso por efecto de la humedad. Una vez estabilizado el peso de las muestras, se realizaron pruebas dinámico-mecánicas para analizar el cambio en las propiedades mecánico dinámicas del material. Para la medición de la resistencia interfacial se utilizó la técnica de la microgota, una variante de pull-out, la cual relaciona la fuerza necesaria para la falla interfacial, con la longitud embebida del refuerzo en la matriz. Los ensayos fueron monitoreados in-situ con un microscopio y posteriormente corroborados en un microscopio electrónico de barrido para descartar el fallo en los componentes del material.

Se puede concluir que el esfuerzo cortante interfacial es afectado de manera negativa por la humedad, sin embargo la inclusión de la polisulfona contribuye a que la adsorción de agua en la resina sea menor y por ende el efecto degradante en las propiedades mecánicas del material sea menor.

ABSTRACT

The interfacial shear strength of an epoxy resin modified with polysulphone and carbon fiber reinforcement was studied. This study was performed for two different humidity environments, namely, relative humidities of 25% and 95%. Six different material combinations of the carbon fiber and the epoxy resin were studied: carbon fiber IM7, the carbon fiber IM/ washed with nitric acid (for the removal of the sizing), and this one also treated with a silane coupling agent. These carbon fibers with different fiber surface treatments were used as reinforcement of an epoxy resin, without and with a polysulphone inclusion. The loss and gain of weight because of the absorption of humidity was monitored. First, the specimens were placed in a 25% RH atmosphere, and when the weight was constant, then, they were also conditioned in a 95% RH atmosphere. Next, a dynamic mechanic analysis was performed on the humidity conditioned samples to study the effect on the mechanical properties of the epoxy. For the interfacial shear strength measurement, the microdrop technique was used. This test relates the force corresponding to the interfacial failure with the embedded length. The interfacial failures were monitored in-situ with the aid of a microscope and subsequently analyzed using a scanning electron microscope.

It can be concluded that the interfacial shear strength is affected in a negative form by the absorption of humidity. However the effect of the inclusion of the polysulphone in the epoxy resin results in a lower water adsorption rate as compared with the unmodified epoxy resin, and

consequently, the mechanical properties of the polysulphone modified epoxy resin were less affected by the absorbed humidity.

INTRODUCCION

Los materiales compuestos están desplazando cada vez más a los materiales tradicionales tales como el acero, hierro, concreto, etc. Una característica muy atractiva es que existe la posibilidad de incrementar sus propiedades mecánicas, químicas y eléctricas por medio de modificaciones de alguno de los constituyentes del compuesto o por la adición de una nueva fase. Hoy en día un material compuesto se refiere a los materiales que tienen fibras rígidas como refuerzo, rodeadas por un material débil, la matriz. Entre las principales características de los materiales compuestos se encuentran la alta rigidez, resistencia a la fatiga y excelentes propiedades de impacto.

Dos de los principales materiales utilizados en los sistemas fibra-matriz, son la fibra de carbono y la resina epoxídica, ya que éstas una vez reticuladas se caracterizan por su alta dureza y rigidez, que combinada con las propiedades mecánicas de tensión de las fibras, dan como resultado un material de ingeniería atractivo que puede ser usado en elementos estructurales, recubrimientos y otras aplicaciones de ingeniería.

Sin embargo, la resina epoxídica una vez curada, puede resultar en un material frágil, por lo que es necesario modificarla con materiales termoplásticos, tal como la polisulfona, para contrarrestar este problema. De igual modo, la fibra de carbono, para lograr una mejor adhesión a la matriz, debe ser tratada con agentes de acoplamiento, en este caso puede ser uno de tipo silano. Estas modificaciones tanto a la fibra como a la matriz buscan mejorar las propiedades mecánicas de la interfase, ya que de ella dependerá la

adecuada transferencia de carga de la matriz a la fibra, y con ello, la optimización del material para su aplicación final.

Se han realizado estudios en los que se ha encontrado que las propiedades mecánicas de un material compuesto a base de fibra de carbono – resina epoxídica disminuyen con su exposición a ambientes húmedos.¹ Por otro lado, también se han realizado estudios de la modificación de una resina epoxídica con diferentes porcentajes de materiales termoplásticos (en este caso una polisulfona) que resultan en un incremento de las propiedades mecánicas. Se halló que un porcentaje de 8.75 % en relación al peso de la resina resulta en las mejores propiedades mecánicas, especialmente las de impacto.²

En este trabajo, se estudia el efecto de la absorción de humedad en la resistencia cortante interfacial mediante la técnica de la microgota utilizando un material compuesto modelo monofilamento a base de resina epoxídica modificada con polisulfona y una fibra de carbono, utilizando un silano como agente de acoplamiento. Primeramente, en muestras equilibradas a una humedad relativa del 25 % y posteriormente a una humedad relativa del 95 % en ambos casos a temperatura constante. Los materiales fueron obtenidos combinando tres condiciones superficiales de las fibras de carbón, primeramente una fibra de carbono IM7 de 12000 filamentos de Hexcel Corp., seguidamente las fibras comerciales fueron lavadas con ácido nítrico para eliminar el agente de acoplamiento y en tercer lugar, estas fueron tratadas con un agente de acoplamiento del tipo 3-glicidoxipropiltrimetoxiilano, Z6040 de Dow Corning. La matriz fue una resina epoxídica Diglicidil Éter de Bisfenol

A (DGBA) en un caso y otra modificada con un porcentaje de 8.75 % de polisulfona Udel P-1700 de Solvay Advanced Polymers, L.L.C.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1 MATERIALES COMPUESTOS

Un material compuesto es aquel que es diferente de los materiales comunes heterogéneos.³ Un material compuesto esta hecho de la combinación de dos o más materiales, que juntos brindan una única combinación de propiedades.⁴ Los materiales compuestos son utilizados en aeronaves, helicópteros, naves espaciales, satélites, barcos, submarinos, automóviles, equipos de procesamientos químicos, artículos deportivos e infraestructura civil, y existe un gran potencial para el uso común en prótesis médicas y dispositivos microelectrónicos.⁵

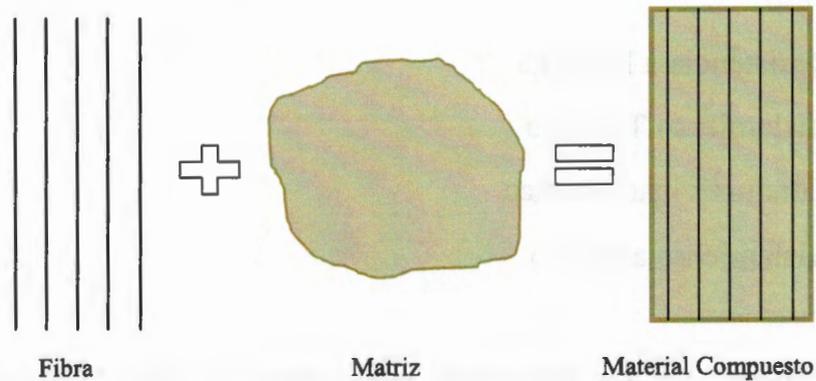


Figura 1.1 Estructura de un Material Compuesto Fibro-Reforzado.

En la actualidad, los materiales compuestos se refieren a aquellos materiales que tienen fibras fuertes –continuas o no continuas– como refuerzo rodeadas por un material débil, la matriz o material reforzado.³ (Figura 1.1)

Los materiales compuestos fibro-reforzados consisten en fibras de módulo elástico y resistencia a la tensión altos embebidas o rodeadas por una matriz con una interfaz distinta a los límites entre ellos. De esta manera, tanto las fibras como la matriz conservan sus identidades físicas y químicas, y producen una combinación de propiedades que no pueden obtener cada uno de sus constituyentes por si solos.⁶ Algunas de las propiedades que pueden ser mejoradas al formarse un material compuesto son:⁷

- Resistencia
- Rigidez
- Resistencia a la corrosión
- Resistencia al deterioro
- Aspecto
- Peso
- Resistencia a la fatiga
- Aislamiento Térmico
- Conductividad térmica
- Aislamiento acústico

La mayoría de los materiales compuestos usados en aplicaciones de ingeniería contienen fibras hechas de vidrio, de carbón o de aramida. Una amplia gama de polímeros pueden ser usados como la matriz de compuestos poliméricos fibro-reforzados, y éstos generalmente están clasificados como resinas termofijas (epoxídica, poliéster) o termoplásticas (polieter-éter-cetona, poliamida).³ Uno de los principales materiales utilizados en los sistemas fibra-

matriz es la fibra de carbono-resina epoxídica, ya que estas resinas reticuladas se caracterizan por su alta dureza y resistencia, baja contracción al curar, buena adhesión a diversos sustratos, buena resistencia a los álcalis, versatilidad en la formulación, además de tener un amplio rango de métodos de modificación. Esta resina combinada con las excelentes propiedades de la fibra, tales como alta resistencia a la tensión, muy buena resistencia a la fatiga, excelente conductividad térmica y eléctrica, trabajo a altas temperaturas sin dilatación por debajo de los 600 °C,⁸ hacen un material de ingeniería con propiedades muy atractivas.

1.2 FIBRA DE CARBONO

Las fibras son el principal constituyente en un material compuesto fibro-reforzado. Las fibras de carbono siguen siendo el principal material de refuerzo utilizado en la elaboración de materiales compuestos avanzados. La facilidad para manipular sus propiedades físicas, químicas, eléctricas, y térmicas hacen que la fibra de carbón sea adaptable a un amplio rango de aplicaciones comerciales, incluyendo militares (aeronaves y misiles), estructurales (refuerzos de concreto y paneles del cuerpo de un automóvil), equipos deportivos (palos de golf, esquís, tablas de surf, y bates de softball), almacenador de energía (baterías y capacitores), y carbonos activados (catálisis, almacenador de gas, y purificación). Las propiedades últimas de la fibra de carbono dependen directamente de la selección y procesamiento de los materiales precursores, la formación de la fibra, y los procesamientos subsecuentes de la fibra. Una fibra de carbono idealizada es presentada en la Figura 1.2.⁹

El módulo de elasticidad de las fibras de carbono depende del grado de perfección de la orientación de su microestructura, la cual varía considerablemente según las condiciones y procesos de fabricación. Las imperfecciones en orientación, dan como resultado cavidades de forma compleja, alargadas y paralelas al eje de la fibra. Estas actúan como puntos de concentración de esfuerzos y puntos débiles que llevan a la reducción de las propiedades de resistencia. La disposición de los planos de las capas en la sección de la fibra es también importante puesto que afecta a las propiedades transversales y de cortante de la fibra. Para obtener un alto módulo y resistencia, los planos de las capas del grafito deben estar orientados paralelamente al eje de la fibra.⁹ Las fibras de carbono están disponibles comercialmente en una variedad de valores de módulos de tensión que van desde los 207 GPa hasta los 1035 GPa.

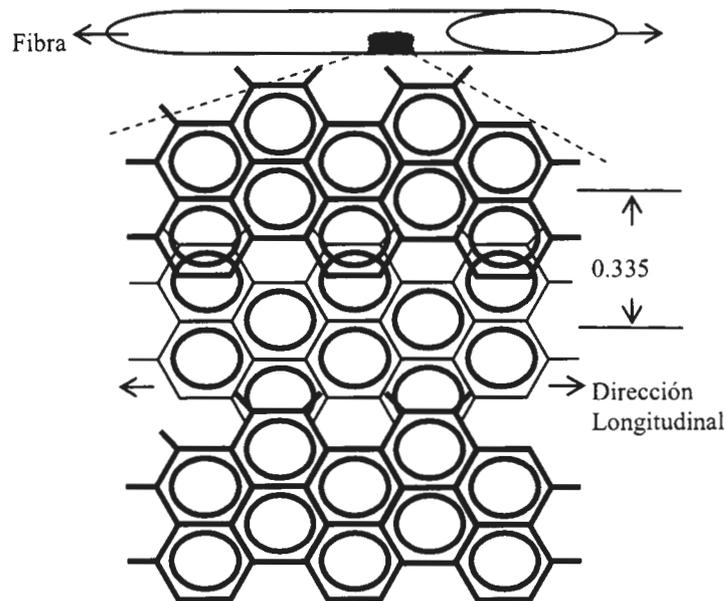


Figura 1.2 Fibra de Carbono Idealizada.

En general, las fibras de bajo módulo tienen baja densidad, bajo costo, alta resistencia a la tensión y compresión, y más alta resistencia a la tensión a la falla que alto módulo elástico. Entre las ventajas de las fibras de carbón están su excepcional alta resistencia a la tensión así como su elevado módulo elástico, muy bajo coeficiente de expansión térmica, elevada resistencia a la fatiga, y elevada conductividad térmica. Sus desventajas son baja resistencia a la falla, baja resistencia al impacto, y alta conductividad eléctrica.⁶

1.3 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES DE LAS FIBRAS

Las propiedades de los materiales compuestos a base de fibra de carbono pudieran ser afectadas por el tratamiento superficial en la dirección de la fibra.¹¹ La función primaria de un tratamiento superficial a la fibra es mejorar la humectabilidad con la matriz y crear un enlace fuerte en la interface fibra-matriz. Ambos son esenciales para que exista una transferencia de cargas de la matriz a la fibra y viceversa efectiva.⁶ Dos efectos juegan un papel importante en la resistencia a la tensión longitudinal. Primero, el tratamiento de la superficie de la fibra de carbono tiene influencia sobre el esfuerzo individual de la fibra. Segundo, un mejoramiento en la resistencia de la interfase lleva a una mejor transferencia de cargas en el compuesto.¹¹ Una modificación adecuada de la superficie de la fibra puede hacerlas más fácilmente “impregnable” por la matriz (por lo tanto la reducción de los vacíos, fallas y rupturas) y puede proveer superficies que pueden enlazarse covalentemente a la matriz. Esto mejora tanto la uniformidad del enlace como las propiedades mecánicas del compuesto.¹²

Las superficies de la fibra de carbón pueden estar químicamente inactivas y deben ser tratadas para formar grupos funcionales en la superficie que promuevan buenos enlaces químicos con la matriz polimérica. Los tratamientos en la superficie también incrementan el área de la superficie creando microporos o microcavidades en la superficie sobre la superficie porosa de la fibra de carbón, incrementando el área de la superficie y de esta manera se provee un gran número de puntos de contacto para el enlace fibra-matriz.

Los tratamientos superficiales para las fibras de carbono son de dos tipos, oxidativo o no-oxidativo.

- Los tratamientos de superficie oxidativos producen grupos funcionales ácidos, tales como los carboxílicos, fenólicos, e hidroxílicos, sobre la superficie de la fibra de carbón. Estos pueden ser realizados sea con un gas conteniendo oxígeno (aire, oxígeno, dióxido de carbono, ozono, etc.) o en un líquido (ácido nítrico, hipocloruro de sodio, etc.).

La fase de oxidación del gas es conducida a 250 °C o más y frecuentemente en presencia de un catalizador. La oxidación a muy altas temperaturas causa un exceso de picaduras sobre la superficie y reduce la resistencia de la fibra.

El ácido nítrico es el líquido más común usado para la fase líquida de oxidación. La efectividad del tratamiento en el mejoramiento de las propiedades de la superficie depende de la concentración del ácido, tiempo de tratamiento, y temperatura, así como del tipo de fibra.

- Se han desarrollado algunos tratamientos no-oxidativos para la superficie de la fibra de carbón. En uno de estos tratamientos, la superficie de la fibra de carbón es cubierta con un polímero orgánico que tiene grupos funcionales capaces de reaccionar con la resina de la matriz. Algunos ejemplos de cubiertas de polímeros son los copolímeros estireno-anhídrido maleico, copolímeros de metil metacrilato-acrilonitrilo, y las poliamidas. El método preferido de recubrimiento de la superficie de la fibra es la electro-polimerización, en la cual las fibras de carbono son usadas como uno de los electrodos en la solución ácida de los monómeros o de las mezclas de monómeros. Se han obtenido resultados mejorados si la superficie de la fibra de carbón es oxidada antes del proceso de recubrimiento.⁶

1.4 AGENTES DE ACOPLAMIENTO

Un agente acoplante puede ser definido como un material que actúa en la interfase de un material disimilar en un compuesto para proveer una unión estable, resultando en un mejoramiento en las propiedades del compuesto y en la retención de esas propiedades bajo condiciones corrosivas.

Los agentes acoplantes son aditivos usados en el reforzamiento de compuestos plásticos para incrementar el reforzamiento del material por medio de la interfase para cumplir con requisitos de rendimiento cada vez más exigentes. En general hay una pequeña afinidad entre los materiales inorgánicos usados como refuerzos y rellenos y las matrices orgánicas con las cuales se han mezclado.¹² Existe una amplia gama de tratamientos

superficiales con aditivos bi-funcionales, los cuales forman enlaces covalentes fuertes para el relleno y así enlazar al polímero por una variedad de mecanismos. Estos están basados en compuestos órgano-metálicos con la siguiente fórmula general:



donde M es un ion metal con una valencia $a + b$; R^I es un grupo orgánico, R^{II} es un grupo diseñado para reaccionar con una superficie mineral. Los componentes encontrados con mayor frecuencia son los órgano-silanos y los órgano-titanatos.¹⁴

Por medio de reacciones químicas con la resina y con el refuerzo, los agentes acoplantes forman compuestos fuertes y durables. Los agentes acoplantes mejoran significativamente las propiedades mecánicas y eléctricas para una amplia variedad de resinas, rellenos, y refuerzos.

Las resinas termofijas, tales como la poliéster y la epoxídica, representan aproximadamente el noventa por ciento de las resinas que se utilizan con agentes acoplantes.¹³

1.4.1 AGENTES DE ACOPLAMIENTO DEL TIPO SILANO

Un compuesto silano es una molécula monomérica basada en el silicio conteniendo cuatro sustituyentes. Debido a que el silicio se encuentra en la misma familia que el carbono en la tabla periódica, también es capaz de

formar enlaces covalentes con otros cuatro átomos. Sin embargo, es menos electronegativo que el carbono y sobrelleva reacciones que son comparadas únicamente con los compuestos orgánicos típicos. Los silanos que contienen al menos un átomo de carbono enlazado son llamados organosilanos. Los organosilanos también pueden tener átomos de hidrógeno, oxígeno, o halógenos unidos directamente a la coraza del átomo de silicio. Algunos de estos derivados son altamente reactivos y pueden ser usados para formar enlaces covalentes con otras moléculas o superficies. La mayoría de los organosilanos usados son aquellos que contienen un componente orgánico funcional en adición a uno o más grupos reactivos silano. La parte orgánica también puede contener un grupo reactivo que permite la conjugación de la molécula de organosilano a otros compuestos orgánicos. Inversamente, los grupos reactivos silano no reaccionan con las moléculas orgánicas, pero se pueden acoplar covalentemente a algunos sustratos inorgánicos. La ventaja de este derivado funcional de silano es promover el enlace de una molécula orgánica a una partícula inorgánica, superficie, o sustrato. La estructura general de un agente de acoplamiento silano funcional es mostrada en la Figura 1.3. La parte orgánica tiene una estructura que termina en un grupo funcional o componente reactivo, el cual facilita el enlace covalente a otra molécula orgánica. La otra parte consiste de grupos reactivos silano unidos directamente al átomo de silicón y puede ser de varias clases. Esta puede comprender simplemente un átomo de hidrógeno (llamado hidruro de silicón), un derivado halógeno – silicón, tal como un átomo de cloro (llamado clorosilano), un grupo –OH (llamado silanol) o grupos conteniendo constituyentes orgánicos metil éter o etil éter (llamado metoxi- o etoxi-silano, respectivamente).¹⁵

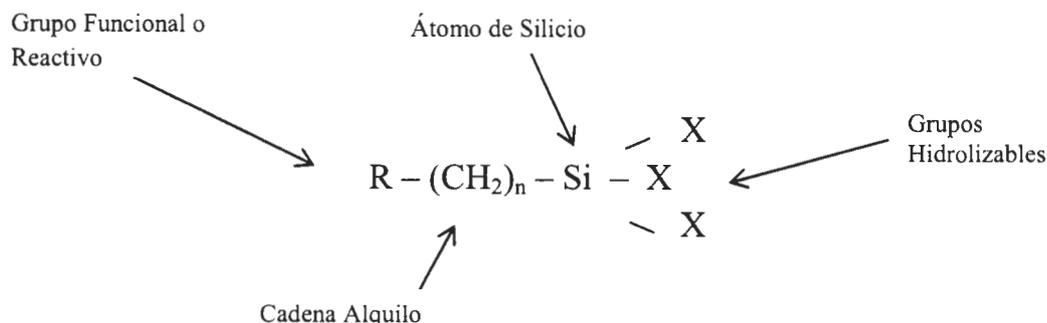


Figura 1.3 Agente de Acoplamiento Silano.

Debido a que el silano es una molécula organofuncional ($\text{X}_3\text{Si} - \text{R}$), reacciona en un extremo con la superficie de la fibra y en el otro extremo con la superficie del polímero. R es un grupo que puede reaccionar con la resina, y X es un grupo que se puede hidrolizar para formar un grupo silanol en solución acuosa, y ésta reacciona con el grupo hidroxilo de la superficie de la fibra.¹

Existen varias teorías propuestas para explicar el mecanismo de unión interfacial del agente de acoplamiento silano, el cual es responsable del mejoramiento mecánico y estabilidad higrotérmica. Entre esas teorías la más aceptada es la teoría de la unión química. Según esta teoría, las moléculas bifuncionales de silano actúan como un vínculo entre la resina y la fibra debido a:

- 1) La formación de uniones químicas con la superficie de la fibra a través de puentes siloxanos.

2) Formación de uniones químicas del grupo organofuncional con el polímero.

Esta co-reactividad con la fibra y el polímero vía enlaces covalentes primarios da continuidad molecular a través de la región interfacial del material compuesto.

1.4.2 3-GLICIDOXIPROPILTRIMETOXISILANO

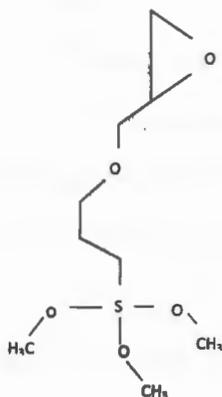


Figura 1.4 3 – Glicidoxipropiltrimetoxisilano.

Dos agentes modificadores del tipo silano que son muy utilizados son los componentes glicidoxi que contienen grupos reactivos epoxi. Las superficies cubiertas covalentemente con estos agentes de acoplamiento silano pueden ser usadas para conjugar ligandos conteniendo tiol-, amina-, o hidroxilo-. Así, el 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GOPTS) o el 3-glicidoxipropiltriethoxisilano pueden ser usados para enlazar silicones orgánicos u otras superficies metálicas conteniendo grupos $-OH$ con moléculas biológicas conteniendo cualquiera de estos tres grupos funcionales

importantes. El GOPTS ha sido usado en su mayoría en aplicaciones de bioconjugación, pero el componente trietoxisilano también puede ser usado en protocolos similares. La estructura química del 3 – Glicidoxipropiltrimetoxisilano se muestra en la Figura 1.4

1.5 RESINA EPOXIDICA

Las resinas epoxídicas son una importante clase de materiales poliméricos, caracterizados por la presencia de más de un anillo de tres miembros conocido como epoxi, epóxido, oxirano, o grupo etoxilino.⁹ La epoxídica es un sistema de resina muy versátil, permitiendo una amplia gama de propiedades y capacidades de procesamiento. Exhibe bajo encogimiento así como excelente adhesión para una variedad de materiales substrato.

Las epoxídicas son las resinas con mayor uso y son utilizadas en muchas aplicaciones, desde aeroespaciales hasta artículos deportivos. Existen grados de variación de las epoxídicas con niveles de variación de desarrollo para obtener las diferentes necesidades de aplicación. Las epoxídicas pueden estar formuladas con otros materiales o pueden estar mezcladas con otras epoxídicas para obtener una necesidad de desarrollo específica. Cambiando la formulación, pueden ser modificadas sus propiedades tales como la velocidad de curado, la temperatura de procesamiento requerida, el tiempo de ciclo, el punto de gelación, la rigidez, la resistencia a la temperatura puede ser mejorada, etc.⁴

Las matrices epoxídicas comerciales y adhesivas pueden estar formadas simplemente por una resina epoxídica y un agente de curado; sin embargo, la mayoría contienen un resina epoxídica principal, y desde uno hasta tres resinas epoxídicas menores y uno o dos agentes de curado. Las epoxídicas menores son adicionadas para proveer un control de viscosidad, mejorar las propiedades a altas temperaturas, disminuir la absorción de humedad y mejorar la dureza.

Existen diversos tipos de resinas epoxídicas. La de tipo diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) es la más usada (Figura 1.5). Debido a que son líquidas con diferentes viscosidades, son usadas frecuentemente para bobinado de filamentos y la pultrusión. El DGEBA es una epoxídica bifuncional (es decir, termina en dos grupos funcionales que pueden reaccionar) ya sea con líquidos o sólidos.¹⁶

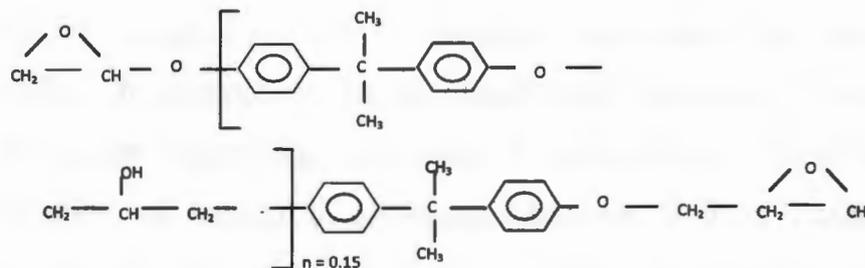


Figura 1.5 Estructura de la Resina Epoxídica DGBA

1.6 POLIMEROS TERMOPLASTICOS

Las resinas epoxídicas pueden ser modificadas con materiales termoplásticos para mejorar sus propiedades mecánicas, especialmente las de

impacto.² Un material termoplástico es un polímero de alto peso molecular que no está entrecruzado. Un material termoplástico puede existir en una estructura lineal o ramificada.¹⁷

Los polímeros termoplásticos obtienen su resistencia y rigidez de las propiedades inherentes a las unidades monoméricas y de peso molecular muy elevado. Esto asegura que en los termoplásticos amorfos exista una alta concentración de entramados moleculares que actúan como enlaces cruzados y, en los materiales cristalinos un alto grado de orientación y ordenación molecular. En los materiales amorfos el calentamiento conduce al desentramado y al cambio de sólido rígido a líquido viscoso. En los materiales cristalinos el calentamiento da como resultado la fusión de la fase cristalina para dar un líquido amorfo y viscoso.

Ambos, los polímeros amorfos y los cristalinos, pueden tener propiedades anisotrópicas dependiendo de las condiciones de solidificación. En los polímeros amorfos esto se debe a la orientación molecular que se produce durante el flujo en estado líquido en el moldeo del material o en la subsiguiente deformación plástica. De forma parecida, en los polímeros cristalinos, las unidades laminares cristalinas pueden desarrollar una orientación preferencial debida, por ejemplo, la nucleación no uniforme en las superficies o en la masa de material fundido y su crecimiento preferencial en algunas direcciones a causa de los gradientes de temperatura en el material fundido. Hay una evidencia creciente de que estos efectos pueden tener una profunda influencia en las propiedades de los materiales compuestos.

Normalmente se usan matrices de termoplásticos con refuerzo de fibra corta para aplicaciones en productos fabricados mediante moldeo por inyección.¹⁰

1.7 POLISULFONAS

Una polisulfona está caracterizada por la presencia del grupo sulfona como parte de su unidad repetitiva. La Figura 1.6 muestra la estructura general del grupo sulfona.

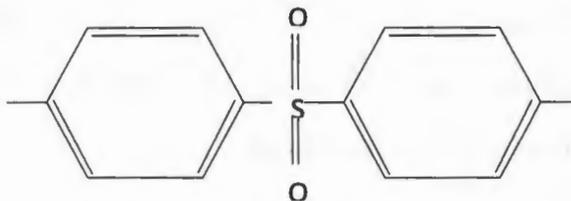


Figura 1.6 Estructura del grupo sulfona.

Las polisulfonas pueden ser alifáticas o aromáticas. Las polisulfonas alifáticas fueron sintetizadas por copolimerización de radical inducido de olefinas y dióxido de sulfuro y caracterizadas hace algunos años. Sin embargo, nunca han demostrado utilidad práctica significativa debido a sus propiedades físicas no atractivas, a pesar del bajo costo de sus materias primas.

Las polisulfonas comprenden una clase de polímeros amorfos termoplásticos caracterizados por sus altas temperaturas de transición (generalmente $> 170\text{ }^{\circ}\text{C}$), buena resistencia y rigidez mecánica, y estabilidad térmica y resistencia oxidativa. En virtud de los éteres aromáticos no lábiles químicamente, estos polímeros exhiben excelente resistencia a la hidrólisis en

agua caliente y vapor. Además, pueden permanecer en medios ácidos y álcalis en un amplio rango de concentraciones y temperaturas.

En adición a la transparencia propia en estos polímeros, la naturaleza amorfa no cristalizable de las polisulfonas asegura el mínimo encogimiento durante la fabricación de resinas en partes finitas. La ausencia de cristalinidad también asegura estabilidad dimensional durante su tiempo de servicio de las partes donde son encontradas altas temperaturas. Buena estabilidad dimensional es importante para algunas aplicaciones estructurales, ingenieriles y electrónicas. En virtud de sus características deseables mecánicas, térmicas y otras, estos polímeros cuentan con un amplio y diversificado rango incrementable de aplicaciones comerciales.⁹

1.8 INTERFASE

La interfase entre una matriz polimérica y la fibra de refuerzo juegan un papel importante en la determinación de las propiedades mecánicas finales del material compuesto. Una “buena” adhesión y unión en la interface es vital para alcanzar una alta resistencia al cortante interfacial y resistencia en direcciones fuera del eje de propiedad de material principal. Una “buena” adhesión también es necesaria para la transferencia de carga eficiente y retención de una propiedad a largo plazo.¹⁸ El rol crítico de la interfase en el desarrollo de los materiales compuestos ha sido objeto de estudio en años recientes. Se ha demostrado que las propiedades de los compuestos tales como esfuerzo y rigidez no solo están relacionadas a la respuesta mecánica de la fibra y matriz, sino también a la interfase. También, el factor influyente más

importante en la eficiencia de carga de la matriz a la fibra en un material compuesto es el “estado” de la interface fibra-matriz.¹⁹ En la figura 1.7 se ejemplifica la estructura la interface de un material compuesto.

Los métodos experimentales usados para caracterizar la interfase fibra-matriz se han basado en el estudio de la adhesión fibra-matriz y los modos de falla interfacial. La técnica más antigua es el método de pull-out de la fibra la cual fue desarrollada en las etapas iniciales de la investigación de los compuestos cuando las fibras eran mucho más grandes y fáciles de manejar.²⁰

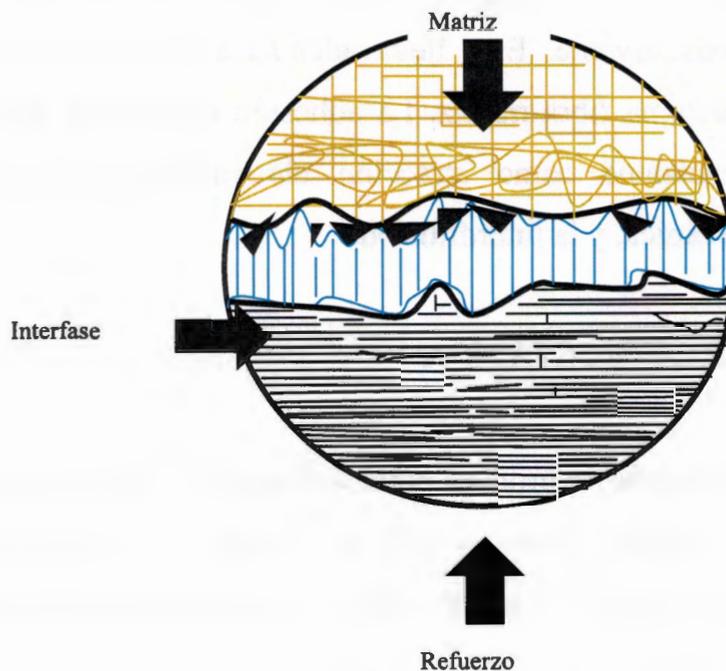


Figura 1.7 Interfase Fibra/Matriz

Son cuatro los métodos más comunes que se emplean para determinar la resistencia interfacial: el pull-out, la micro compresión, la fragmentación de

una fibra y la microgota y todas ellas utilizan compuestos modelo de una sola fibra. Dependiendo de las propiedades mecánicas de la fibra y de la matriz y de las condiciones interfaciales, diferentes modos y patrones de falla pueden resultar como consecuencia del estado de esfuerzos.¹⁹

1.9 MECANISMOS DE REFORZAMIENTO INTERFACIAL

La naturaleza de un enlace no solo depende de sus arreglos atómicos, conformación molecular y constitución química de la fibra y de la matriz, sino también de las propiedades morfológicas de la fibra y la difusión de los elementos en cada constituyente. Esto lleva además a que la interface es específica para cada sistema fibra-matriz. La adhesión en general puede ser atribuida a los mecanismos como atracción electrostática, los enlaces químicos, adhesión mecánica, y la interdifusión.²¹

1.9.1 ATRACCIÓN ELECTROSTÁTICA

Esta fuerza de atracción se produce entre dos superficies cuando una de ellas lleva una carga eléctrica positiva neta y la otra una carga eléctrica negativa neta. La fuerza de la interfase dependerá de la densidad de la carga.¹⁰

Figura 1.8.

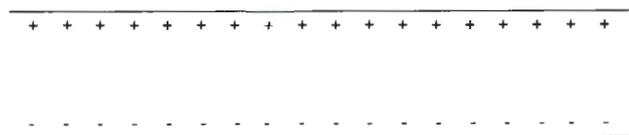


Figura 1.8 Atracción Electrostática

1.9.2 ENLACE QUIMICO

Se forma un enlace covalente entre un grupo químico de la superficie de la fibra y un grupo químico compatible de la matriz. La fuerza de la unión dependerá del número y tipo de enlaces.¹⁰ Figura 1.9

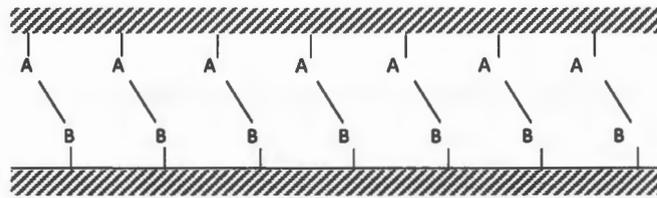


Figura 1.9 Enlace Químico

1.9.3 ADHESION MECANICA

Un grado de unión bajo puede producirse solamente por la interacción mecánica de dos superficies, como se muestra en la figura 1.10. La resistencia de ésta interfase dependerá del número de entrantes y salientes en la superficie de la fibra, y ante cargas de corte dependerá de la rugosidad.¹⁰

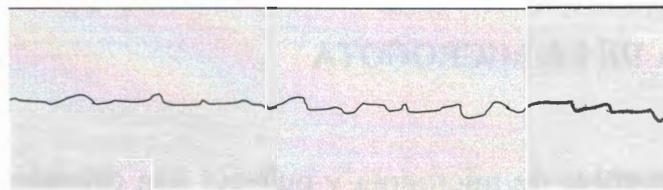


Figura 1.10 Adhesión Mecánica

1.9.4 INTERDIFUSION

Es posible formar una unión entre dos superficies de polímeros por la difusión de moléculas de una de las superficies en la red molecular de la otra. La fuerza de la unión dependerá del grado de enlace molecular y del número de moléculas implicadas.¹⁰ Figura 1.11

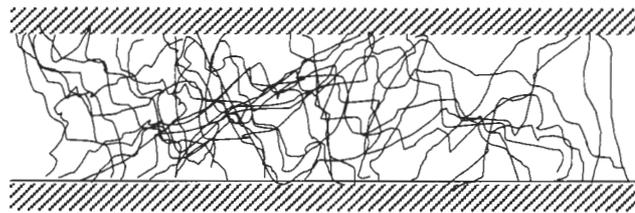


Figura 1.11 Interdifusión

1.10 CARACTERIZACION MICROMECHANICA

Han sido desarrolladas muchas técnicas para lograr la medición del esfuerzo cortante interfacial directamente.¹⁸ Dos de las principales pruebas son la técnica de fragmentación y la de microgota.

1.10.1 TECNICA DE LA MICROGOTA

Los experimentos de microgota y pull-out son considerados por poseer algunas de las características en la extracción de la fibra en un material compuesto. La distribución de esfuerzos en estos especímenes son las mismas que se observan en una superficie de falla de una matriz y una fibra normal a ésta en un compuesto que falla por tensión y fractura de la matriz, seguida por

una separación fibra-matriz y pull-out de la fibra.¹⁹ Aquí, se asume que el esfuerzo cortante interfacial esta uniformemente distribuido a lo largo de la longitud de la fibra embebida.²⁰

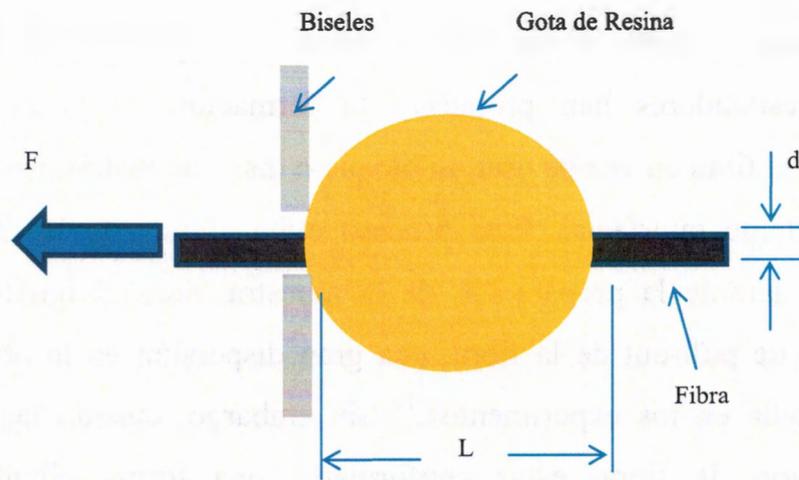


Figura 1.12 Técnica de la Microgota

En esta técnica, una sola fibra es embebida en un bloque o disco de resina, entonces manteniendo el bloque asegurado con dos biseles, una fuerza de tensión (F) es aplicada al extremo libre de la fibra (ver Figura 1.12). El valor de la fuerza al momento de la separación es registrado y un esfuerzo cortante promedio es calculado dividiendo la carga registrada entre el área de la fibra embebida. Esta técnica ha sido caracterizada por la dificultad en la preparación de la muestra, manejo y su bajo porcentaje de éxito durante la prueba. Éste último muy relevante si no se tiene el cuidado adecuado al momento de realizar las muestras. Esto ha sido especialmente notable cuando se manejan fibras de refuerzo cuyo intervalo de diámetros es de 5 a 15 μm .

Cuando la longitud embebida de la fibra no se mantiene bajo un valor crítico la resistencia de la fibra es alcanzada antes de que el proceso de extracción ocurra.

Para evitar algunas de las dificultades en la preparación de la muestra, algunos investigadores han propuesto la formación de gotas de resina alrededor de la fibra en vez de usar un bloque o disco de matriz para obtener el esfuerzo cortante interfacial. Este proceso evita alguna de las dificultades encontradas durante la preparación de la muestra, pero al igual que en el experimento de pull-out de la fibra, una gran dispersión en la obtención de datos es notada en los experimentos.¹⁹ Sin embargo, cuando las gotas son formadas sobre la fibra, estas conforman una forma cilíndrica pero, dependiendo del ángulo de contacto y el volumen de la gota, un menisco siempre existirá en el punto de contacto de la fibra y matriz. La presencia del menisco hará la medición de la longitud de la fibra pueda ser muy inexacta. Es común observar que después de la separación de la gota de la fibra, un pequeño cono de material matriz se quede atrás.

Esto puede ser atribuido al estado de esfuerzos en el área del menisco, especialmente a la singularidad existente por los esfuerzos de contacto entre gota y bisel. Esta singularidad produce componentes de esfuerzo cortante y de tensión que pueden en un momento dado incluso, inducir la falla interfacial. Luego, la separación prematura debida a fallas de la matriz puede provocar la falla interfacial, resultando así en un bajo valor del esfuerzo de falla.

1.11 EFECTO DE LA HUMEDAD EN LOS MATERIALES

Los materiales poliméricos difieren de otros materiales estructurales en que, a temperaturas ambiente, sustancias de bajo peso molecular pueden migrar a ellos fácilmente. Los primeros estudios de los mecanismos de absorción y difusión de pequeñas moléculas en materiales plásticos surgieron del deseo de preparar materiales barrera, principalmente en contra de gases y humedad.

A lo largo de los años, unos cuantos aspectos del proceso de transporte de humedad en las resinas epoxídicas han llegado a ser entendidos con toda claridad. El desarrollo más significativo fue el entendimiento de la función de la polaridad en la determinación de la absorción de humedad final. El agua es una molécula polar y capaz de formar puentes de hidrógeno con otras especies polares tales como los hidroxilos y las aminas en la epoxídica.¹⁹ Las resinas epoxídicas son ampliamente usadas como matrices para materiales compuestos debido a sus buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, es bien conocido que estas propiedades son fuertemente afectadas por la absorción de agua.²²

El transporte de humedad en los sistemas poliméricos está relacionado a la disponibilidad de los agujeros de tamaño molecular en la estructura del polímero y la afinidad polímero-agua. La disponibilidad de agujeros depende de la microestructura del polímero, morfología, y densidad de entrecruzamiento, las cuales son funciones del grado de curado, estequiometría, rigidez de la cadena molecular y densidad de la energía

cohesiva del polímero. La afinidad polímero agua está relacionada a la presencia de puentes de hidrógeno situados a lo largo de la cadena del polímero, el cual crea fuerzas de atracción entre el polímero y las moléculas de agua. Las moléculas de agua que están libres para moverse a través de las “cavidades”, o volumen libre, están frecuentemente referidas como “moléculas libres”. Debido a esta humedad disponible el volumen libre presente en la resina es llenado, el cual no causa cambios dimensionales del polímero. En contraste, las moléculas de agua que están sujetas a la cadena del polímero vía puentes de hidrógeno, referidas como “moléculas sujetas”, inducen el hinchamiento y plastificación del polímero.

En el caso de las resinas epoxídicas, existen cantidades significantes de volumen libre, particularmente a temperaturas entre 50 – 150 °C por debajo de la temperatura de transición vítrea, T_g , que son frecuentemente usadas en los estudios de absorción de humedad. También, la afinidad resina epoxídica-agua es relativamente fuerte debido a los grupos polares hidroxilo (-OH) creados por la reacción de apertura de anillo con aminas primarias y secundarias. Debido a que estos grupos hidroxilo retienen una cierta cantidad de libertades estéricas, pueden formar puentes de hidrogeno con grupos similares localizados en segmentos cercanos. Sin embargo las moléculas polares de agua pueden formar puentes de hidrógeno con estos grupos hidroxilo, rompiendo así los puentes de hidrogeno entre cadenas. En este proceso la estructura molecular se ve alterada para ajustarse a la presencia de la humedad, cuyos resultados se observan a menudo como los cambios dimensionales y la reducción de T_g ²², la cual es influenciada por el efecto plastificante que el agua tiende a realizar en la resina, teniendo como

consecuencia una disminución en el módulo elástico, así como el deterioro de las propiedades de la interface.

La degradación de las propiedades de la interface se puede deber a que la humedad como se mencionó anteriormente se difunde por los espacios libres, creando con esto dos consecuencias, la primera es que, cuando el material es entrecruzado o es sometido a ambientes secos (H.R = 25 %) es decir, se retira la humedad del medio, la resina tiende a contraerse, produciendo un esfuerzo de compresión sobre la fibra, incrementando con esto la componente mecánica de adherencia. Por otro lado, cuando el material es expuesto a ambientes húmedos (H.R. = 95 %), el agua al penetrar en el material compuesto llena los espacios libres, generando con esto una hinchazón en la resina, ayudando a un desprendimiento más fácil o una disminución en la resistencia interfacial.

Otro problema en la degradación de las propiedades del compuesto se puede deber al efecto plastificante que el agua ejerce sobre el material, fenómeno que puede ser reversible, o puede provocar un daño irreparable al afectar la interacción de los componentes en la región interfacial,²³ ya que al penetrar el agua en la matriz se provoca un hinchamiento que causa la ruptura de puentes de hidrógeno intermoleculares, hidratación de las moléculas y finalmente la hidrólisis de los enlaces inestables.

Para algunos sistemas poliméricos, el volumen libre de la resina tiende a dominar el proceso de difusión. Esta observación se debe, al menos en parte, a la inaccesibilidad a los sitios de enlaces de hidrógenos.²⁴

1.12 ANGULO DE CONTACTO



Figura 1.13 Relación entre Longitud Embebida y Angulo de Contacto.

a) ángulo de contacto $\leq 90^\circ$ b) ángulo de contacto $\geq 90^\circ$

La técnica de ángulo de contacto es utilizada para determinar la compatibilidad de los materiales, la cual se obtiene a partir de una buena “mojabilidad” de la matriz hacia el refuerzo. Una buena adhesión interfacial puede eliminar efectivamente las fallas por desprendimiento. El grado de “mojabilidad” usualmente se estima examinando el ángulo de contacto. La mojabilidad es a menudo sinónimo de adhesión, generalmente un bajo ángulo de contacto y mayor área interfacial de contacto mejora la energía de adhesión. De acuerdo con la figura 1.13, se puede observar que cuando el ángulo de contacto θ es igual o mayor a 90° (Figura 1.13a) la “mojabilidad” de la resina hacia la fibra es menor que cuando el ángulo de contacto θ es igual o menor a 90° (Figura 1.13b), por lo que la longitud embebida de la fibra en la resina será menor para el primer caso y no existirá una “buena” compatibilidad entre los materiales, a diferencia del segundo caso, en el que se puede observar que la longitud embebida de la fibra en la resina es mayor, por lo que así existirá una “mejor” compatibilidad de los materiales.

El ángulo de contacto θ se determina por la tensión interfacial sólido-líquido, γ_{sl} , tensión superficial del líquido-vapor, γ_{lv} , y la tensión superficial del sólido-vapor, γ_{sv} .²⁵

La figura 1.14 indica un ambiente en el cual una gota de un fluido 2 está en contacto con un sólido 3, todo inmerso en un fluido 1. En este sistema θ_{23} es el ángulo de contacto del fluido 2 con el sólido 3. Si este ángulo es muy pequeño, el fluido 2 moja el sólido 3. Si al contrario este ángulo es cercano o superior a los 90° , entonces es el fluido 1 el que moja el sólido 3.²⁶

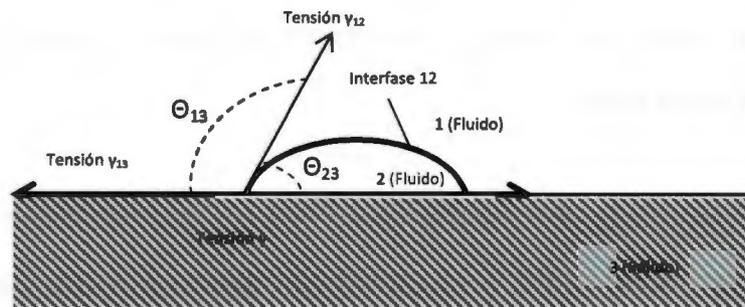


Figura 1.14 Ángulo de contacto de fluido y sólido.

1.13 ANALISIS MECANICO DINAMICO (DMA)

Debido a que los fenómenos viscoelásticos siempre involucran el cambio de las propiedades con respecto del tiempo, las mediciones de propiedades viscoelásticas de polímeros sólidos pueden ser llamadas dinámico-mecánicas.²⁷

Algunas técnicas experimentales son usadas para la medición de las propiedades dinámico-mecánicas. Cada técnica especial cubre solo una pequeña parte de la frecuencia (o tiempo) total.

Los polímeros son ejemplo de materiales viscoelásticos, los cuales tienen algunas de las características tanto de los líquidos viscosos como de los sólidos elásticos. Los materiales elásticos tienen la capacidad de almacenar energía mecánica sin la disipación de energía; por otro lado, un fluido viscoso en un estado de esfuerzos no-hidrostáticos tiene una capacidad para disipar energías, pero no para almacenarlas. Cuando los materiales poliméricos son deformados, parte de la energía es almacenada como energía potencial y parte es disipada como calor.²⁸

El DMA puede ser descrito como una aplicación de una fuerza oscilante a una muestra, analizando la respuesta del material a esa fuerza. A partir de ésta, se calculan propiedades como la tendencia de flujo (llamada viscosidad) de la fase de retraso y la rigidez (módulo) de la recuperación de la muestra. Estas propiedades son descritas frecuentemente como la habilidad de perder energía como calor (amortiguamiento) y la habilidad de recuperarse de la deformación (elasticidad). Una forma de describir el comportamiento estudiado es la relajación de las cadenas de los polímeros. Otra manera de describirlo, es el cambio que ocurre en el volumen libre del polímero.

La fuerza aplicada por unidad de área, es llamada esfuerzo a tensión y es denotada por la letra griega, σ . Cuando se expone a una carga de tensión, un material exhibirá una deformación γ , o esfuerzo σ . El módulo medido en el

DMA, no es exactamente igual al módulo de Young de la curva clásica de esfuerzo deformación. El módulo de Young es la pendiente de la curva esfuerzo-deformación en la región lineal inicial. En el DMA un módulo complejo (E^*), un módulo elástico (E'), y un módulo (de pérdida) imaginario (E'') son calculados a partir de la respuesta del material a una onda sinusoidal. Estos diferentes módulos llevan a caracterizar mejor el material. El ángulo de desfase entre la fuerza aplicada al material y su respuesta, es denotado como δ , y la tangente de este ángulo, es el cociente del módulo de pérdida entre el módulo de almacenamiento.²⁹

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

CAPITULO II

MATERIALES Y METODOS

Para la elaboración de los especímenes utilizados en las pruebas para la medición de absorción de humedad, ángulo de contacto, análisis dinámico mecánico y técnica de la microgota se utilizaron los siguientes materiales y equipos:

2.1 MATERIALES

2.1.1 FIBRA DE CARBONO.

Se utilizaron fibras de carbón de alta resistencia y módulo intermedio, tipo IM7 de Excel Corporación, en forma de mecha con 12,000 filamentos, las cuales fueron separadas manualmente una por una. Las propiedades físicas de la fibra de carbón se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Propiedades Físicas de la Fibra de Carbón.

<i>PROPIEDAD</i>	<i>VALOR</i>
Resistencia a la tensión	5,150 MPa
Módulo de elasticidad	276 GPa
Elongación última	1.81%
Contenido de carbón	94%
Densidad	1.78g/cm ³

2.1.2 AGENTE DE ENTRECruzAMIENTO

Como agente de curado se utilizó una diamina aromática, la meta-fenilén-diamina (mPDA por sus siglas en inglés) de la empresa Aldrich Chemical Company.

2.1.3 RESINA EPOXIDICA.

Se utilizó una resina epoxídica de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), Epon 828, de “Shell Corporation” como matriz.

El esquema de reacción entre la resina utilizada y el agente de entrecruzamiento es el esquematizado en la Figura 2.1.

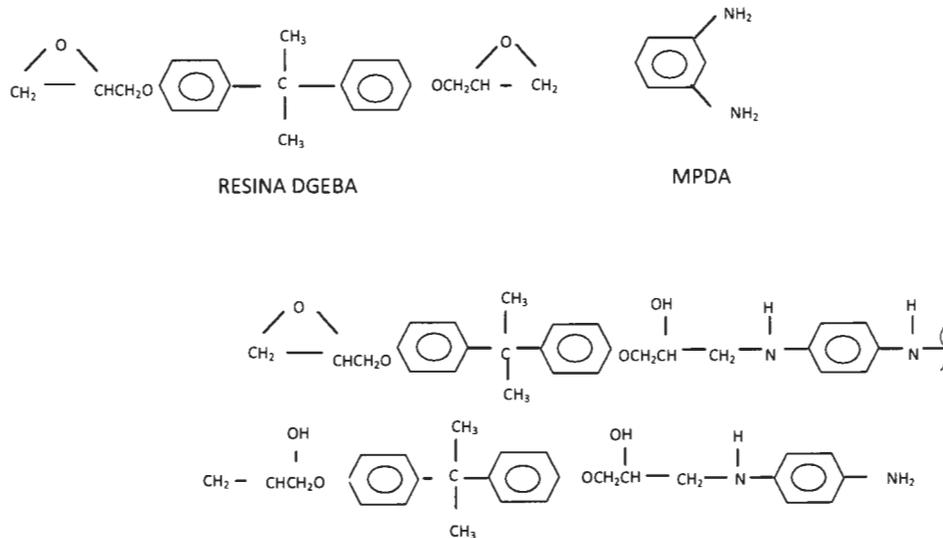


Figura 2.1. Esquema de la reacción del diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) con el meta-fenilén-diamina (mPDA)

2.1.4 AGENTE DE ACOPLAMIENTO

La incorporación de un agente de acoplamiento mejora la adhesión interfacial entre los constituyentes de un material compuesto. En este trabajo se utilizó uno del tipo silano conocido como 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano.

2.1.5 MATERIAL TERMOPLASTICO (POLISULFONA)

La polisulfona P-1700 es un termoplástico duro, rígido, de alta resistencia para uso continuo por encima de los 300 °F (149 °C). Es resistente a la oxidación y la hidrólisis y a la exposición prolongada a altas temperaturas y la esterilización repetida. La polisulfona Udel p-1700 es altamente resistente a ácidos minerales, a soluciones álcali y salinas. La resistencia a detergentes y aceites hidrocarbonados es buena, pero la resina puede ser atacada por solventes polares tales como cetonas, hidrocarburos clorados e hidrocarburos aromáticos.

Algunas de las propiedades de la polisulfona P1700 se mencionan en la Tabla 2.2:

Tabla 2.2. Propiedades de la polisulfona UDEL P1700.

<i>PROPIEDAD</i>	<i>VALOR</i>
Módulo de Tensión	2480 MPa
Resistencia a la Tensión	70.3 MPa
Resistencia al Impacto (Izod)	69 J/m
Absorción de Agua (24hrs)	0.3 %

Entre los usos de la polisulfona UDEL P1700 destacan:

- Automotores eléctricos

- Aplicaciones dentales
- Partes eléctricas
- Aplicaciones eléctricas/electrónicas
- Partes industriales

2.2 EQUIPOS

2.2.1 RESISTENCIA CORTANTE INTERFACIAL

Para la prueba de la resistencia cortante interfacial (RCI) se utilizó un marco de cargas modelo Minimat, equipado con una celda de carga de 50 gr. La prueba se realizó a una velocidad de 0.02 mm/min y para monitorear la prueba in situ, se utilizó un lente de amplificación 50x, marca Olympus, Neo Plan 50.

2.2.2 ANALISIS MECANICO DINAMICO

Para la determinación del módulo de almacenamiento y de la tangente δ se utilizó un Analizador Mecánico Dinámico modelo DMA-7, de la marca Perkin Elmer.

2.2.3 ANGULO DE CONTACTO

Para determinar la compatibilidad entre los materiales, se utilizó la prueba de ángulo de contacto, para la cual se utilizó un goniómetro, esto es, medidor de ángulo de contacto marca *Tantec*, modelo LR92249.

2.3 MATERIALES COMPUESTOS

2.3.1 FABRICACIÓN DE MUESTRAS DE RESINA EPOXÍDICA – POLISULFONA

Para la realización de la parte experimental se fabricaron muestras de resina epoxídica–polisulfona en un porcentaje del 8.75 % en peso en base a la cantidad de resina, de acuerdo a la siguiente metodología:

2.3.1.1. PREPARACIÓN DE LA POLISULFONA (PSF)

Inicialmente se pesó la cantidad de polisulfona (PSF) a preparar, teniendo en cuenta que dicha cantidad estaba basada respecto al peso de la resina a obtener, por lo tanto una vez pesada la PSF se agregaron 8 ml de diclorometano por cada gramo de PSF pesado. Se tuvo la precaución de no agitar esta mezcla sino únicamente verter el diclorometano en el frasco con PSF y posteriormente la solución obtenida dejarla reposar en refrigeración a una temperatura de 5 °C durante 24 horas para la adecuada disolución de la PSF.

2.3.1.2. PREPARACIÓN DEL M-FENILENDIAMINA (mPDA)

Para la preparación de este catalizador primero se pesó la cantidad de mPDA requerida para la mezcla, esto de acuerdo a la relación del 14.5 % en peso con base al peso de la resina epoxídica. Acto seguido se colocó el mPDA en un horno a vacío y se calentó a una temperatura de 75 °C durante un tiempo

aproximado de 45 min hasta que se verificó que se había fundido completamente, para que posteriormente se mezclara con la resina de acuerdo al procedimiento utilizado en el punto 2.1.3 sección de resina modificada.

2.3.1.3 PREPARACIÓN DE LA RESINA

- RESINA SIN MODIFICAR

Se pesó la cantidad de resina a preparar, necesaria para obtener una relación estequiométrica del mPDA a la resina de 14.5 % en peso. Se colocó en una placa de temperatura a 75 °C y agitación con ayuda de un agitador magnético durante un tiempo de 10 minutos con la finalidad de transformar la resina a un estado líquido. Se vertió en el recipiente con resina la cantidad de catalizador mPDA previamente preparado evitando dejar residuos en las paredes. Una vez finalizado el vertido del mPDA sobre la resina, se agitó la mezcla durante 3 minutos para tratar de homogenizarla.

Seguidamente, se procedió a la preparación de los materiales compuestos Fibra de Carbono – Resina Epoxídica de acuerdo a lo planteado en el apartado 2.2

- RESINA MODIFICADA

Se pesó la resina a preparar, manteniendo la relación con el catalizador mPDA y la PSF de 14.5 % y 8.75 % respectivamente y en base a la resina. Posteriormente se colocó en una placa de agitación a una temperatura de

140°C durante 10 minutos manteniendo una agitación constante con ayuda de un agitador magnético. Seguidamente, sin dejar de agitar, y sin generar vórtice se vertió la PSF disuelta en diclorometano previamente preparada teniendo la precaución de verter esta solución en el centro del recipiente con resina de una forma lenta evitando así la formación de espuma, agitando durante 3 minutos más y retirando de la placa de agitación. Esta nueva solución se dejó enfriar a temperatura ambiente (25 °C).

Concluido lo anterior, se procedió a colocar esta mezcla en un procesador ultrasónico (sonicador) a fin de dispersar y homogeneizar las partículas de PSF en la resina. Esta operación se llevó a cabo en un equipo de la marca Sonics & Materials Inc., modelo VC750 (Figura 2.2). El proceso se realizó durante un tiempo de 15 minutos a una potencia del 40 % del equipo con pulsos de 10 segundos de encendido y 50 segundos de apagado. Una vez finalizado el uso del procesador ultrasónico, se colocó la mezcla en un horno a vacío a una temperatura de 125 °C durante 12 horas para la evaporación del diclorometano que permitió la disolución de la PSF.

Después se colocó la mezcla de resina en una placa de temperatura y agitación, a 75 °C durante 10 minutos, y se vertió el mPDA previamente preparado, manteniendo la agitación constante durante 3 minutos para finalmente proceder con la preparación de los materiales compuestos fibra de carbono – resina epoxídica modificada con PSF.



Figura 2.2 Procesador Ultrasónico

2.4 FABRICACIÓN DE MUESTRAS DE FIBRA DE CARBONO CON RESINA EPOXÍDICA – POLISULFONA

Se realizaron seis tipos de combinaciones entre la fibra de carbono y la resina epoxídica, las cuales fueron:

1. *Fibra de carbono sin tratamiento-Resina epoxídica sin tratamiento (FST-RST)*. Esta combinación resulta de la fibra de carbono utilizada directamente del proveedor, es decir, sin la remoción del *sizing*, junto con la resina epoxídica sin agregado de polisulfona.
2. *Fibra de carbono sin tratamiento-Resina epoxídica con tratamiento (FST-RCT)*. Consta de la fibra de carbono utilizada directamente del proveedor, y la resina epoxídica se ha modificado con un porcentaje de polisulfona del 8.75 % en base al peso de la resina.

3. *Fibra de carbono con tratamiento-Resina epoxídica sin tratamiento (FCT-RST)*. Se realizó con la fibra de carbono a la cual se le removió el *sizing*, y cuenta con un agente acoplante del tipo silano y la resina epoxídica sin el agregado de PSF.
4. *Fibra de carbono con tratamiento-Resina epoxídica con tratamiento (FCT-RCT)*. Preparada con la fibra de carbono con el tratamiento de silano y la resina epoxídica con el agregado de PSF.
5. *Fibra de carbono con ácido nítrico-Resina epoxídica sin tratamiento (FCA-RST)*. Formulada a partir de la fibra tomada del proveedor y lavada con ácido nítrico (HNO_3) para la remoción del *sizing*, con la resina epoxídica sin agregado de PSF.
6. *Fibra de carbono con ácido nítrico-Resina epoxídica con tratamiento (FCA-RCT)*. Elaborada con la fibra del proveedor y lavada con ácido nítrico (HNO_3) para la remoción del *sizing*, con la resina epoxídica con agregado de PSF.

Todas las combinaciones de materiales compuestos modelo antes mencionadas fueron preparadas colocando en un marco de acero inoxidable una fibra de carbono a una distancia aproximada de otra de 5 mm (Figura 2.3) a las cuales, posteriormente se les depositaron gotas de resina epoxídica con o sin PSF de acuerdo a la combinación de materiales a preparar, con ayuda de una jeringa de 3 ml (sin la aguja debido a la viscosidad de la resina).

Al concluir la deposición de las gotas de resina sobre las fibras, se colocaron en una estufa a vacío a una temperatura de 75 °C durante 2 horas, y después de este tiempo, la temperatura fue incrementada a 125 °C y se mantuvo durante 2.5 horas más para el entrecruzamiento de la resina epoxídica. Posteriormente se enfriaron las muestras hasta temperatura ambiente.

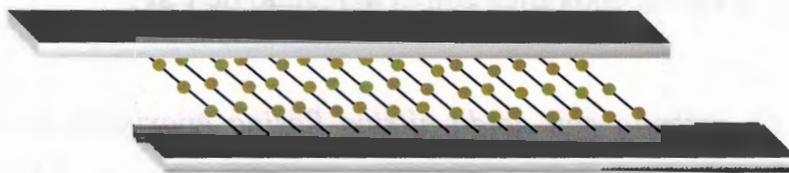
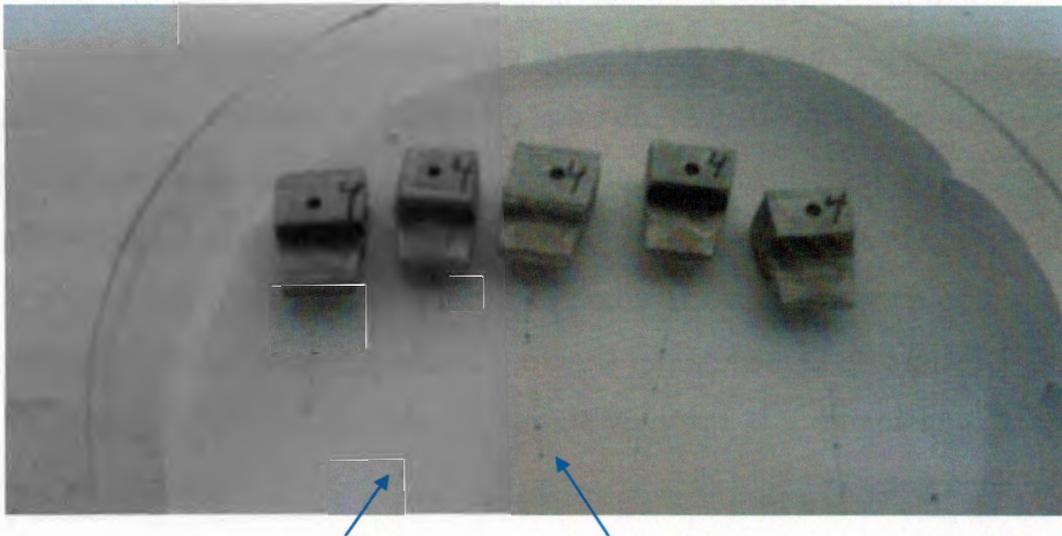


Figura 2.3 Esquema de los marcos de acero inoxidable con fibras de carbono conteniendo microgotas de resina epoxídica.

2.5 EFECTO DE LA HUMEDAD SOBRE LA INTERFASE FIBRA DE CARBONO – RESINA EPOXÍDICA.

Se colocaron las muestras de las seis diferentes formulaciones en bases de acero inoxidable (una fibra por base) como se muestra en la Figura 2.4, y se introdujeron en desecadores con humedad relativa del 25% y 95% aproximadamente, para observar la pérdida y ganancia en peso respectivamente por efecto de la humedad. Este procedimiento se realizó de manera que, una vez que los especímenes fueron retirados del horno de convección después de su preparación, se colocaron en un desecador al 25 % de humedad relativa, hasta que el cambio en peso fue constante, posteriormente, estas muestras fueron trasladadas a un desecador acondicionado

al 95 % de humedad relativa, para estudiar su cambio en peso por efecto de la humedad hasta que el peso de la muestra fuera constante. Así mismo, puesto que el monitoreo del cambio en peso sería complejo seguirlo en las microgotas debido a su tamaño y por ende su peso, se colocaron en los desecadores probetas de resina epoxídica con y sin agregado de PSF, que fueron elaboradas en forma de prisma cuadrangular con las dimensiones de 0.5 cm por lado y 1 mm de espesor, y a partir de ellas se realizó la medición de cambio en peso para las muestras.



Fibras de Carbono con Microgotas de Resina sin y con PSF

Figura 2.4 Fibra de carbono con resina epoxídica entrecruzada

2.6 ANGULO DE CONTACTO.

La medición del ángulo de contacto se realizó en un Goniómetro o medidor de ángulos de contacto de la marca *Tantec*, modelo LR92249. (Figura 2.5)



Figura 2.5 Medidor de Angulo de Contacto

Como primer paso, se colocó la muestra a medir en el soporte para este fin, para después alinearla con los ejes coordenados del equipo, colocando la gota en los cuadrantes III y IV de estos dividida por la mitad en cada uno de los cuadrantes; se midió la longitud de la gota en la abscisa del eje coordenado del equipo y se ubicó el radio perpendicular a su abscisa; dicho radio se intersectó en el punto donde tocaba a la gota con la línea de medición de ángulos y se tomó la lectura de la medida del ángulo. La escala de este equipo aumenta en 2° para cada ángulo y la razón es porque la medición que se analiza es de la mitad de la gota.

2.7 ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO. (DMA)

El análisis dinámico mecánico se llevó a cabo utilizando un analizador mecánico dinámico modelo DMA-7 de la marca Perkin Elmer. Figura 2.6.

La prueba se realizó a tensión, con un barrido de temperatura a una rampa de calentamiento de $3^\circ\text{C} / \text{min}$ y una frecuencia de 1 Hz.

Para esta prueba se manufacturaron probetas de resina epoxídica con dimensiones de 8 mm de largo, 1 mm de ancho y 0.5 mm de espesor, las cuales fueron expuestas a ambos tratamientos de humedad relativa, es decir 25% y 95%.



Figura 2.6 Analizador Dinámico Mecánico.

2.8 MEDICION DE LA RESISTENCIA INTERFACIAL AL CORTANTE

Las pruebas de medición de resistencia interfacial al cortante se realizaron en un equipo Minimat (Figura 2.7) en el cual la prueba se inicia colocando el material compuesto fibra de carbono – resina epoxídica previamente adherida a su base de aluminio, en el cabezal del equipo; posteriormente, la fibra se fijó entre dos biseles que se mantuvieron con una separación de aproximadamente un 40% al valor del diámetro de la microgota. Una vez colocada la muestra como se aprecia en la Figura 2.8, se programa el equipo a las siguientes condiciones de prueba: a) Celda de carga de 50 N; b) Velocidad de prueba 2 mm/min.

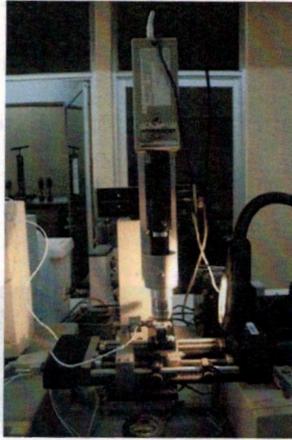


Figura 2.7 Equipo Minimat

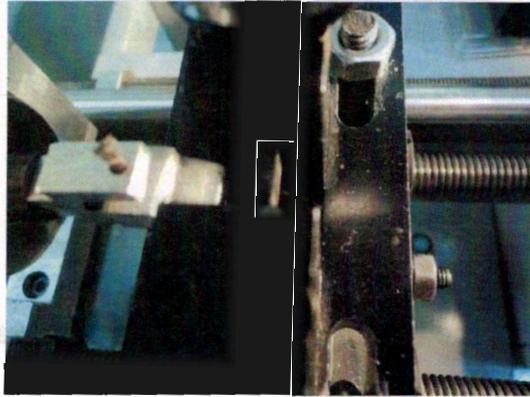


Figura 2.8 Sistema Fibra – Matriz en el Minimat.

Una vez que se programaron en el equipo las condiciones de prueba y se inició, ésta fue monitoreada in situ con apoyo de un monitor (Figura 2.9) el cual se equipó con un lente de magnificación de 50X. El fin del ensayo se determinó cuando se observó el fallo en el monitor, y cuando se registró una caída abrupta en la gráfica que se registra el valor de la fuerza medida (Figura 2.10) que indicaba un desprendimiento de la gota, es decir que se venció a la adherencia. Para medir el máximo esfuerzo cortante interfacial se realizó una

gráfica área (mm^2) vs. Carga (N) y se calculó la pendiente de la porción lineal de la curva.



Figura 2.9 Monitor Para Observar la Prueba.

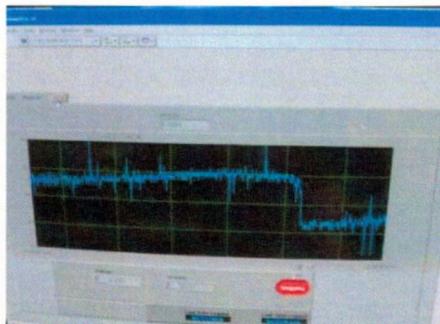


Figura 2.10 Monitoreo de la Prueba.

2.9 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

Se realizaron pruebas en un Microscopio Electrónico de Barrido, a fin de verificar la adecuada falla interfacial del material y descartar un desgarre de

la matriz polimérica. Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido Marca JEOL, modelo 6360 LV como el que se muestra en la Figura 2.11.



Figura 2.11 Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 6360 LV.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 ISOTERMAS DE ABSORCIÓN DE HUMEDAD

En la figura 3.1 se presentan las isotermas de absorción de humedad a 25°C y 95% de H.R. para la resina epoxídica sin modificar (RST) y modificada con el 8.75% de polisulfona (RCT). En dichas isotermas puede observarse que en los primeros 8 días las curvas de absorción son lineales, indicando que la ganancia de humedad aumenta proporcionalmente con respecto al tiempo.

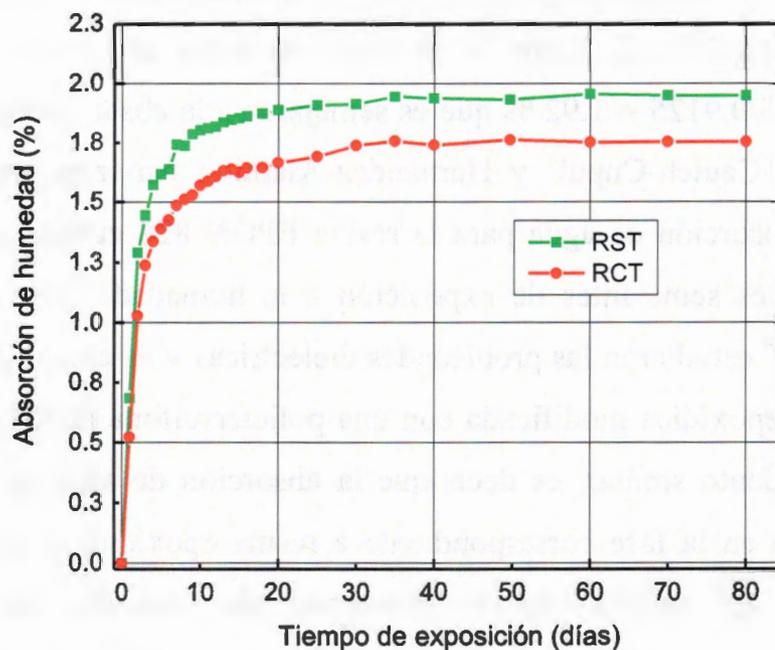


Figura 3.1 Isotermas de Absorción de agua a 95% H.R y 25°C

A partir del día 10, la rapidez de absorción de humedad empieza a disminuir y se estabiliza a partir del día 30 para ambas resinas. Este comportamiento es muy similar a los reportados en la literatura.^{22, 24, 30, 32, 33, 35} El comportamiento lineal de la absorción de humedad en los primeros días es característico de un proceso tipo Fick y significa que el transporte de humedad es controlado únicamente por difusión.^{30,33} Así mismo, puede verse en la figura 3.1 que el porcentaje de ganancia de peso de agua en equilibrio de la resina modificada es de aproximadamente un 1.75% y es menor al porcentaje de equilibrio de la resina sin modificar que esta alrededor de un 1.95%. Esta diferencia en la capacidad de absorción de agua de ambos materiales se debe principalmente a la cantidad de resina epoxídica presente en cada material debido a que la polisulfona esta reportado que absorbe menos del 0.3 % en peso de agua. Por otra parte, si dividimos el porcentaje de absorción de agua de la resina modificada entre la fracción en peso de resina epoxídica obtenemos $1.75/0.9125 = 1.92$ % que es semejante a la absorción de la resina sin modificar. Cauich-Cupul¹ y Hernández-Alamilla han reportado valores similares de absorción de agua para la resina EPON 828 curada con mPDA bajo condiciones semejantes de exposición a la humedad. Por otra parte, Pethrick et al³⁹ estudiaron las propiedades dieléctricas y de absorción de agua de una resina epoxídica modificada con una polietersulfona (PES) y reportan un comportamiento similar, es decir que la absorción de agua se concentra principalmente en la fase correspondiente a resina epoxídica y no a la fase termoplástica. Es sabido que el transporte de humedad en sistemas poliméricos está relacionado con la disponibilidad de “espacios libres” ó “volumen libre” de tamaño molecular en la estructura del polímero, así como con su afinidad al agua.³⁰ Dicha disponibilidad de “espacios libres” depende

de la microestructura, morfología y densidad de entrecruzamiento, que son funciones del grado de curado, estequiometría, rigidez de las cadenas moleculares y la densidad de energía cohesiva del polímero. La afinidad polímero-agua está relacionada con la presencia de sitios de puentes de hidrógeno a lo largo de las cadenas poliméricas que crean sitios de fuerzas atractivas entre las moléculas de agua y las del polímero.

3.2 ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO

En la figura 3.2 (a) y 3.2 (b) se muestran los módulos de almacenamiento y la tangente de delta obtenidos del análisis dinámico-mecánico para los dos tipos de resina utilizados (RST y RCT) equilibradas a 25% y 95% de H.R.

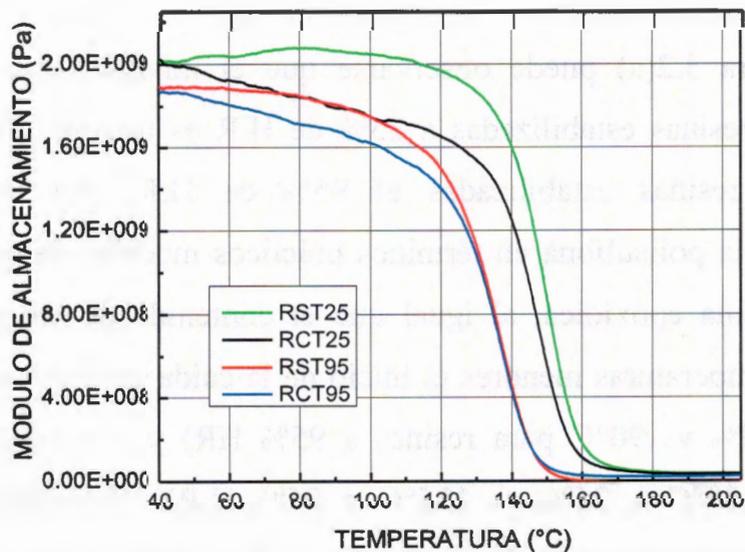


Figura 3.2 (a). Módulos de almacenamiento para los diferentes tratamientos de resina epoxídica estabilizadas a 25 y 95 % de H.R.

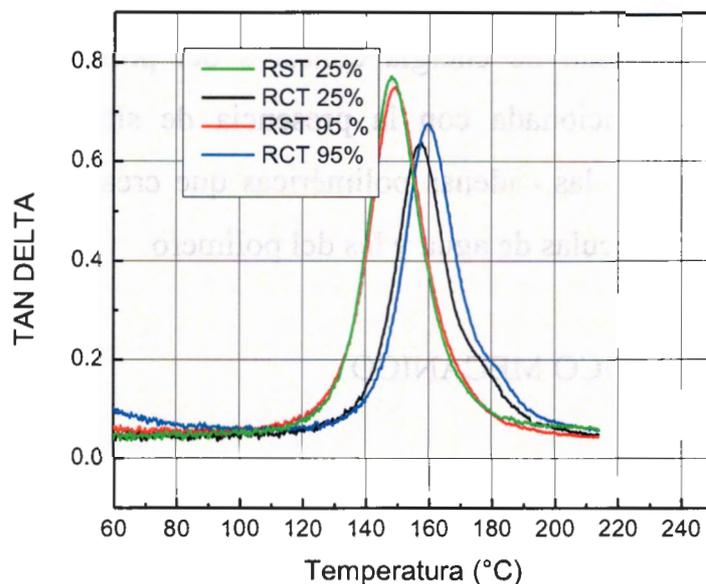


Figura 3.2 (b). Tangente de Delta para los diferentes tratamientos de resina epoxídica estabilizadas a 25 y 95 % de H.R

En la figura 3.2(a) puede observarse que el módulo a temperatura ambiente de las resinas estabilizadas a 25% de H.R es un 10% superior al módulo de las resinas estabilizadas al 95% de H.R. Así mismo, la incorporación de la polisulfona en términos prácticos modifica la estabilidad térmica de la resina epoxídica, al igual que el contenido de humedad que desplaza hacia temperaturas menores el inicio de la caída del módulo (105°C para resinas a 25% vs 90°C para resinas a 95% HR) y la temperatura de máxima caída (150°C a 25% vs 135°C a 95% H.R). Colombini et al⁴⁰ concluyen que las propiedades de las resinas epoxídicas pueden sufrir pérdidas substanciales debido a la absorción de agua, la cual causa plastificación y disminuye las propiedades mecánicas. La afinidad polímero – agua está

relacionada con la presencia de puentes de hidrógeno a lo largo de las cadenas del polímero, las cuales crean fuerzas atractivas entre el polímero y las moléculas de agua. Estudiando la naturaleza de las interacciones de las moléculas resina epoxídica / agua, se han propuesto tres diferentes formas para la absorción de agua en los sistemas epoxídicos:

- Disolución de agua en la red del polímero
- Absorción de humedad sobre las superficies de los agujeros que definen el exceso de volumen libre de la estructura vítrea, y
- Enlaces de hidrógeno entre los grupos hidrofílicos del polímero y el agua.

Como resultado de lo anterior, se ha reportado que en los compuestos epoxídicos, existe agua en dos formas distintas: “libre” agua que llena las microcavidades de la red y “enlazada” agua con fuertes interacciones en segmentos polares.

En la figura 3.2 (b) se puede observar que el pico máximo de la tan delta para la resina sin modificar se presenta alrededor de 150°C independientemente si fue estabilizada a 25 o 95% de HR. En el caso de la resina modificada el pico máximo en la tan delta sufre un corrimiento hacia temperaturas mayores de alrededor de 10 °C y presenta la formación de un hombro alrededor de 180°C que corresponde a la polisulfona. Al igual que en el caso de la resina epoxídica sin modificar la posición del pico es independiente del contenido de humedad. El corrimiento del pico de tan delta

hacia temperaturas mayores y la aparición de un hombro a 180°C es congruente con la presencia de la polisulfona, ya que ésta posee una temperatura de transición vítrea (Tg) mayor a la de la resina epoxídica curada con mPDA, que está reportada alrededor de 160°C. Por otra parte, el hecho de que la posición del pico máximo de la $\tan \delta$ sea independiente del contenido de humedad obedece a que durante el ensayo toda la humedad se libera de los especímenes en el intervalo de temperaturas de 40-105 °C sin degradar a la resina epoxídica.

Gupta y Drzal³³ realizaron pruebas en las que variaron las concentraciones de catalizador mPDA en relación a la cantidad de resina y obtuvieron resultados similares para una resina sin PSF a temperatura ambiente. Escalante-Solís² realizó pruebas de DMA en las que varió los valores de PSF en relación a la cantidad de resina y obtuvo valores similares para el polímero modificado con el termoplástico. El agua adsorbida en el volumen libre, como se mencionó, no causa ningún cambio en la estructura. Sin embargo, aquellas moléculas de agua que se unen a las moléculas del polímero vía los puentes de hidrógeno, si pueden crear una disrupción de los enlaces de hidrógeno inter-cadena, resultando en un aumento en el volumen (hinchamiento), y una plastificación del polímero y una reducción de la Tg.³¹ Se ha demostrado que el volumen libre del polímero tiende a dominar el proceso de difusión de la humedad. Esta observación también se la han atribuido a la inaccesibilidad de los sitios de enlaces de hidrógeno.³⁴

Esta inaccesibilidad de sitios de adsorción puede estar relacionada con diferencias en la morfología de los sistemas epoxídicos que pueden tener dos

fases. Una con una microestructura que generalmente consiste en una región micro-nodular altamente entrecruzada rodeada de otra región de baja densidad de material que ha reaccionado de manera parcial.³⁵

3.3 COMPATIBILIDAD FIBRA-MATRIZ POR MEDICIONES DE ANGULO DE CONTACTO.

Los valores promedio y las desviaciones estándar de 5 mediciones de los ángulos de contacto para las distintas combinaciones fibra-matriz estudiadas en este trabajo se presentan en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Ángulo de contacto de los diferentes sistemas fibra-matriz.

TRATAMIENTO	MEDIA	DESV. STD.
FST – RST	43	3.5
FST – RCT	41	2.6
FCA – RST	42	3.2
FCA – RCT	39	3.7
FCT – RST	31.7	4.6
FCT – RCT	31.9	4.3

En dicha tabla puede verse que todos los ángulos medidos son menores de 90°, lo que es un claro indicativo de que existe una cierta compatibilidad entre la resina epoxídica utilizada y las fibras de carbón IM7. Estos valores también nos indican que la modificación de la resina epoxídica con la polisulfona no modifica de manera negativa esta compatibilidad, lo cual es

muy importante para lograr una buena adherencia fibra-matriz. Un examen más detallado de los resultados reportados en la tabla 3.1 nos muestran que los cambios más significativos se presentan más entre los tratamientos de las fibras de carbono, que entre las resinas con y sin polisulfona. Por ejemplo, si comparamos el sistema FST-RST con la combinación FST-RCT la variación en el ángulo de contacto no es estadísticamente significativa. Lo mismo sucede al comparar FCT-RST y FCT-RCT. Sin embargo en la comparación entre FST y FCT con cualesquiera de las resinas (RST o RCT) si existe diferencia estadística significativa. En este caso el ángulo de contacto disminuye de 41-43 a 32. Esto significa que los tratamientos superficiales de las fibras de carbón incrementan la compatibilidad fibra-matriz, independientemente de si la resina es modificada con la polisulfona o no.

3.4 MEDICIÓN DE LA RESISTENCIA INTERFACIAL

Los resultados obtenidos, usando la técnica de la microgota, de resistencia cortante interfacial (RCI) entre la fibra de carbón y la resina epoxídica, para tres niveles de adherencia (FST, FCA, FCT), dos tipos de resina (RST y RCT) y estabilizados en dos ambientes de humedad relativa (25% y 95%) se presentan en la tabla 3.2 y en la figura 3.3.

Con la finalidad de determinar la influencia de cada una de las variables mencionadas anteriormente sobre la RCI se realizó un análisis de varianza (ANOVA por sus siglas en inglés) para los datos reportados en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Esfuerzo cortante interfacial para los diferentes sistemas fibra-matriz, expuestos a ambientes húmedos de 25% y 95% de H.R.

<i>AMBIENTE HUMEDO</i>				
	<i>98 % H.R</i>		<i>25 % H.R</i>	
<i>SISTEMA</i>	τ <i>(Mpa)</i>	<i>D. Est.</i>	τ <i>(Mpa)</i>	<i>D. Est.</i>
FSTRST	63.01	2.80	82.63	2.68
FSTRCT	72.25	1.66	78.38	1.01
FCARST	64.58	2.94	66.00	0.92
FCARCT	69.60	2.74	72.25	0.93
FCTRST	80.25	4.60	85.96	2.50
FCTRCT	78.40	1.92	90.13	2.09

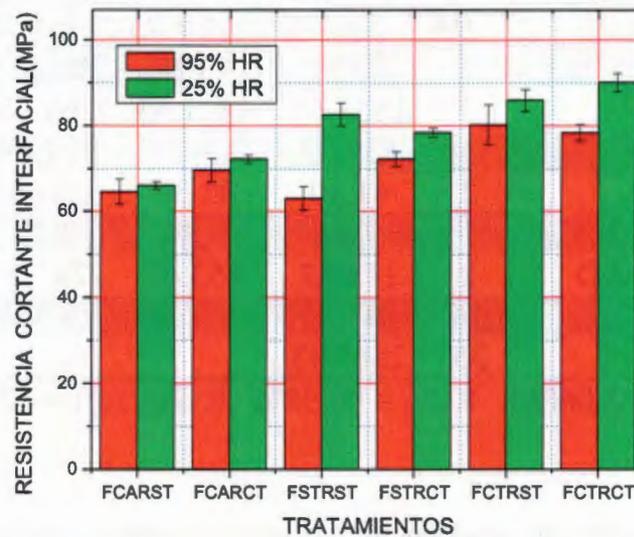


Figura 3.3 Valores de esfuerzo cortante interfacial (τ) para los diferentes sistemas fibra-matriz, expuestos a ambientes húmedos de 25% y 95%.

En la tabla 3.3 se muestran los resultados del análisis de varianza realizado con la ayuda del software MINITAB^(MR).

Tabla 3.3.- Análisis de ANOVA para el Esfuerzo cortante interfacial de los materiales expuestos a 25% y 95% de H.R.

ANÁLISIS DE ANOVA

RESIS CORT INTERF versus MATRIZ, FIBRA, HUMEDAD

<i>Factor</i>	<i>Type</i>	<i>Levels</i>	<i>Values</i>	
MATRIZ	fixed	2 EPOXI	EPOXIPSF	
FIBRA	fixed	3 IM7	IM7HNO3	IM7HNO3SIL
HUMEDAD	fixed	2	25	95

Analysis of Variance for RESIS CORT INTERF, using Adjusted SS for Tests

<i>Source</i>	<i>DF</i>	<i>Seq SS</i>	<i>Adj SS</i>	<i>Adj MS</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
MATRIZ	1	76.27	76.27	76.27	8.14	0.008
FIBRA	2	1521.65	1521.65	760.82	81.22	0.000
HUMEDAD	1	539.79	539.79	539.79	57.62	0.000
MATRIZ*FIBRA	2	41.30	41.30	20.65	2.20	0.130
MATRIZ*HUMEDAD	1	9.40	9.40	9.40	1.00	0.326
FIBRA*HUMEDAD	2	153.47	153.47	76.73	8.19	0.002
Error	26	243.55	243.55	9.37		
Total	35	2585.43				

S = 3.06061 R-Sq = 90.58% R-Sq (adj) = 87.32%

Los resultados del análisis de varianza muestran que el tipo de matriz, el tratamiento superficial de las fibras de carbono y el contenido de humedad son estadísticamente significativos. También puede verse que la interacción entre el tratamiento superficial de las fibras y el contenido de humedad en la resina epoxídica son estadísticamente significativos.

En la figura 3.4 se muestra el cambio en la RCI con las variables estudiadas y en la figura 3.5 la interacción fibra-humedad.

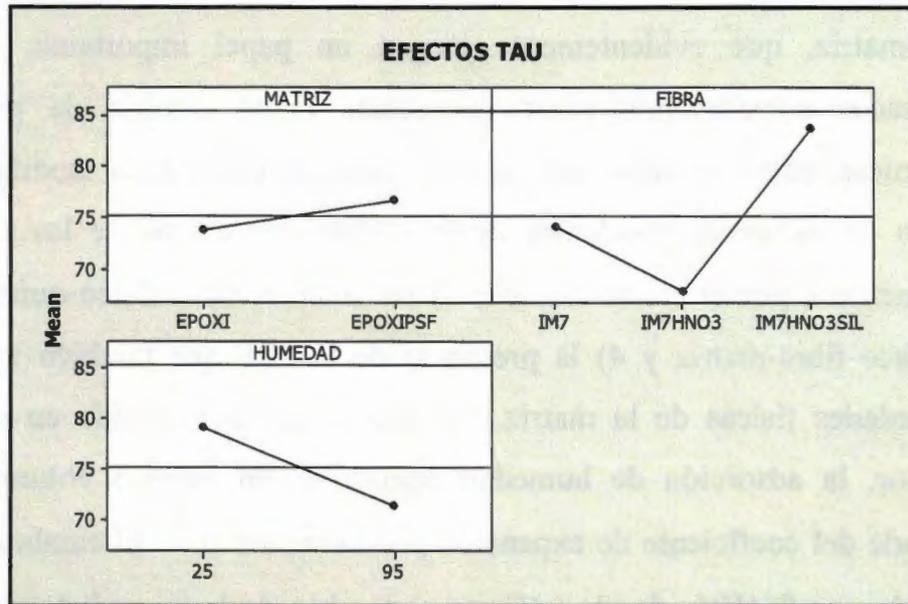


Figura 3.4 Efectos principales sobre la RCI

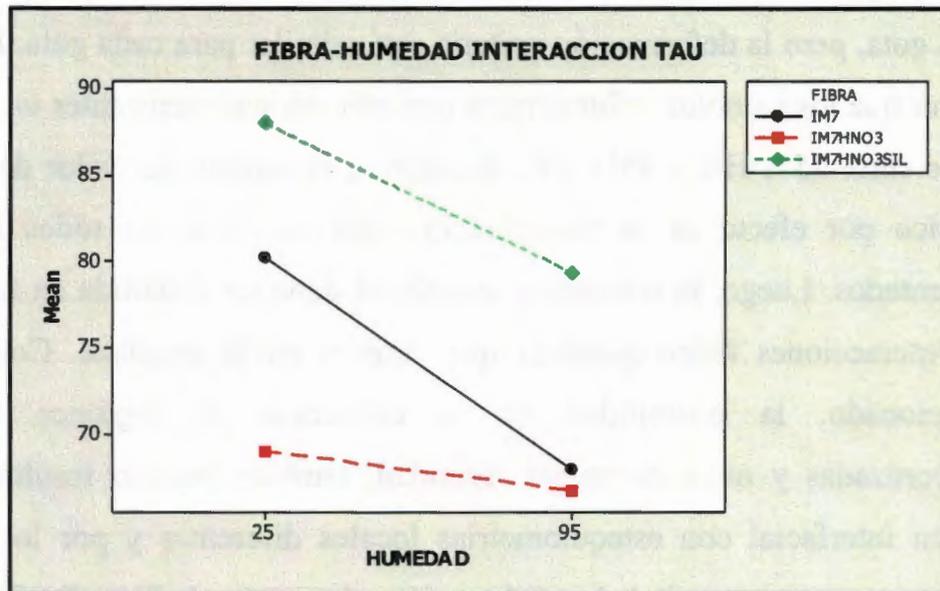


Figura 3.5 Interacción Fibra-Humedad

Es evidente que la exposición a una humedad relativa resulta en una ligera degradación de la resistencia interfacial en todos los casos. Sin embargo, el efecto de la humedad relativa en las propiedades interfaciales fibra-matriz, que evidentemente juegan un papel importante, deben ser analizadas considerando cuatro aspectos: 1) el cambio de propiedades mecánicas, como se mencionó en el numeral anterior; 2) la modificación del estado de esfuerzos residuales de la matriz por efecto de las variaciones volumétricas por el efecto hídrico; 3) las interacciones físico-químicas en la interface fibra-matriz y 4) la presencia de la PSF que también afecta a las propiedades físicas de la matriz.³⁶ Como se ha mencionado en el numeral anterior, la adsorción de humedad resulta en un cambio volumétrico que depende del coeficiente de expansión por humedad β .³⁷ El cambio diametral es dado por $\beta(\Delta H)L$, donde (ΔH) es el cambio de la humedad relativa en el material y L es la longitud embebida de la fibra. Este último es dependiente de cada gota, pero la deformación unitaria sería similar para cada gota. Luego, se espera que los cambios volumétricos que afecten sean constantes en todos los casos entre 25% HR y 95% HR. Asimismo, el cambio del valor del módulo elástico por efecto de la plastificación será constante en todos los casos presentados. Luego, la resistencia interfacial debe ser discutida en función de las interacciones físico-químicas que ocurren en la interface. Como se ha mencionado, la posibilidad de la existencia de regiones altamente entrecruzadas y otras de menor densidad, también pueden resultar en una región interfacial con estequiometrias locales diferentes y por lo tanto, en microestructura y propiedades en la región adyacente a la fibra. Por lo tanto, la

adsorción de humedad en la interface puede ser altamente detrimental a la resistencia interfacial fibra matriz.³⁵

De acuerdo a la figura 3.3 y a la tabla 3.2, se puede observar que para los sistemas FCA-RST y FCA-RCT, los materiales expuestos a una H.R. aproximada de 95 %, se obtuvieron valores de 64 MPa y 69 MPa, este incremento en el esfuerzo cortante interfacial para estos sistemas se puede deber a que en el primer sistema, el ácido activa a la fibra con grupos OH y C=O que reaccionan con los epoxi de la resina, mientras que en el segundo sistema pueden presentarse además de lo anterior, interacciones mecánicas entre la resina y la fibra. Moreno-Chulim³⁸, realizó estudios de XPS en donde observó los grupos OH y C=O en la fibra tratada con HNO₃.

También se puede apreciar que para los sistemas FST-RST Y FST-RCT expuestos al 95 % de H.R, los valores de esfuerzo cortante interfacial fueron de 63 MPa y 72 MPa, en donde nuevamente se observa una diferencia de valores favorable para la combinación de materiales que tiene el agregado de PSF; en este caso el esfuerzo cortante interfacial para el primer sistema se puede deber a posibles interacciones químicas entre la resina y la fibra la cual tiene un sizing que se estima es del tipo silano, Moreno-Chulim³⁸, realizó análisis de XPS y encontró bandas en las que absorben los grupos Si y que se encuentran presentes probablemente en estas fibras. Por otro lado, el incremento para el sistema que tiene la resina modificada con PSF, puede deberse a las interacciones mecánicas que se crean entre la fibra y la resina, ya que se han realizado estudios de pruebas de pull-out,³⁸ en el que se concluye

que la mayor parte de la resistencia interfacial se debe en mayor medida al “amarre” mecánico que a los enlaces químicos.

En la misma gráfica y para una combinación de materiales FCT-RST y FCT-RCT, se obtuvieron valores de 80 MPa y 78 MPa, para este par de combinaciones se observa que el esfuerzo cortante interfacial es menor para el sistema con la resina modificada con PSF, sin embargo, la diferencia entre estos valores no fue significativa. También es notorio, que a comparación del sistema en donde los constituyentes no fueron modificados, es decir, se aplicaron directamente del proveedor, la diferencia en esfuerzos cortantes interfaciales es de aproximadamente un 24 %, de donde se puede inferir que el efecto de la humedad no es tan impactante en el sistema FCT-RST, ya que al aplicar el silano como agente de acoplamiento probablemente se crea una interface más fuerte; de igual forma si se comparan los valores del sistema FST-RST con el FCT-RCT, se observa que posiblemente se ha creado una interface fuerte y por ello con ayuda del agente de acoplamiento y la PSF, es posible que se contrarreste el efecto que la humedad generaría si no se tuvieran estos constituyentes. Moreno-Chulim³⁸, realizó pruebas de pull-out y presenta para un sistema similar al FCT-RCT valores de resistencia interfacial más fuertes en comparación con otros sistemas.

Por otro lado, analizando los valores para los sistemas de materiales expuestos a un porcentaje de H.R del 25%, se aprecia que los valores obtenidos para los sistemas FCA-RST y FCA-RCT fueron de 66 MPa y 72 MPa, al igual que en los sistemas expuestos a 95 % de H.R, nuevamente se observa un incremento en el esfuerzo cortante interfacial para la combinación

de materiales con la resina modificada con PSF. En la siguiente pareja de combinación de componentes, siendo estos FST-RST y FST-RCT, los valores obtenidos para el mismo porcentaje de H.R. fueron de 82 MPa y 78 MPa, en este caso no es mayor el valor del esfuerzo cortante interfacial en el sistema donde se presenta la PSF, sin embargo, al hacer la comparación de valores, la diferencia no fue significativa para estos materiales. Ahora, para el caso de la combinación de materiales FCT-RST y FCT-RCT expuestos a este mismo porcentaje de humedad relativa, se obtuvieron valores de esfuerzo cortante interfacial de materiales 85 MPa y 90 MPa, en donde nuevamente se aprecia el valor más alto para el caso donde se hace presente la PSF. Las razones para las diferencias de valores entre un sistema y otro son similares a las del caso de los materiales expuestos al 95 %.

En la misma gráfica, también es posible observar que para todos los casos, se presenta que en la misma combinación de materiales, los valores de esfuerzo cortante interfacial para los sistemas expuestos a humedad relativa de 25 %, siempre fueron mayores que para los materiales expuestos al 95 % de H.R., marcando una diferencia radical en la combinación de materiales FCT-RCT expuesta al 25 % de H.R, en comparación con la del 95 % de H.R, en donde la combinación de materiales fue, la que se utilizó directamente del proveedor, es decir, el sistema FST-RST, y comparando los valores, para este último el esfuerzo cortante interfacial fue exactamente de 63 MPa, mientras que para el primero fue de 90 MPa, existiendo una diferencia de más del 57%, demostrando con esto que, la formulación de materiales con silano conocido para la fibra, la cual primero fue lavada con ácido nítrico, en donde este ácido no solo remueve el sizing, sino también ataca ligeramente a las capas

superficiales de la fibra, produciendo en consecuencia un mejor “anclaje” que es reforzado posteriormente con la aplicación del silano, aunado al agregado de PSF en la resina. Moreno-Chulim³⁸, obtuvo micrografías SEM en las que se muestran rugosidades en la fibra, que se deben al tratamiento oxidativo con el HNO₃, y que aunado al tratamiento con el silano conocido, aumenta la adherencia interfacial, y que diversos estudios, entre ellos Pérez-Pacheco³⁶ y Moreno-Chulim³⁸, concuerdan en que la mayor parte de la resistencia interfacial está involucrada la adherencia mecánica en un 90 %, mientras que los enlaces químicos forman entre un 4 % y 5 %, y otro tipo de enlaces la diferencia.

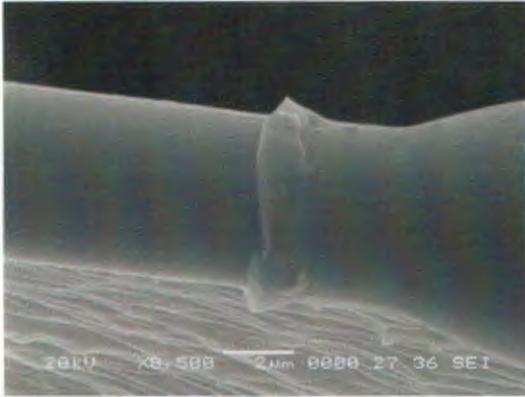
3.5 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

Se realizaron pruebas en un Microscopio Electrónico de Barrido, a fin de verificar la adecuada falla interfacial del material y descartar un desgarre de la matriz polimérica.

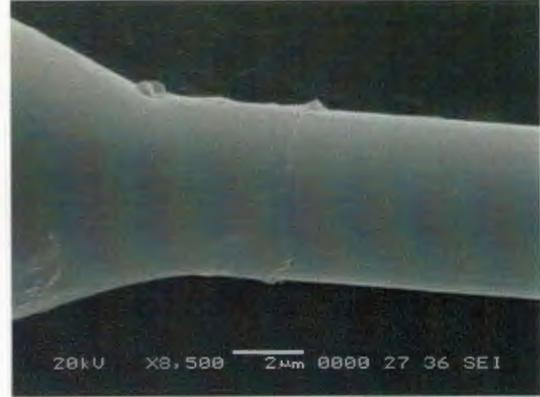
La figura siguiente muestra las imágenes de dos materiales los cuales fueron expuestos a diferentes ambientes húmedos.

En las imágenes de la Figura 3.6, se puede observar como la fibra está completamente limpia de residuos de resina, lo que demuestra que no hubo desgarre de la misma, y que la falla presentada ocurrió en la interfase y no en la de la fibra o la resina.

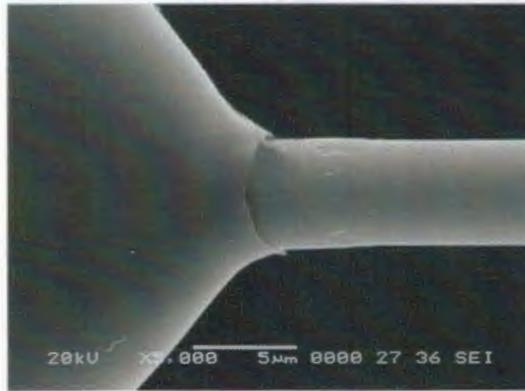
I). 25 % H.R



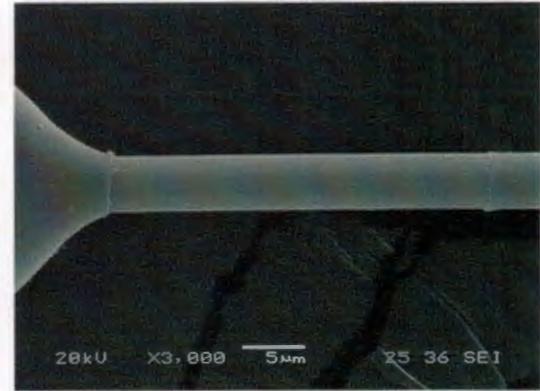
a). FCA-RCT



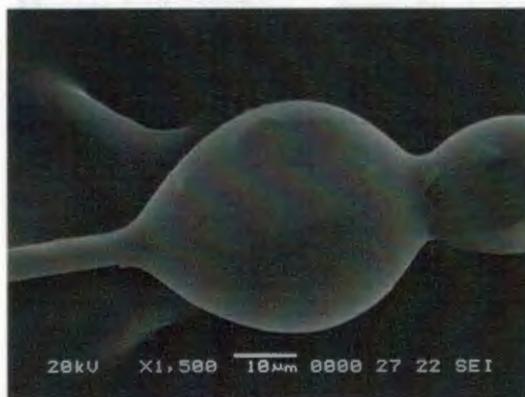
b). FCA-RST



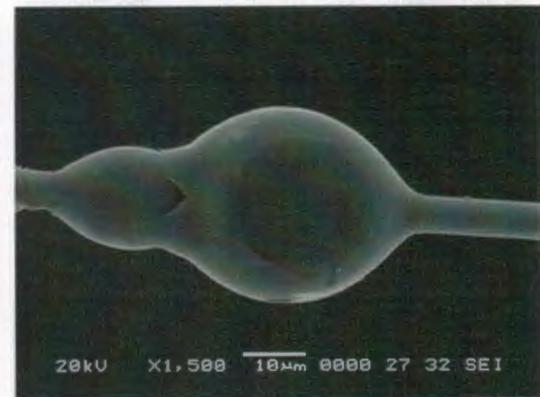
c). FCT-RST



d). FCT - RCT

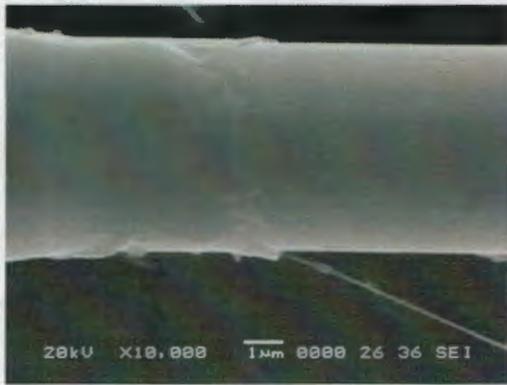


e). FST-RCT

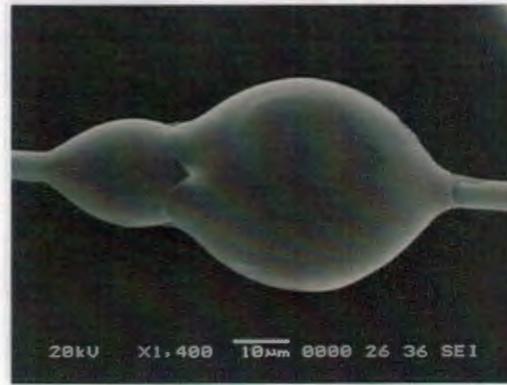


f). FST-RST

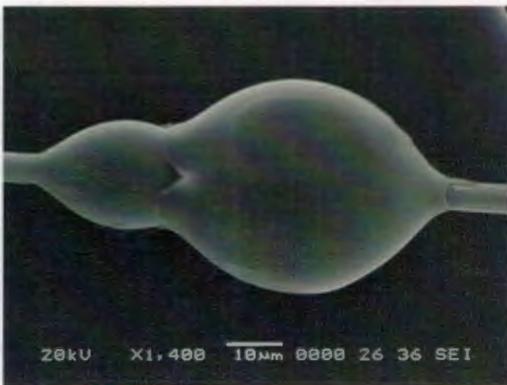
II). H.R 95 %



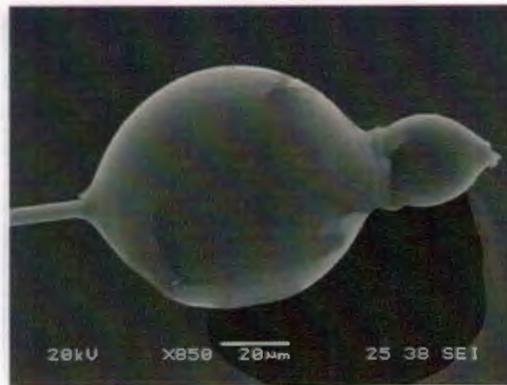
a). FCA – RCT



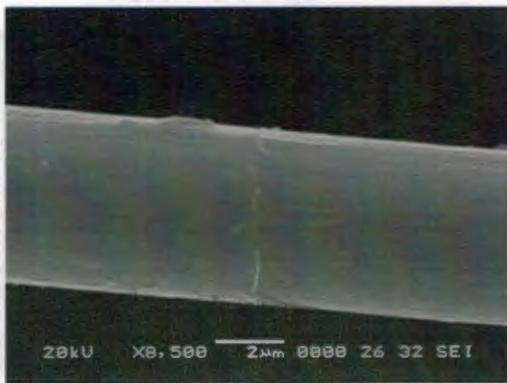
b). FCA – RST



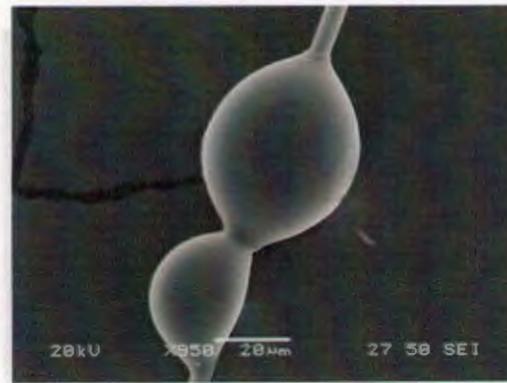
c) FCT-RCT



d) FCT-RST



e). FST – RSCT



f). FST – RST

Figura 3.6. Imágenes de MEB de ensayos realizados para determinar la RCI.

I. a) – f) 25 %; II. a – f) 95 %.

CONCLUSIONES

Las principales conclusiones de este trabajo se listan a continuación:

- 1) La modificación de la resina epoxídica EPON 828, curada con mPDA, con el 8.5 % de Polisulfona UDEL P700 no altera de manera significativa la capacidad de absorción de agua de la resina epoxídica.
- 2) La incorporación de la Polisulfona a la resina epoxídica incrementa su estabilidad térmica.
- 3) La presencia de la polisulfona en la resina epoxídica no altera de manera negativa la compatibilidad fibra de carbón-resina epoxídica.
- 4) En cuanto a la resistencia cortante interfacial fibra-matriz se refiere se encontró:
 - 4.1 Las tres variables estudiadas: tipo de matriz, tratamiento superficial de las fibras y el contenido de humedad, son estadísticamente significativas.
 - 4.2 La interacción tratamiento superficial de las fibras y el contenido de humedad es estadísticamente significativa.
 - 4.3 El tratamiento con el silano incrementa en mayor medida la RCI.
 - 4.4 La incorporación de la polisulfona incrementa levemente la RCI.
 - 4.5 El contenido de humedad disminuye de manera apreciable la RCI.
 - 4.6 La incorporación de la polisulfona mejora levemente la resistencia al deterioro por la humedad de la RCI.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. J.I. Cauich-Cupul, "Estudio de la Degradación de la Interfase de un Material Compuesto Fibra de Carbón – Resina por Efectos Higrotérmicos" Tesis de Maestro en Ciencias, Centro de Investigación Científica de Yucatán, México, 2004
2. M.A. Escalante-Solís, "Estudio de la Tenacidad al Impacto de una Resina Epóxica Modificada con un Termoplástico", Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán, México 2010.
3. D. Gay, S.V. Hoa, S.W. Tsai, "Composite Materials, design and applications", CRC PRESS, (2003), 1
4. S.K. Mazumdar, Ph.D., "Composites Manufacturing, Materials, Product and Process Engineering", CRC PRESS (2002), 4, 6-9, 29
5. L. Tong, A.P. Mouritz, M.K. Bannister, "3D Fiber Reinforced Polymer Composites", ELSEVIER SCIENCE Ltd, (2002), 1
6. P.K. Mallick, "Fiber-Reinforced Composites, Materials, Manufacturing, and Design" CRC Press, (2007), 1, 46-47, 89, 93-94
7. R.M. Jones, "Mechanics of Composite Materials", Taylor & Francis, (1999), 2
8. L. Garrido, L. Ibarra, C. Marco; "Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos (Volumen II)", Ed.; Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), Madrid, Abril 2004, 134.
9. J.I. Kroschwitz, H.F. Mark, M. Haddon, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", John Wiley & Sons, Inc, (2005), Vol. 9, 91-94, Vol. 4, pag. 1-26, Vol. 9, Pag. 708
10. D. Hull, "Materiales Compuestos" Reverté, S.A., 1987, 9-13, 32-33.

11. J.B. Donnet, S. Rebouillat, T.K. Wang, J.C.M. Peng, "Carbon Fibers", Third Edition, Revised and Expanded, Marcel Dekker, Inc., New York, 2006, 213.
12. K.L. Mittal, en "Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion", N. Dilsiz, G. Akovali, VSP BV, 2000, Vol. 2, 215-224.
13. C.A. Harper, E.M. Petrie, "Plastics Materials and Processes" A concise Encyclopedia, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2003, 116-117.
14. R.N. Rother, "Particulate-Filled Polymer Composites", Rapra Technology Limited, 2003, 27
15. G.T. Hermanson, "Bioconjugate Techniques", Elsevier, 2008, 562 - 565
16. F.C. Campbell, "Manufacturing Processes for Advanced Composites", Elsevier Ltd., 2004, 67-69
17. C.A. Harper, "Modern Plastics Handbook", McGraw-Hill, United States of America, 2000, 3.
18. V. Rao; P. Herrera-Franco; A.D. Ozello; L.T. Drzal, "A Direct Comparison of the Fragmentation Test and the Microbond Pull-out Test for Determining the Interfacial Shear Strength"; J. Adhesion. 34, 65-77, 1991.
19. P.J. Herrera-Franco; V. Rao; L.T. Drzal, "Bond Strength Measurement in Composites-Analysis of Experimental Techniques", Composites Engineering, 2, 31-45, 1992.
20. P.J. Herrera-Franco; L.T. Drzal, "Comparison of Methods for the Measurement of Fiber/Matrix Adhesion in Composites", Composites, 23, 2-27, 1992.
21. J.K. Kim-Y.W. Mai, "Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites", Elsevier, 5-6, 1998.

- 22.P. Nogueira, C. Ramírez, A. Torres, M.J. Abad, J. Cano, J. Lopez, I. Lopez-Bueno, L. Barral, "Effect of Water Sorption on the Structure and Mechanical Properties of an Epoxy Resin System", *Journal of Applied Polymer Science*, 80, 71-80, 2001
- 23.J.C. Barcia, D. Mosca, P. Raimonda, "Propiedades de Flexión de una Resina Epoxi Reforzada con Hierro", *Información Tecnológica, Centro de Información Tecnológica*, 6, 6, 77-83, 1995.
- 24.M.R. Vanlandingham, R.F. Eduljee, J.W. Gillespie, Jr. "Moisture Diffusion in Epoxy Systems", *Journal of Applied Polymer Science*, 71, 787 – 798, 1999.
- 25.A. Guerrero, J. Puerta, J. Lira, "Estudio Experimental de la Adhesión Interfacial del Sistema Sn/PB – Al₂O₃ Asistido con Laser", *Revista Mexicana de Física*, 52, 48–50, 2004.
- 26.G.N. Arenas, L.A. Cañas-M., "Procedimiento Para Medir Ángulos De Contacto En Sólidos Particulados Finos", *Scientia et Technica*, 36, 833-838, 2007.
- 27.D.W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", Third Edition, Elsevier, (2003), 388-391
- 28.T. Murayama, "Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material", Elsevier, (1978), 1-6
- 29.K.P. Menard, "Dynamic Mechanical Analysis, A Practical Introduction", CRC Press, (1999), 2-5, 61-66.
- 30.M.R. Vanlandingham, R.F. Eduljee, J.W. Gisllespie, Jr., Moisture Diffusion In Epoxy Systems, *Journal Apply and Polymer Science*, Vol. 71, 787-798, 1999.

- 31.M.J. Adamson, "Thermal Expansion and Swelling of Cured Epoxy Resin in Graphite/Epoxy Composite Materials", *Journal of Materials Science*, 15, 1736-1745, 1980
- 32.R. Delasi, J.B. Whiteside, "Effect of Moisture on Epoxy Resins and Composites, *Advanced Composites Materials-Environmental Effects*, J.R. Vinson, 1978
- 33.V.B. Gupta, L.T. Drzal, "The Physical Basis of Moisture Transport in a Cured Epoxy Resin System", *Journal of Applied Polymer Science*, 30, 4467-4493, 1985.
- 34.S.J. Barton, G. Pritchard, "The Moisture Absorption Characteristics of Crosslinked Vinyl Terminated Polyesters Compared With Epoxies", *Polymer for Advanced Technologies*, Vol. 5, 245-252, 1994
- 35.M.R. Vanlandingham, R.F. Eduljee, J.W. Gillespie Jr., *Relationships Between Stoichiometry, Microstructure, and Properties for Amine-Cured Epoxies*", Vol 71, 699-712, 1999
- 36.E. Pérez-Pacheco, M.V. Moreno-Chulim, A. Valadez-Gonzalez, C.R. Ríos-Soberanis, P.J. Herrera-Franco, "Effect of the Interphase Microstructure on the Behavior of Carbon Fiber/Epoxy Resin Model Composite in a Thermal Environment", *Journal of Materials Science*, 46, 11, 2011, 4026-4033.
- 37.S. Luo, J. Leisen, C.P. Wong, "Study on Mobility of Water and Polymer Chain in Epoxy and its Influence on Adhesion", *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 1-8, 2002.
- 38.M.V. Moreno-Chulim, "Caracterización Físicoquímica de la Interface Fibra de Carbon-Resina Epóxica", *Tesis de Maestro en Ciencias, Centro de Investigación Científica de Yucatán, México*, 2006, 30-36

39. Pethrick R.A., Hollins E.A., McEwan I., Dielectric, Mechanical and Structural, and Water Absorption Properties of Thermoplastic-Modified Epoxy Resin: poly (ether sulfone)-Amine cured Epoxy Resin., *Macromolecules*, 29, 5208-5214, 1996.
40. D. Colombini, J.J. Martinez-Vega, G. Merle, Dynamic Mechanical Investigations of the Effects of Water Sorption and Physical Ageing on an Epoxy Resin System, *Polymer* 43, 4479-4485, 2002).

