



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Energía Renovable

Efecto del Tratamiento y Procesamiento de un
Compuesto de Negro de Humo/Polipropileno en su
Electro-Conductividad

Tesis que presenta:

I. en E. Francisco Javier Espinosa Moreno

En opción al título de
Maestro en Ciencias en Energía Renovable

Mérida, Yucatán. Marzo de 2014

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 de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán 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.

Mérida, Yucatán, Marzo de 2014



Francisco Javier Espinosa Moreno

Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C.

La presente tesis titulada **“Efecto del tratamiento y procesamiento de un compuesto de negro de humo/polipropileno en su electro-conductividad”** se realizó en los laboratorios de la Unidad de Energía Renovable y Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., así como en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México y el Instituto Tecnológico de Cancún.

El director de la tesis, Dr. Juan Carlos Chavarría Hernández, el co-director, Dr. Javier Guillén Mallete.



Dr. Felipe Augusto Vázquez Flota
Coordinador de Docencia

AGRADECIMIENTOS

Al CONACyT, por otorgarme la beca no. 326830 para la realización de mis estudios de maestría.

A mis asesores, Dr. Juan Carlos Chavarría, Dr. Javier Guillén Mallette y Dr. Luis Carlos Ordóñez; por confiar en mí y el apoyo en el desarrollo de este proyecto.

A los integrantes del Comité Tutorial: Dr. Antonio Sánchez y Dr. Fernando Hernández

Al Laboratorio de Procesamiento de Polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales, correspondiente a la Universidad Nacional Autónoma de México, por las facilidades otorgadas para la realización del mezclado e inyectado de probetas.

A la Dra. Beatriz Escobar del instituto Tecnológico de Cancún por el apoyo en la obtención de los resultados DRX.

Al M. en C. Jorge Domínguez, por el apoyo en las pruebas de FTIR.

Al M. en C. Alejandro May Pat, por el apoyo en las pruebas mecánicas y de conductividad eléctrica.

Al M. en C. Enrique Escobedo Hernández y al I. Gustavo Martínez Tapia por el apoyo técnico en el laboratorio.

A L.A. Julia González Montilla por el apoyo administrativo y personal.

A la Unidad de Energía Renovable y de Materiales Poliméricos por las instalaciones, equipos y materiales prestados durante la duración del proyecto.

Agradecimiento al proyecto Ciencia Básica 181106.

A mis amigos y compañeros de la 4ta generación del Posgrado en Energía Renovable y de otras generaciones y Unidades, a todos y cada uno por su apoyo y críticas que me ayudaron a superarme como estudiante y persona.

A personas importantes en mi vida, Mitzi García y Alondra Flores.

A mi mamá Carmen Moreno, por criarme y enseñarme valores

A mis padres Silvia Moreno Pérez y José Espinosa Álvarez, por darme la vida y apoyarme

A mi hermano Ricardo Daniel Espinosa Moreno, por estar en todo momento

A mi tía María del Carmen Hernández Moreno, por cuidarme como su hijo

A mi hermanita Mitzi, por ser mi cómplice y consejera

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE TABLAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	ix
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xiii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I ANTECEDENTES	3
1.1 La celda de combustible	5
1.2 Platos bipolares.....	7
1.2.1 Platos bipolares metálicos	8
1.2.2 Platos bipolares elaborados con grafito	9
1.2.3 Platos bipolares elaborados con materiales compuestos	10
1.3 Materiales compuestos	12
1.3.1 Matriz	12
1.3.1.1 Polipropileno	12
1.3.2 Relleno conductor.....	14
1.3.2.1 Negro de humo	15
1.4 Técnicas de producción de platos bipolares	16
1.4.1 Moldeo por compresión	16
1.4.2 Moldeo por inyección	17
1.5 Estado de arte de los platos bipolares desarrollados	18
1.6 Teoría básica	20
1.6.1 Dispersión	20

1.6.2 Procesamiento	21
1.6.3 Conductividad eléctrica y propiedades mecánicas	23
1.6.4 Temperatura de molde	24
HIPÓTESIS	27
OBJETIVO GENERAL.....	27
OBJETIVOS PARTICULARES.....	27
CAPÍTULO II MATERIALES Y MÉTODOS	29
2.1 Materiales.....	31
2.2 Materiales compuestos negro de humo/polipropileno	31
2.2.1 Funcionalización del negro de humo.....	32
2.2.2 Mezclado.....	33
2.2.3 Reducción de tamaño de partícula	34
2.3 Probetas para pruebas mecánicas	35
2.4 Caracterización de propiedades.....	37
2.4.1 Espectroscopía infrarroja	37
2.4.2 Difracción de rayos X.....	38
2.4.3 Pruebas mecánicas.....	38
2.4.4 Pruebas de conductividad eléctrica	39
2.4.5 Microscopía electrónica de barrido.....	42
CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
3.1 Espectroscopía infrarroja.....	45
3.2 Difracción de rayos X	46
3.3.1 Flexión	50
3.3.2 Tensión.....	54
3.4 Pruebas de resistividad.....	59

3.5 Microscopía electrónica de barrido	65
CONCLUSIONES	67
PERSPECTIVAS	71
REFERENCIAS	73
APÉNDICE I. Polimorfismo del PP	81
APÉNDICE II. Línea base con WinPlotr	82
APÉNDICE III. Cálculo de cristalinidad	84
APÉNDICE IV. Cálculo de tamaño promedio de cristal.....	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Partes de la celda de combustible.....	5
Figura 1.2. Propileno y cadena de polipropileno	13
Figura 1.3. Relación de conductividad de compuestos poliméricos y relleno conductor....	15
Figura 1.4. Moldeo por compresión.....	17
Figura 1.5. Moldeo por Inyección.....	18
Figura 1.6. Desarrollo de caminos conductores a diferentes velocidades de enfriamiento	26
Figura 2.1. Funcionalización del negro de humo.	33
Figura 2.2. Negro de humo secado y molido.	33
Figura 2.3. Extrusor Haake Rheocord 90.	34
Figura 2.4. Mezclas extruidas.....	34
Figura 2.5. Molido y empaquetado de las muestras.....	35
Figura 2.6. Probetas obtenidas de la inyección.....	36
Figura 2.7. Esquema de probeta para pruebas de tensión Tipo I.	37
Figura 2.8. Probetas inyectadas	37
Figura 2.9. Muestra utilizada para las mediciones de resistencia eléctrica.	39
Figura 2.10. Esquema de las mediciones de resistencia eléctrica.....	40
Figura 2.11. Plato del dispositivo de medición de conductividad eléctrica.	40
Figura 2.12. Dispositivo para medición de conductividad eléctrica.....	41
Figura 2.13. Electrómetro de alta resistencia conectado al dispositivo con la muestra.....	41
Figura 3.1. Espectro infrarrojo del negro de humo normal y funcionalizado.....	45
Figura 3.2. Difractograma para PP 90 % cristalino y amorfo [131].	46
Figura 3.3. Difractograma de compuestos con PP-H.	49
Figura 3.4. Difractograma de los compuestos con PP-Co.....	49
Figura 3.5. Comparación de difractogramas del PP-H y PP-Co.....	50
Figura 3.6. Resistencia a la flexión de los materiales a la Temperatura 1 (7°C).	51
Figura 3.7. Resistencia a la flexión de los materiales a la Temperatura 2 (40°C).	51
Figura 3.8. Resistencia de las formulaciones PP-H.....	52
Figura 3.9. Resistencia de las formulaciones PP-Co.	54
Figura 3.10. Fuerza de tensión de las formulaciones a la Temperatura 1 (7°C).	55

Figura 3.11. Fuerza de tensión de las formulaciones a la Temperatura 2 (40°C).	55
Figura 3.12. Tensión de las formulaciones PP-H.....	56
Figura 3.13. Tensión de las formulaciones PP-Co.....	58
Figura 3.14 Resistividad de los compuestos a través del plano.....	60
Figura 3.15. Resistividades de los compuestos en el plano.....	61
Figura 3.16. Comparación de resistividades a través del plano.	62
Figura 3.17. Comparación de resistividades en el sentido del plano.....	63
Figura 3.18. Comparación de brillo de placas moldeadas.....	64
Figura 3.19. Micrografía del compuesto PP-H/NH-F T1 (7°C).....	65
Figura A.1. Difractograma de tres formas de cristal de PP.	81
Figura A.2. Modelo de la línea base de la fase amorfa en PP.....	82
Figura A.3. Difractograma y línea base en WinPlotr.....	83
Figura A.4. Integración de los picos de la fase cristalina.....	84

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Tipos de celda de combustible.	6
Tabla 1.2. Propiedades requeridas para un plato bipolar.	8
Tabla 1.3. Propiedades generales de los compuestos carbón/carbón.	11
Tabla 1.4. Características de rellenos carbonáceos.	11
Tabla 1.5. Valores típicos para las propiedades de polipropileno.	13
Tabla 1.6. Propiedades del negro de humo desarrollado por diferentes procesos.	16
Tabla 2.1. Propiedades de los tipos de propileno utilizados en este estudio.	31
Tabla 2.2. Lista de materiales compuestos preparados.	32
Tabla 2.3. Dimensiones de las probetas.	36
Tabla 2.4. Datos de las muestras para las mediciones de resistividad eléctrica.	42
Tabla 3.1. Grado de cristalinidad de los compuestos.	48
Tabla 3.2. Resumen de propiedades mecánicas reportadas para compuestos PP/NH.	59

LISTA DE ABREVIATURAS

EME	Ensamble membrana-electrodo
PEMFC	Proton exchange membrane fuel cell (celda de combustible con membrana de intercambio protónico)
DMFC	Direct metanol fuel cell (celda de combustible de metanol directo)
AFC	Alkaline fuel cell (celda de combustible alcalina)
PAFC	Phosphoric acid fuel cell (celda de combustible de ácido fosfórico)
MCFC	Molten carbonates fuel cell (celdas de combustible de carbonatos fundidos)
SOFC	Solid oxide fuel cell (celda de combustible de óxido sólido)
SS	Stainless steel (acero inoxidable)
PAI	poliamida-imida
CNT	carbon nanotubes
PTFE	politetrafluoroetileno
PANI	polianilina
PP	polipropileno
PE	polietileno

RESUMEN

Se han desarrollado platos bipolares de diversos materiales, incluyendo metales y grafito, sin embargo son costosos debido a los métodos y tiempos de fabricación. A pesar de que los materiales compuestos carbón-polímero poseen propiedades eléctricas aceptables y facilidad de procesamiento para hacer más viables dichos dispositivos, aún distan de tener las mejores características (conductividad eléctrica >100 S/cm, resistencia a la flexión >25 MPa, fuerza de tensión >41 MPa) y ser la mejor opción. Por lo tanto, es necesario investigar diferentes variables que podrían ser importantes para mejorar las propiedades de dichos compuestos con el propósito de aplicarlos en platos bipolares.

En este trabajo se estudió el efecto que tiene (i) la temperatura de molde, (ii) la dispersión del relleno conductor en la matriz polimérica y (iii) la cristalinidad del material, sobre la conductividad eléctrica de un compuesto de negro de humo/polipropileno. Se emplearon dos temperaturas del molde de inyección, 7°C y 40°C ; la carga de negro de humo se funcionalizó usando una solución de ácido nítrico 2.5 M. La cristalinidad de la matriz se varió usando dos tipos de polipropileno: homopolímero y copolímero. Se evaluaron también las propiedades mecánicas por medio de pruebas de tensión y flexión de acuerdo a las normas ASTM D638 y D790, respectivamente. Las pruebas de conductividad se realizaron mediante un electrómetro Keithley, utilizando recubrimiento de pintura de plata sobre las probetas para disminuir la resistencia de contacto.

Los resultados mostraron que en lo que respecta a las propiedades mecánicas, no habría implicaciones negativas de utilizar la Temperatura 1 (7°C) en los moldes del proceso de inyección, pues la resistencia a flexión y la fuerza de tensión mostrada por los compuestos son cercanos a los valores establecidos por el DOE, para su aplicación en platos bipolares. Sin embargo, la temperatura de molde tuvo un efecto negativo en la resistividad eléctrica del material. A pesar de que los compuestos son conductores eléctricos en la dirección paralela de las probetas (en el sentido del plano), en un plato bipolar es primordial que tenga baja resistividad eléctrica en el eje perpendicular, es decir, a través del plano. Por consiguiente, el efecto de la cristalinidad en la conductividad eléctrica no fue notorio.

ABSTRACT

Bipolar plates of different materials have been developed, including metals and graphite, however, they are expensive due to the manufacturing methods and time of production. Although, the carbon-polymer composites have acceptable electrical properties and processing ease to make fuel cells more viable, they are still far from having the best features (electrical conductivity >100 S/cm, flexural strength >25 MPa, tensile strength >41 MPa) and being the best option. Therefore, it is necessary to research different variables that could be important to improve the properties of such devices, in order to apply them as bipolar plates.

In this study the effect of (i) the mold temperature, (ii) the conductive filler dispersion in the polymer matrix, and (iii) the crystallinity of the material, on the electrical conductivity of a compound of carbon black / polypropylene was studied. Two injection mold temperatures 7 °C and 40 °C were used. The carbon black filler was functionalized using a solution of nitric acid 2.5 M. The crystallinity of the matrix was varied using two types of polypropylene homopolymer and copolymer. Tensile strength and flexural strength properties were evaluated according to ASTM D638 and D790, respectively. Electrical conductivity tests were performed using a Keithley electrometer, adding a silver paint coating on the specimens to reduce the contact resistance.

The results showed that the use of Temperature 1 (7 °C) in the injection mold have not negative effect on the mechanical properties, where the flexural strength and tensile strength results of the composites are close to the values established by the Department of Energy.

However, the mold temperature had a negative effect on the electrical resistivity of the material. Although the composites are electrically conductive in the direction parallel to the specimen (in-plane direction), in a bipolar plate is essential a through-plane low electric resistivity. Therefore, the effect of crystallinity on the electrical conductivity was not noticeable.

INTRODUCCIÓN

La generación de electricidad a partir del uso del hidrógeno en celdas de combustible eficientes se contempla como una alternativa al uso de los combustibles fósiles y una forma para disminuir las emisiones de dióxido de carbono [1]. Además, dicha tecnología jugará un papel importante en la reducción de la cantidad de carbón en el sistema energético mundial [2]. El principal obstáculo para una introducción más amplia de las celdas de combustible al mercado, es su elevado precio en comparación con las tecnologías basadas en los combustibles fósiles. Debido a que los platos bipolares son el componente más costoso de la celda de combustible, surge la necesidad de emplear materiales más económicos y de fácil manejo que permitan reducir tiempos de producción sin afectar las propiedades que un plato bipolar debe poseer.

La conductividad eléctrica es una de las características más importantes que deben poseer los platos bipolares por lo que se han realizado diversas investigaciones con la finalidad de mejorar dicha propiedad. Para el caso de los platos bipolares metálicos, se han empleado diferentes materiales y recubrimientos. En el caso de los platos fabricados con materiales compuestos de relleno carbonáceo/polímero, se ha investigado el efecto de las condiciones de procesamiento (tiempo, método) [3-6] y del contenido (materiales, cantidad, tratamiento) [5-7]. Sin embargo, aún existen variables sin evaluar que pueden ser utilizadas para mejorar las propiedades de los platos bipolares.

De acuerdo con lo anterior, en el presente trabajo se estudió como variable principal, el efecto de la temperatura del molde en la inyección de una mezcla de negro de humo-polipropileno en la conductividad eléctrica del compuesto resultante, para determinar su potencial aplicabilidad en el mejoramiento de los platos bipolares. De la misma forma, también se analizó el efecto de la cristalinidad del compuesto y la dispersión del relleno.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 La celda de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de convertir la energía química contenida en un combustible, en energía eléctrica, liberando calor y agua (cuando el combustible es hidrógeno puro) [8-10]. Una celda galvánica de este tipo se compone básicamente de dos electrodos, un electrolito, capas de difusión de gases y platos terminales. Cuando se realiza una pila de celdas, se sustituyen los platos terminales de las celdas internas por platos bipolares. En la figura 1.1 se presenta el esquema de una monocelda. El ánodo es el electrodo en donde se oxida el combustible y el cátodo donde se lleva a cabo la reducción del oxígeno. Al conjunto de electrodos y electrolito se le conoce como ensamble membrana-electrodo (EME). Las celdas de combustible se clasifican de acuerdo a las características del electrolito utilizado (tabla 1.1) [8-11].

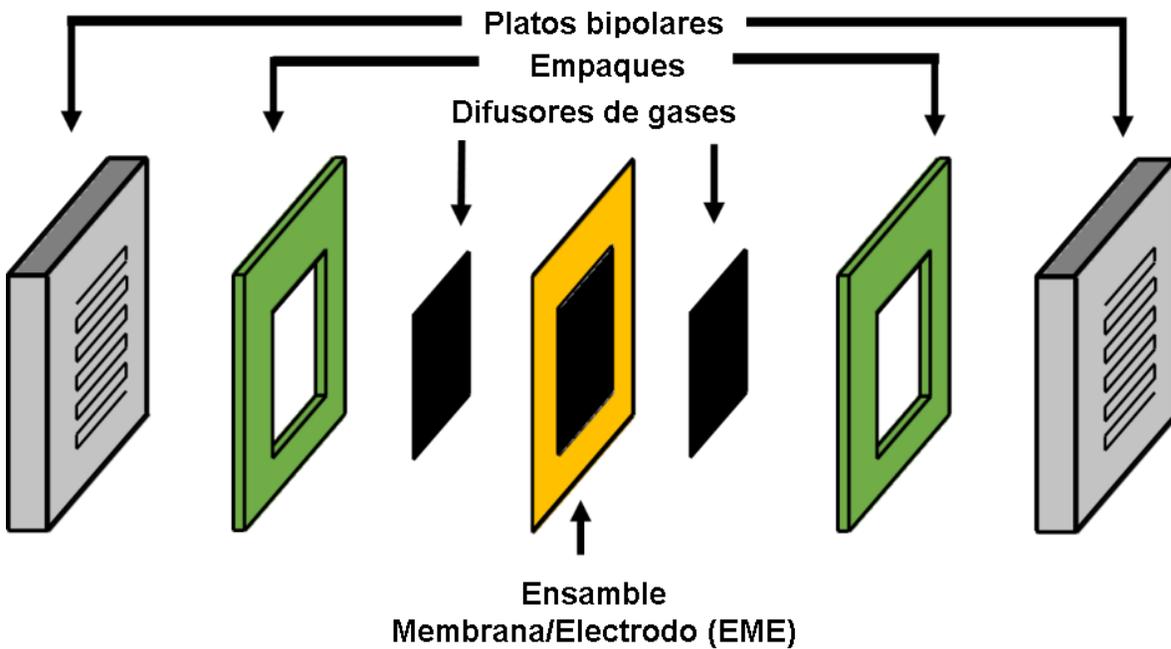


Figura 1.1. Partes de la celda de combustible.

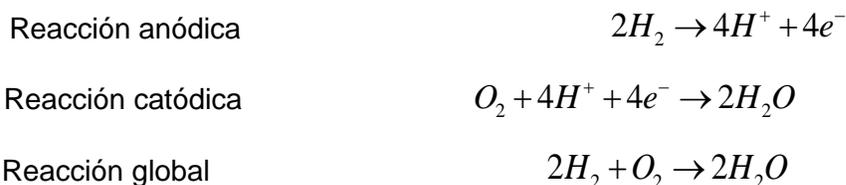
Tabla 1.1. Tipos de celda de combustible [8-11].

Celda de Combustible	Electrolito	Ion Móvil
Intercambio Protónico PEMFC	Polímero sólido (ácido poliperfluorosulfónico)	H ⁺
Metanol directo DMFC	Polímero sólido (ácido poliperfluorosulfónico)	H ⁺
Alcalina AFC	Solución de hidróxido (de potasio o sodio) embebido en una matriz	OH ⁻
Ácido fosfórico PAFC	Ácido fosfórico embebido en matriz	H ⁺
Carbonatos fundidos MCFC	Solución de litio y sodio o potasio	CO ₃ ⁻²
Óxidos sólidos SOFC	Óxido sólido de zirconio	O ⁻²

Tomando como referencia una celda de combustible de membrana de intercambio protónico, se puede explicar el funcionamiento general de las celdas de combustible de la siguiente manera:

- El hidrógeno ingresa a la celda y es conducido, mediante los canales de flujo, al ánodo, donde ocurre su oxidación para generar protones y electrones.
- Los iones H⁺ producidos se transfieren al cátodo a través del electrolito mientras que los electrones lo hacen a través de un circuito externo en el cual realizan un trabajo eléctrico.
- En el cátodo, ocurre la reacción de reducción de oxígeno y se obtiene agua y calor.

El proceso se representa mediante las siguientes reacciones:



El potencial termodinámico estándar de esta reacción es $E^\circ = 1.23 \text{ V}$ a 25°C , sin embargo en la práctica se alcanzan potenciales a circuito abierto menores, debido a pérdidas por activación, pérdidas óhmicas, la permeación del combustible a través de la membrana y pérdidas por transferencia de masa (procesos difusionales del combustible hacia los sitios activos en la superficie del electrodo) [9-11]. La potencia global de la celda se puede incrementar colocando celdas en serie, formando una pila de celdas de combustible o incrementando el área de los electrodos. A pesar de la alta eficiencia termodinámica que presentan las celdas de combustible, tienen un precio elevado como consecuencia de los materiales empleados como son catalizadores basados en platino y por el grafito utilizado para la manufactura de los platos bipolares o terminales que van desde los 10 hasta los 200 dólares por pieza. Por esta razón, las celdas de combustible no presentan un costo favorable para su aplicación comercial. Por ello es necesario investigar en nuevos materiales.

1.2 Platos bipolares

Entre los elementos más importantes de una celda de combustible, se encuentran los platos bipolares, cuyas funciones son [11, 12]:

- Proveer el flujo uniforme de los reactantes hacia los electrodos
- Colectar y transportar electrones entre los electrodos
- Crear conexiones eléctricas entre celdas unitarias que conforman la pila de combustible.
- Expulsar el calor y el agua producida en el interior de la celda
- Evitar fugas de reactantes
- Dar resistencia mecánica

El conjunto de platos bipolares representa la mayor parte del peso de la celda de combustible, llegando a constituir entre 55-80 % del peso total, y hasta el 37-60 % del costo del de la pila de combustible [12-15]. Se han estudiado diferentes materiales para la fabricación de los platos bipolares con la finalidad de reducir los costos de producción e incrementar la eficiencia energética. Las principales características que debe tener un plato bipolar en una PEMFC son (tabla 1.2) [16-20]:

Tabla 1.2. Propiedades requeridas para un plato bipolar.

Característica	Requerimiento
Conductividad eléctrica	> 100 S/cm
Conductividad térmica	>10 W/m-K
Permeabilidad de gases	<2x10 ⁻⁶ cm ³ /s-cm ² a 80°C
Corrosión	<1 μA/cm ²
Resistencia a la flexión	>25 MPa
Fuerza de tensión	>41 MPa
Estabilidad térmica	-40 a 120°C PEMFC
Estabilidad química	a pH 4
Peso	<0.4 kg/kW

1.2.1 Platos bipolares metálicos

Los metales podrían ser considerados como la mejor opción para fabricar un plato bipolar, debido a su buena conductividad tanto térmica como eléctrica; además tienen baja permeabilidad, son mecánicamente resistentes y por ende, tienen la facilidad de ser diseñados según las necesidades. Sin embargo, por las condiciones de operación de una celda tipo PEM, de temperaturas cercanas a 80°C y valores de pH inferiores a 4 [12, 16, 18, 21], los platos bipolares metálicos sufren corrosión, con lo cual, el metal se disuelve y

deposita en el electrolito, se reduce la conductividad iónica y en general, la eficiencia de la celda de combustible [12].

Los platos bipolares metálicos pueden emplearse sin ningún tratamiento o bien, ser recubiertos con algún material de protección. Dentro de los primeros se encuentra el acero inoxidable (SS, por sus siglas en inglés), que ha sido empleado por su estabilidad química, bajo costo, alta resistencia mecánica y baja permeabilidad de los gases reactantes (H_2 y O_2). El acero inoxidable es una aleación generalmente constituida de Fe, Ni y Cr en 68-70 %, 12-14 % y 18 % respectivamente [22-24], posee una buena resistencia a la corrosión debida a la formación de una capa pasiva de óxido de cromo en la superficie del metal, impidiendo que la corrosión siga dañando al metal pero, a su vez, provoca el incremento de la resistencia eléctrica en la interfaz entre el plato bipolar y la capa de difusión de gases. Además, puede contaminarse el catalizador y el electrolito, debido a liberación de iones metálicos como Ni^{+2} y Cr^{+3} o algún material sólido [10, 21, 24]. Por otro lado, los platos bipolares recubiertos poseen una capa protectora adherida intencionalmente para evitar el contacto directo del material metálico con el medio y, de esta manera, prevenir la corrosión. Algunos de los metales empleados en esta forma son: titanio, níquel, acero inoxidable y aluminio [12]. Los recubrimientos deben contar con un coeficiente de expansión térmica similar al material metálico para evitar la formación de poros y cuarteaduras que resultan de una expansión heterogénea. Además, el recubrimiento usado debe ser un material eléctricamente conductor. Algunos ejemplos son: [(Ti,Cr)N] sobre SS 316L [25]; Ag [26] y carbón [27] sobre SS 304; acero inoxidable recubierto de mezclas de polímeros conductores como poliamida-imida (PAI)/negro de humo (NH) [28], nanotubos de carbono (CNT)/politetrafluoroetileno (PTFE) [29], grafito/polipirrol (PPy) [30]; carbón amorfo [31] y Au [32] sobre Ti; Ti con modificaciones superficiales a base de IrO_2 y Pt [33]; polianilina (PANI)/polipropileno (PP) sobre aluminio [34].

1.2.2 Platos bipolares elaborados con grafito

El grafito (G) ha sido utilizado principalmente para fabricar platos bipolares debido a su alta resistencia corrosiva, excelente estabilidad química y una buena conductividad eléctrica bajo las condiciones de operación de la celda de combustible [35, 36]. No

obstante, presenta una baja flexibilidad [10, 12, 37]. Posee una porosidad importante que puede ocasionar fugas de los reactantes. Esto influye directamente en el diseño y producción de los platos bipolares, obligando a incrementar el espesor o a que sean necesarios distintos tratamientos para reducir la permeabilidad [20, 38, 39].

1.2.3 Platos bipolares elaborados con materiales compuestos

Un material compuesto es el resultado de la mezcla de materiales y se basa en una matriz y un relleno. La matriz tiene las funciones básicas de proveer dureza y unir las partículas usadas como relleno. El relleno es un material con la capacidad de modificar propiedades físicas y químicas del material que lo contiene (eléctricas, ópticas, magnéticas, mecánicas, térmicas, reológicas, morfológicas, permeabilidad, color, densidad y reactividad química) buscando su mejora [40-43]. En la interfaz del compuesto se crea una interacción entre el relleno y la matriz, ya sea del tipo químico o por fuerzas de Van der Waals [44]; y se ve modificada estructuralmente por dicha interacción donde por ejemplo, en el caso de compuestos de polímero-nanotubos de carbón, ocurre una alineación y empaquetamiento de las cadenas, e incluso se incrementan las propiedades mecánicas en esas zonas [45].

Los materiales compuestos carbón/carbón son aquellos formados por fibra carbonácea como sustrato y soportada en una matriz de carbón o grafito. Son híbridos que pueden tener diversas formas y como tal, sus propiedades son adaptables a las necesidades [40]. En la tabla 1.3 se presentan algunas de las propiedades de los materiales compuestos carbón/carbón. Dichos compuestos poseen las ventajas de presentar baja densidad y alta eficiencia en su fabricación. Pese a su durabilidad, el principal problema es su alto costo, debido primordialmente al uso de procesos que requieren temperaturas entre 1400-1500°C durante un tiempo de 5 horas [20].

En los compuestos de carbón/polímero, el relleno se basa en diferentes formas alotrópicas del carbono como las que se presentan en la tabla 1.4. El valor de la relación relleno-matriz varía, aunque algunos estudios han demostrado que la relación 80/20 % en peso conlleva a un balance adecuado entre propiedades mecánicas y de conducción eléctrica [46-48]. Esta combinación de materiales puede disminuir los problemas de

rigidez mecánica, el peso, así como el del tamaño de las celdas de combustible. Sin embargo, por las características de conductividad térmica de la matriz polimérica el calor generado en el interior podría acumularse y no ser conducido al exterior [12].

Tabla 1.3. Propiedades generales de los compuestos carbón/carbón [40].

Propiedad	Valor
Fuerza de tensión	>276 MPa
Módulo de elasticidad	>69GPa
Punto de fusión	>4100 °C
Conductividad térmica	≈11.5 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Expansión térmica lineal	≈1.1x10 ⁻⁶ °C
Densidad	<2.99 g/cm ³

Tabla 1.4. Características de rellenos carbonáceos [41, 49, 50].

Propiedad	Grafito	Negro de humo	Fibras de carbono	Nanotubos de carbono
Densidad (g cm ⁻³)	2-2.25	1.79-1.99	1.7-1.9	2
Tamaño de partícula	6-100 μm	L: 10-100 μm A: 4-10 μm	14-250nm	L: 10-100 μm A: pocos nm
Área superficial (m ² /g)	6.5-20	0.27-0.98	7-560	200-250
Relación de aspecto	≈1	6-30	≈1	1000-50000
Conductividad (S cm ⁻¹)	400-1250	0.03-0.7	2.5-20	10 ⁻⁴ -10 ²

1.3 Materiales compuestos

1.3.1 Matriz

En los materiales compuestos, la matriz puede basarse en metales, carbón, compuestos cerámicos o polímeros [40]. Las matrices poliméricas se clasifican en tres grupos: termoplásticos, termoendurecibles o termoestables y elastómeros [51].

Aunque químicamente los materiales termoplásticos poseen menos estabilidad que los termoendurecibles, no requieren alguna reacción de curado pues dependen sólo del calentamiento para ser moldeados a la forma deseada y, después del enfriamiento, se endurecen. También pueden ser procesados en moldeo por inyección y beneficiar una producción en masa de platos bipolares [52]. Además, los materiales termoplásticos presentan buenas propiedades mecánicas, así como una baja toxicidad y la posibilidad de ser reciclados [40, 53].

Entre los termoplásticos utilizados como matrices para el desarrollo de platos bipolares están: el polietileno (PE) [54, 55], el sulfuro de polifenileno (PPS) [56, 57], la polietersulfona (PES) [56], el polifluoruro de vinilideno (PVDF) [39, 58, 59], el polietilentereftalato (PET) [39, 58] y el polipropileno (PP) [57, 60].

1.3.1.1 Polipropileno

El PP se prepara mediante la polimerización del propileno, que es un subproducto de la refinación del petróleo. Durante la polimerización se unen las moléculas del propileno con ayuda de un catalizador organometálico como el trietilaluminio, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (siendo Ziegler-Natta el catalizador comercial más común [61]), manteniendo al monómero y a la cadena formada en cercanía para que la reacción ocurra, formando una molécula larga de polipropileno (figura 1.2).

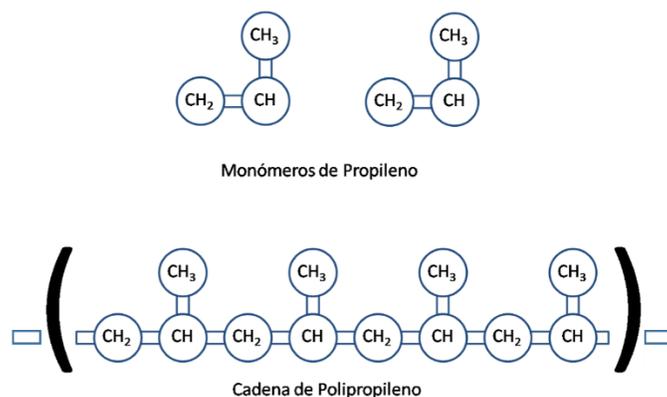


Figura 1.2. Propileno y cadena de polipropileno

Algunas de las propiedades que hacen al polipropileno un material interesante para su aplicación en la producción de platos bipolares son: su buena resistencia química, térmica y mecánica; con una rigidez y fuerza de tensión que aumenta proporcionalmente con el incremento de su cristalinidad. Las propiedades mecánicas del polipropileno se muestran en la tabla 1.5 [51].

Tabla 1.5. Valores típicos para las propiedades de polipropileno [51].

Propiedad	Valor
Densidad (g/cm ³)	0.09-0.93
Módulo de tensión (GPa)	1.8
Fuerza de tensión (MPa)	37
Elongación a la ruptura (%)	10-60
Temperatura de deflexión térmica a 0.45 MPa (°C)	100-105
Temperatura de deflexión térmica a 1.81 MPa (°C)	60-65
Temperatura de ablandamiento (°C)	130-148
Expansión térmica lineal (mm/mm °K)	3.8x10 ⁻⁵
Dureza (Shore)	D76
Resistividad volumétrica (Ωcm)	1.0x10 ¹⁷

Comercialmente, el polipropileno se puede encontrar como homopolímero y copolímero. El homopolímero está conformado sólo de monómeros de propileno, posee rigidez y dureza pero disminuye su resistencia al impacto conforme baja la temperatura. Se utiliza primordialmente en la extrusión de fibras para cuerdas, pañales, bolsas, etc. Se puede aplicar en moldeo por inyección para fabricar partes de coches y contenedores, por mencionar algunos ejemplos. Por otro lado, el PP copolímero posee uno o más tipos de monómero en la cadena principal. Los copolímeros al azar se producen al agregar un comonómero durante la polimerización, comúnmente el etileno (del 1 al 7 % en peso), aunque también puede ser l-buteno o l-hexeno. La inserción de etileno reduce la cristalinidad, disminuyendo también el punto de fusión (120°C con etileno 7 % en peso), la rigidez y la dureza [61].

1.3.2 Relleno conductor

Para que un compuesto alcance las propiedades eléctricas requeridas, se hace uso de las partículas de relleno con alta conductividad eléctrica. En estos compuestos polímero-relleno conductor el proceso de conducción eléctrica entre partículas se relaciona con el fenómeno de percolación. La matriz polimérica pura, es decir, sin relleno, tendrá cierta conductividad de acuerdo a sus propiedades. Cuando se inserte un relleno, la conductividad del ahora compuesto incrementará de manera significativa únicamente cuando se supere el umbral de percolación, que es la fracción en volumen mínima que se necesita para desarrollar un camino conductor [17, 62]. Dicho umbral de percolación puede ser disminuido al utilizar relleno con menor tamaño de partícula o una relación de aspecto (la razón de su longitud y su diámetro [41, 63]) [64-66]. En la figura 1.3 se observa el efecto del fenómeno de percolación. En el punto A, existe una cantidad de relleno por debajo del umbral, que se refleja en la escasa conductividad eléctrica hasta que, en el punto B (la sección entre líneas punteadas), ocurre un incremento abrupto con una variación mínima de relleno, llegando hasta el punto C en donde se extiende un comportamiento más estable y la conductividad eléctrica no varía en grandes proporciones al aumentar la cantidad de relleno.

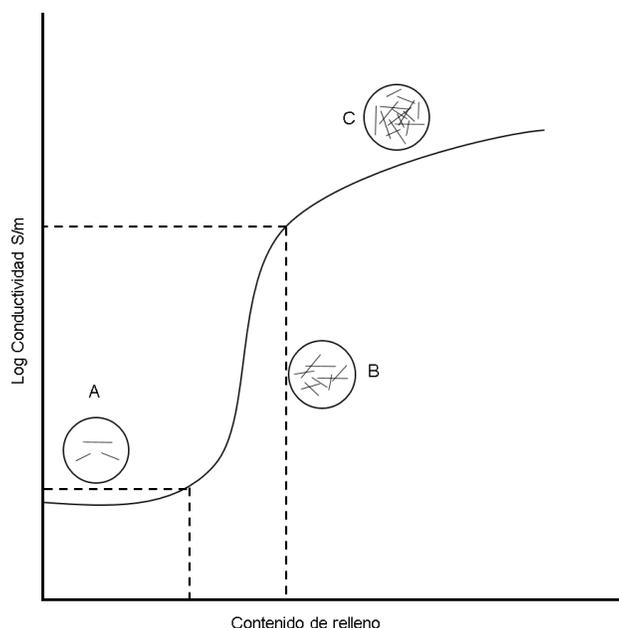


Figura 1.3. Relación de conductividad de compuestos poliméricos y relleno conductor [17].

1.3.2.1 Negro de humo

Esta forma de carbono (*carbon black*, CB) es producida por la pirólisis de hidrocarburos. Su estructura se basa en capas de átomos de carbono separados 0.142 nm entre sí formando un hexágono, con una separación entre capas de 0.350-0.365 nm, no obstante, los átomos de las capas paralelas no están directamente unos sobre otros, a diferencia de la estructura del grafito. Entre las razones de uso de este material están su tamaño de partícula (14-250 nm [41]), área de superficie (25-1500 m²/g [67] y densidad (1.7-1.9 g/cm³). Aunque primordialmente se utiliza como pigmento, también puede aplicarse como agente de refuerzo y para incrementar la conductividad eléctrica [40, 41].

El negro de humo se produce industrialmente por cinco procesos: horno, termal, lámpara, canal y acetileno, con propiedades diferentes (ver tabla 1.6). El proceso más utilizado es el de horno: en un reactor a una temperatura de 1450-1800°C, se inyecta hidrocarburo líquido, se atomiza y se mezcla con aire precalentado y gas. Posteriormente, se rocía agua para enfriar la reacción, separando el negro de humo de los gases mediante filtros [67, 68].

Tabla 1.6. Propiedades del negro de humo desarrollado por diferentes procesos [41].

Propiedad	Horno	Termal	Acetileno	Canal	Lámpara
Diámetro de partícula promedio (nm)	28	250	40	28	65
Área superficial BET (m ² /g)	25-1500	7-12	65	115	22
Absorción DBP (mL/100g)	103	44	250	100	130
pH	7.5	9-11	4.8	3.8	3
Composición %					
C	97.9	99.6	99.7	95.6	98
H	0.4	0.2	0.1	0.6	0.2
S	0.6	0.01	0.02	0.2	0.8
O	0.7	0.1	0.2	3.5	0.8
Materia prima	Gas o petróleo	Gas	Acetileno	Gas	Alquitrán de hulla

1.4 Técnicas de producción de platos bipolares

Existen varios métodos de manufactura de acuerdo a los materiales que se utilicen. En el caso de los platos bipolares metálicos los principales métodos son: el troquelado [69, 70], hidroconformado [70], *die-casting* [71], electroconformado [72, 73], entre otros. En el caso de compuestos poliméricos, se emplean principalmente el moldeo por compresión e inyección.

1.4.1 Moldeo por compresión

Consiste en colocar el polímero en medio de dos placas paralelas, una sobre la otra. La placa inferior contiene el molde con la forma que se desea que tome el material. El

material deformable se somete a temperaturas entre 140-300°C y presiones de hasta 80 kgcm⁻², dependiendo de las propiedades térmicas y reológicas del material.

La placa superior ejerce presión rellenando la cavidad donde se encuentra el material, provocando en ocasiones que el material escurra fuera del molde. Luego, el molde se enfría y se retira el producto [40, 51, 74, 75]. En la figura 1.4 se presenta un esquema de este procedimiento en tres pasos.

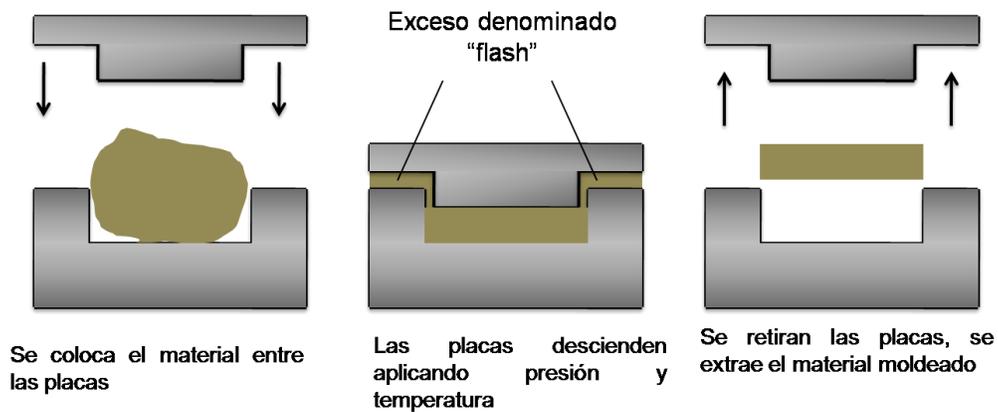


Figura 1.4. Moldeo por compresión [75].

1.4.2 Moldeo por inyección

Se utiliza un material plástico, comúnmente en forma granular, que ingresa de una tolva a un cilindro calentado, donde se convierte en una pasta. Después, la pasta es sometida a presión para que fluya hasta un molde por medio de un tornillo que empuja y mezcla el material. El molde tiene la forma que se desea tome el material y, en el caso de los materiales termoplásticos, se encuentra a una temperatura menor a la que se encuentra la masa inyectada de manera que se enfríe el polímero y se solidifique. En el caso de polímeros termoestables, el molde se calienta en lugar de enfriarse. Comúnmente, la temperatura del material en el cilindro es de 200°C calentado eléctricamente y en el molde la temperatura es de 180°C, controlada por circulación de agua, Este proceso es el más

común en la producción en masa de plásticos [51, 74]. En la figura 1.5 se presenta un esquema de este proceso.

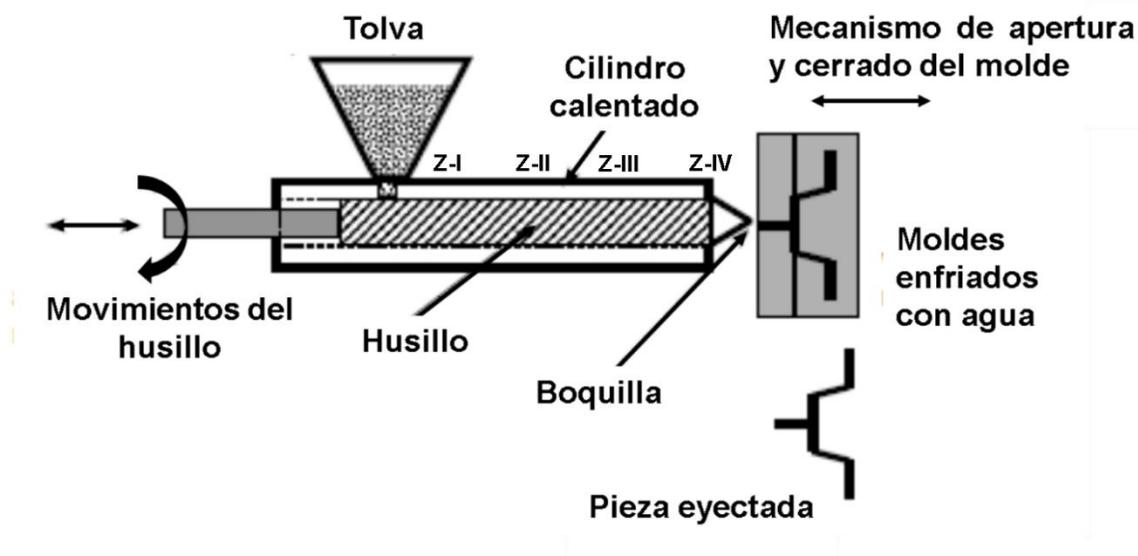


Figura 1.5. Moldeo por Inyección [51].

1.5 Estado de arte de los platos bipolares desarrollados

Se han realizado diversas investigaciones sobre materiales aplicados a la producción de platos bipolares. Wang *et al.*, [76] realizaron pruebas a cuatro tipos de acero inoxidable con diferentes contenidos de Cr, Mo y N, basándose en un estudio del espesor de la capa de pasivación en función del contenido de algunos elementos [15]. Estos autores determinaron que a pesar de que la resistencia de contacto es similar debido a una estabilización del crecimiento de la capa de pasivación (disminuyendo en función al contenido de Cr), es un fenómeno que se debe tomar en cuenta. Por lo tanto, la necesidad de utilizar recubrimientos en metales es evidente y ha sido demostrada en trabajos como el desarrollado por Wind *et al.*, [77] donde se efectuó una comparación entre platos de acero inoxidable 316L sin recubrimiento, con recubrimiento de oro y de grafito, encontrando que en el caso del plato sin recubrimiento, existe una caída de voltaje de 30 mV en comparación con el recubierto de grafito, causado por la capa de pasivación formada en el material.

Heinzel *et al.*, [78] desarrollaron platos bipolares de bajo costo por medio del moldeo por inyección utilizando una mezcla de termoplásticos, compuestos de carbono y aditivos para incrementar la conductividad del material. Los valores de conductividad se obtuvieron a través de una medición de corriente directa de cuatro electrodos, con un multímetro digital (Keithley 137) y un potencióstato-galvanostato (WENKING 96-20). Las muestras, con un área de 2 cm², se pusieron en contacto con dos placas de acero inoxidable con chapa de oro a través de dos capas de difusión de gases a una presión de 4.5 Pa. Consiguieron conductividades del plato bipolar en el intervalo de 5-150 S/cm.

Chen *et al.*, [79] evaluaron platos bipolares de compuestos grafito-polímero fabricados mediante moldeo por compresión para aplicarlo a celdas de combustible de metanol directo. Utilizaron una pasta formada por resina epóxica vinil éster y peróxido de benzoilo, la cual comprimieron a una presión de 10 MPa a 110°C durante 20 min. Se removieron las placas endurecidas y fueron curadas posteriormente en un horno a 110°C durante una hora, para después maquinar los canales de flujo tanto del ánodo como del cátodo. Para la medición de conductividad utilizaron una sonda de pruebas de cuatro puntos digital SX1903. Los autores observaron un incremento de la conductividad eléctrica conforme aumentaba el contenido de grafito, alcanzando los mejores resultados con un volumen de contenido del 80 % (>200 S/cm a través del plano).

Dweiri *et al.*, [80] estudiaron las propiedades eléctricas de compuestos grafito/polipropileno aplicados como platos bipolares en celdas de combustible tipo PEM. Utilizaron como relleno polianilina (PANI) y negro de humo para incrementar la conductividad eléctrica. Se propuso que, debido a la estructura nanométrica del negro de humo, funcionará como enlace entre las partículas de grafito. Además, esperaban que la polianilina migrara entre el grafito y el polipropileno rellenando los huecos e incrementando la conductividad. Utilizaron polvo de grafito sintético con densidad de 1.8 gcm⁻³, resistividad eléctrica de 1295x10⁻⁶ Ωcm y tamaño promedio de partícula de 10 μm (GME Carbon Sdn. Bhd. Malasia). También se empleó negro de humo N330 (HAF) con tamaño de partícula 30 nm, densidad de 1.7-1.9 gcm⁻³, resistividad de 0.341 Ωcm y área superficial de 254 m²/g. El polipropileno usado fue grado Titan (600), densidad de 910 kgm⁻³ e índice de fluidez 10 g/10min (Polipropileno Malasia Sdn. Bhd.). Variaron las relaciones de PANI, negro de humo y grafito desde 40 hasta 80 % en peso, obteniendo un

valor máximo de conductividad de 36.4 Scm^{-1} con una relación de 25 % de negro de humo, 55 % de grafito y 20 % en peso de PP, tres veces superior al máximo obtenido (13 Scm^{-1}) utilizando PANI en 5 %, negro de humo en 5 % y grafito en 70 %.

Petrach *et al.*, [81] investigaron la acción sinérgica de distintos rellenos conductivos en un elastómero compuesto de vinil polidimetilsiloxano y dimetilhidrógeno siloxano como curador. Se emplearon fibras de grafito Cytec DKD, fibras AGM 99, grafito sintético 4012, grafito natural 3763 y polvo de grafito de Asbury Carbon's. La diferencia radicó en las propiedades de cada material y su estructura al ser fibras, hojuelas y polvo; la resistencia eléctrica que posee cada tipo fue diferente. Realizaron comparaciones entre la resistividad mostrada por el material compuesto con respecto a los materiales por separado y en conjunto. El resultado más favorable en términos de conductividad fue la mezcla de 28 % en volumen de fibras DKD y 7 % de grafito sintético, alcanzando $0.0310 \Omega\text{cm}^{-1}$, donde las fibras funcionaron como enlaces entre las hojuelas.

1.6 Teoría básica

1.6.1 Dispersión

En los compuestos carbón/polímero, la conductividad eléctrica está directamente influenciada por la cantidad, dispersión, grado y número de conexiones entre los agregados del relleno en la matriz polimérica [82]. La resistividad del compuesto disminuye considerablemente cuando la cantidad de carga del relleno alcanza un nivel suficiente para formar un camino conductor. Este fenómeno ha sido relacionado y explicado con la teoría de percolación [83].

Diversos autores han estudiado el umbral de percolación del negro de humo en los compuestos con PP, encontrando valores desde 1.5 % [84] hasta 7.8% en volumen [85], y de 2 % [5] hasta 6 % en peso [86]. Con el incremento de la cantidad de material, se va formando una red conductora por donde fluye la corriente eléctrica. Dicha red se desarrolla debido a las interacciones entre partículas generando una tendencia a aglomerarse debido a fuerzas de Van der Waals [87-89]. Se han realizado varios métodos para alcanzar una dispersión más homogénea en la matriz como el mezclado mecánico y

la funcionalización del material [87]. La funcionalización puede ser covalente o no covalente [87]. La funcionalización covalente tiene como finalidad insertar grupos en la superficie de los materiales y se realiza a través de la oxidación de la superficie por ácido sulfúrico, ácido nítrico, aire, peróxido de hidrógeno, oxígeno o mezclas ácidas. Entre los grupos funcionales agregados están COOH^- y OH^- [90, 91]. Al formarse grupos carboxílicos en la superficie, ocurren rompimientos de los enlaces carbono-carbono [92-94]. Además, estos grupos intervienen en la solubilidad del material al beneficiar la unión con materiales orgánicos e inorgánicos [95-97]. Uno de los ácidos más utilizados para funcionalizar compuestos carbonáceos es el ácido nítrico [98, 99]. Un tratamiento con HNO_3 incrementa la cantidad de grupos funcionales ácidos presentes en la superficie del carbón [100], así como grupos de oxígeno y estructuras con enlaces N-O [101-103].

1.6.2 Procesamiento

Bigg *et al.*, [104] investigaron el efecto de la estructura y la concentración de tres tipos de negro de humo, las características de tres polímeros termoplásticos y el tiempo de procesamiento de los compuestos en la conductividad eléctrica de los materiales compuestos resultantes. Utilizaron negro de humo con diámetros de partícula de 29, 30 y 50 nm, con áreas superficiales de 180-210, 900-1000 y 58-70 m^2g^{-1} (Ketjenblack, Vulcan XC-72 y Acetileno, respectivamente); como matrices poliméricas emplearon polipropileno, policarbonato y acrilonitrilo butadieno estireno (ABS, Acrylonitrile Butadiene Styrene). Los polímeros se fundieron en un molino de dos rodillos calentados eléctricamente, donde se agregó el negro de humo mezclándolo durante 5, 10 y 15 minutos. Los resultados denotaron una menor resistividad en los compuestos de polipropileno como matriz, debido a que, a diferencia del ABS y policarbonato, el PP es un polímero semicristalino. Esto implica que, durante el enfriamiento, las partículas de negro de humo son expulsadas de la fase cristalina, situándose en la fase amorfa y creando caminos conductores. De los datos obtenidos de los compuestos de PP/NH, se observó una reducción de resistividad conforme se incrementa la concentración y el tiempo de mezclado.

Kim *et al.*, [55] analizaron las propiedades eléctricas obtenidas en compuestos de PP y PE con distintos materiales conductores. Realizaron mezclas de G/PE, G/PP y fibras de carbón recubiertas de níquel/PP. Como matriz polimérica, utilizaron polipropileno con

índice de fluidez de 11 g/10 min y polietileno de 0.9 g/10 min. Como relleno conductor emplearon grafito de 280 μm y fibras recubiertas de níquel, con 10 μm de diámetro y 120-130 μm de longitud. Los materiales compuestos fueron preparados por mezclado en seco a 3000 RPM durante 5 minutos a temperatura ambiente. Luego fueron sometidos a moldeo por compresión a diferentes temperaturas (140, 150 y 160°C para el PE; 170, 180 y 190°C para el PP). Se desarrolló otra serie de materiales compuestos por mezclado en fundido utilizando un extrusor de doble husillo a 240°C en la zona de alimentación y a 250°C en la zona de compresión. Las velocidades del extrusor usadas fueron de 50 RPM para el PE y 80 RPM para el PP. Los autores observaron que mediante el mezclado en seco, el contenido de relleno y la temperatura de compresión no afectaron en gran medida la conductividad en G/PE y G/PP, mostrando valores relativamente estables. Por el contrario, en el mezclado en el estado fundido se mostró un incremento en la conductividad conforme el contenido de relleno era mayor. Por último, la mezcla PP/fibras recubiertas de níquel mostró variaciones de conductividad respecto al contenido (en mezclado en seco y fundido) y la temperatura (en mezclado en fundido).

Haddadi-Asl y Mohammadi [3] investigaron el efecto de los métodos de procesamiento en compuestos de poliolefinas y rellenos carbonáceos. Utilizaron como matriz polimérica polietileno de alta densidad (PEAD), polipropileno, caucho etileno-propileno (EPR, Ethylene-propylene Rubber) y caucho estireno-etileno-butileno (SEBS, Styrene-ethylene-butylene rubber). Como relleno conductor emplearon: negro de humo Vulcan XC-72, grafito en polvo y fibras de grafito. Para el procesamiento del material utilizaron dos procedimientos distintos. En el primero, usaron un mezclador interno Haake 600, donde los plásticos se mezclaron previamente durante 5 minutos, mezclando posteriormente el negro de humo y grafito durante 10 minutos, finalizando con la adición de las fibras de grafito y realizando un mezclado durante 20 minutos. Moldearon el material obtenido a una presión de 250 kgcm^{-2} a 200°C por 30 minutos. En el segundo procedimiento, utilizaron un extrusor Brabender DSK 42/7 de doble husillo operado a 200°C y 100 RPM. Con una formulación de 40 % PEAD + 20 % SEBS + 20 % negro de humo + 20 % fibras de grafito. Los resultados señalaron que con el proceso de extrusión se obtiene un material con una mayor resistividad (1.26 Ωcm) que con el proceso de mezclado interno (0.29 Ωcm), pues con éste último se provee una mayor dispersión al permanecer el material mezclándose por más tiempo antes de ser retirado del equipo. Cabe recalcar que

el espesor de la muestra de extrusión no fue igual al obtenido por medio del proceso de mezclado interno (2 y 1 mm respectivamente). Además, analizaron el efecto del tiempo de mezclado (10, 20, 30 y 40 minutos), realizado a una temperatura de 195°C, en la resistividad para cuando se emplearon 40 % PP + 20 % de caucho + 20 % negro de humo + 20 % fibras de grafito. La resistividad eléctrica disminuyó inversamente proporcional al tiempo (10-20 min) de mezclado hasta alcanzar un valor mínimo o "barrera" (aproximadamente 23 min), después del cuál la resistividad empezó a incrementarse nuevamente. Haddadi-Asl y Mohammadi [3] explicaron que en los primeros minutos las partículas en polvo se rompen y se dispersan, sin embargo, después de dicho valor mínimo, las fibras de grafito también se empiezan a romper generando más espacios entre partículas, es decir, existe menos contacto físico continuo. También estudiaron el efecto de la velocidad del rotor en un compuesto de 60 % PP + 20 % negro de humo + 20 % fibras de grafito, mezclado a 195°C durante 20 minutos. De manera similar, conforme se aumenta la velocidad del rotor la resistividad disminuyó hasta un mínimo en 50 RPM, después de este punto se espera el rompimiento de las fibras, conduciendo a un incremento en la resistividad. Se analizó el efecto de la temperatura en la misma formulación (60 % PP + 20 % negro de humo + 20 % fibras de grafito durante 20 minutos) en un intervalo de 150-270°C, mostrando un mínimo de resistividad a 190°C. Con el incremento de la temperatura en el mezclado disminuyen las propiedades mecánicas, de acuerdo a lo observado en un compuesto EPR-PP [3].

1.6.3 Conductividad eléctrica y propiedades mecánicas

Chodak *et al.*, [6] realizaron un estudio sobre la relación entre las propiedades mecánicas de compuestos poliméricos y su conductividad eléctrica. Utilizaron polipropileno como matriz y negro de humo como relleno conductor. Los compuestos se mezclaron en un Plasticorder Brabender PLE 330, usando una cámara de mezclado de 50 ml a 200°C durante 10 min, a 75 RPM. Los autores desarrollaron probetas moldeadas por inyección y por compresión. Para las pruebas de conductividad eléctrica, usaron el método de cuatro puntos. Las muestras fueron moldeadas por compresión a 200°C y 22.5 kNcm⁻² durante 2 min, con un espesor de 0.2 mm. Encontraron una disminución de la fuerza de tensión conforme incrementa el contenido de relleno. Explicaron que la tendencia se debe a una reducción del reforzamiento en orientación debido a una menor deformabilidad del

material. Las probetas moldeadas por compresión mostraron una menor fuerza de tensión por poseer mayor cantidad de defectos a causa de una dispersión del negro de humo menos homogénea, comparada con la ocurrida en las probetas moldeadas por inyección. Concluyeron que una menor dispersión en la matriz polimérica forma canales conductores desde bajos niveles de contenido e incrementa la conductividad eléctrica, pero también genera mayores sitios de fallas. Por otro lado para las muestras moldeadas por inyección se obtuvieron mejores propiedades mecánicas pero menor conductividad.

Otra investigación de las propiedades mecánicas y conductividad eléctrica de compuestos de negro de humo/polipropileno fue realizada por Kanbur y Küçükyavuz [5]. Los compuestos fueron mezclados en un Plasticorder PLV 151 a 75 RPM y 210°C durante 10 min. Posteriormente, moldearon a compresión los compuestos a 210°C durante 8 min. Para el moldeo por inyección, el molde estaba a temperatura ambiente. Los autores concluyeron principalmente que los compuestos moldeados por inyección tienen mejores propiedades mecánicas debido a la orientación de las cadenas poliméricas en la dirección de la fuerza aplicada. También determinaron que conforme incrementa la cantidad de relleno en el compuesto, se incrementa la estabilidad térmica del material compuesto (la descomposición térmica pasa de 400 a 530°C con un 30 % de negro de humo). Las propiedades eléctricas también se incrementan directamente con el contenido de relleno pero disminuyeron su elongación a la ruptura, haciendo al material más frágil.

1.6.4 Temperatura de molde

Se han publicado varios trabajos relacionados a la cristalización del polipropileno con rellenos de diversos tipos [105-112]. Uno de los más significativos es el desarrollado por Haudin *et al.*, [113], donde utilizaron polipropileno grado industrial y lo sometieron a dos velocidades de enfriamiento, logrando observar en tiempo real, el crecimiento de las esferulitas de PP mediante microscopía óptica de luz polarizada. Observaron que ocurre una reducción del tamaño de las esferulitas del polímero con una velocidad de enfriamiento mayor, pues al disminuir drásticamente la temperatura, la zona cristalina del material no tiene posibilidad de desarrollar un crecimiento y expandirse, sino que alcanza la temperatura de cristalización en menos tiempo y los cristalitos se solidifican súbitamente, quedando de menor tamaño.

La velocidad de enfriamiento es definida como la disminución de la temperatura de un material en un período de tiempo determinado, proponiendo la siguiente ecuación general:

$$V_e = \frac{T_{in} - T_{ey}}{t_e}$$

donde:

V_e = Velocidad de enfriamiento

T_{in} = Temperatura del material fundido inyectado

T_{ey} = Temperatura del material sólido eyectado

t_e = Tiempo de enfriamiento

Para que la reducción de temperatura entre T_{in} y T_{ey} exista, intervienen diversas variables como la difusividad térmica del material, el espesor de la placa inyectada y la temperatura del molde, de acuerdo a la ecuación del tiempo mínimo de enfriamiento en moldeo por inyección [56]. En este proyecto de tesis se limita a la modificación de la temperatura del molde como variable de estudio para aumentar la conductividad eléctrica en un material compuesto con matriz de polipropileno, utilizando un relleno carbonáceo. La idea central de este fenómeno es que al usar una menor temperatura de molde se reduciría el tamaño de las esferulitas de la matriz, creando más caminos conductores (y más largos) en los que puedan transitar los electrones más fácilmente, tal como se observa en la figura 1.6. En los recuadros rojos se observa un sector del polímero con las mismas dimensiones. En la figura 1.6.A, existe un enfriamiento más relajado que permite cristalitas de gran tamaño. Esto reduce el número de caminos de relleno conductor, los cuales tienen que rodear extensas áreas de la fase cristalina para poder estar en contacto con otros caminos. En los círculos amarillos se observan espacios en los que a pesar de la cercanía relativa que existe entre las partículas de relleno, no hay un contacto directo debido a la formación de cristalitas. Por otro lado, en la figura 1.6b se propone el comportamiento del material en un enfriamiento súbito. Se observan cristalitas de menor tamaño que permiten la existencia de un mayor número de caminos conductores, así como la reducción del espacio que hay entre una línea de conducción y otra.

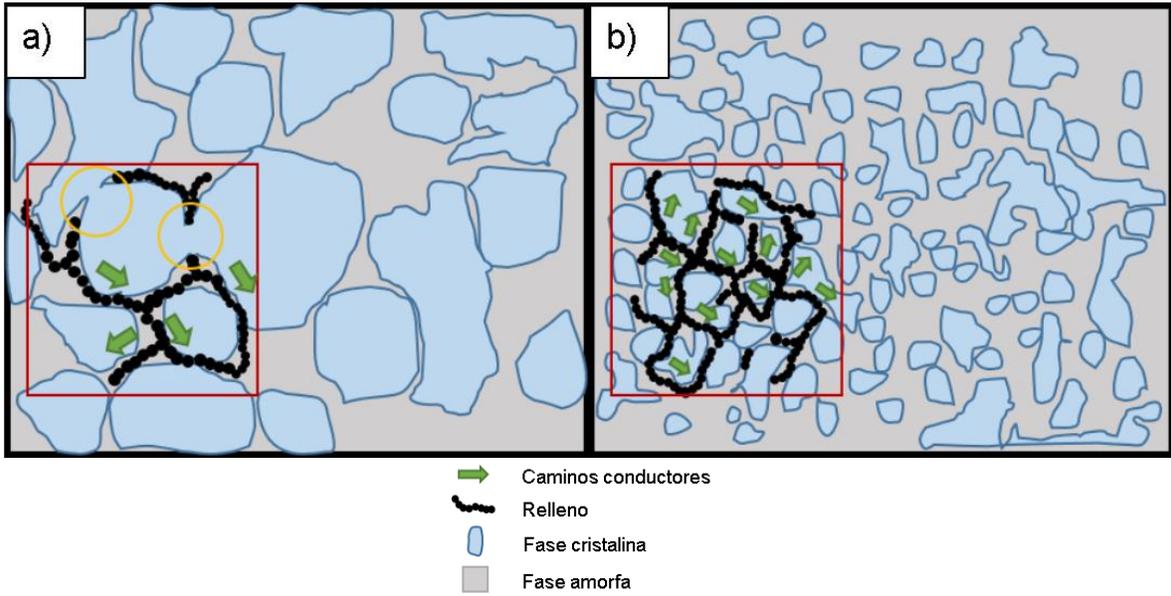


Figura 1.6. Desarrollo de caminos conductores a diferentes velocidades de enfriamiento.

HIPÓTESIS

La temperatura de molde en la inyección de una mezcla de polipropileno-negro de humo modifica el tamaño de los cristales de la matriz polimérica e influye en la conductividad eléctrica del compuesto.

OBJETIVO GENERAL

- Estudiar el efecto de la temperatura de molde en la inyección y tratamiento del relleno conductor sobre la conductividad eléctrica de un compuesto de polipropileno-negro de humo

OBJETIVOS PARTICULARES

- Analizar el efecto de la cristalinidad en la conductividad eléctrica de los compuestos mezclados.
- Evaluar la viabilidad de aplicación de las diversas relaciones en peso del negro de humo-polipropileno mediante pruebas mecánicas de tensión y flexión.
- Determinar si las mezclas son aptas eléctricamente para aplicación como platos bipolares de celdas de combustible

CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Como matriz polimérica se evaluaron dos opciones de polipropileno, un homopolímero y un copolímero. Las características de los dos tipos de polipropileno utilizados se presentan en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Propiedades de los tipos de propileno utilizados en este estudio.

Propiedad	Pinnacle PP1635 [114]	Pinnacle PP 2135H [115]
Tipo	Homopolímero	Copolímero
Índice de fluidez	35 g/10min	35 g/10min
Densidad (a 23°C)	0.9 g/cm ³	0.9 g/cm ³
Límite elástico (a 51 mm/min)	34.5 MPa	22.8 MPa
Módulo de elasticidad (a 1.27 mm/in)	1552 MPa	1173 MPa
Proveedor	Plastisor S.A. de C.V	

El relleno conductor evaluado fue Vulcan XC-72 Cabot, con densidad (a 20°C) de 1.7-1.9 g/cm³ y pH: 4-11, provisto por Química Rana S.A. de C.V.

Las relaciones de los materiales compuestos polipropileno-negro de humo se realizaron tomando como referencia al negro de humo. Las proporciones fueron del 1, 5 y 10 % en peso. Para la preparación de los materiales compuestos se utilizó en negro de humo tal como se recibió del proveedor y después de recibir un tratamiento de oxidación. Esta variación se realizó con el fin de comparar e identificar el impacto en la conductividad eléctrica de la mezcla de la dispersión del relleno en la matriz polimérica.

2.2 Materiales compuestos negro de humo/polipropileno

En total se desarrollaron 28 muestras (asumiendo que la relación de 0 % de los dos tipos de relleno conductor es equivalente a la muestra de polímero puro). Las mezclas desarrolladas, sus concentraciones y las temperaturas de molde se presentan en la tabla

2.2. Como matriz polimérica se usaron polipropileno homopolímero y copolímero. Como relleno conductor se utilizó negro de humo en dos formas: funcionalizado y normal (no funcionalizado). En la inyección de las mezclas, se utilizaron dos temperaturas de molde: 7°C (T1) y 40°C (T2); el contenido del relleno conductor se varió en cuatro concentraciones: 0, 1, 5 y 10 % en peso.

Tabla 2.2. Lista de materiales compuestos preparados.

Polipropileno	Temperatura 1 (7 °C)		Temperatura 2 (40 °C)		Concentración (%)
	Tipo de negro de humo		Tipo de negro de humo		
Homopolímero	PP-H / NH-N	PP-H / NH-F	PP-H / NH-N	PP-H / NH-F	0
					1
					5
					10
Copolímero	PP-Co / NH-N	PP-Co / NH-F	PP-Co / NH-N	PP-Co / NH-F	0
					1
					5
					10

Nomenclatura:

PP-H - polipropileno homopolímero

PP-Co - polipropileno copolímero

NH-N - negro de humo normal

NH-F - negro de humo funcionalizado

2.2.1 Funcionalización del negro de humo

Para el tratamiento del negro de humo se utilizó una disolución de HNO₃ 2.5 M. Para ello, 50 g de negro de humo se agregaron a 600 ml de dicha disolución con una temperatura de 60°C y se agitó vigorosamente durante 1 h. Posteriormente, el sistema se sometió a baño ultrasónico durante 3 horas. Por último, el negro de humo se filtró y lavó con agua destilada. A continuación se secó a 100°C durante un período de 48 horas [116]. Posteriormente, el negro de humo se molió, pesó y se almacenó en un frasco para su posterior uso.



Figura 2.1. Funcionalización del negro de humo.



Figura 2.2. Negro de humo secado y molido.

2.2.2 Mezclado

Para la fabricación de los materiales compuestos polipropileno-negro de humo se utilizó un extrusor Haake Rheocord 90 (figura 2.3). Los parámetros y condiciones de mezclado para las cuatro zonas de calentamiento del extrusor fueron: 200, 230, 230 y 220°C (zonas I, II, III y IV, respectivamente, figura 1.5) a 50 RPM. Después de abrir las válvulas de aire y agua para la refrigeración, se encendió el equipo para acondicionar la temperatura hasta alcanzar el valor deseado. Se esperó un período de tiempo de aproximadamente 1 h partiendo de temperatura ambiente. Una vez alcanzada la temperatura requerida, se

ingresó el polipropileno y el negro de humo a la tolva del extrusor, obteniendo las mezclas mostradas en la figura 2.4.



Figura 2.3. Extrusor Haake Rheocord 90.



Figura 2.4. Mezclas extruidas.

2.2.3 Reducción de tamaño de partícula

Para la inyección de las probetas a evaluar fue necesario reducir el tamaño de partícula de las mezclas obtenidas, lo que se realizó en un molino de 3 cuchillas móviles, con una criba de 0.78 mm. Posteriormente se empaquetaron las muestras molidas (figura 2.5).



Figura 2.5. Molido y empaquetado de las muestras.

2.3 Probetas para pruebas mecánicas

Las probetas se prepararon con una máquina de inyección de plásticos Mannesmann Demag ERGOtech 50 – 200 NC4 Compact. Los parámetros y condiciones de mezclado utilizados en la máquina de inyección fueron: i) 220, 228, 235 y 235°C para cada una de las cuatro zonas de calentamiento; ii) temperatura de molde “1”: 7°C; temperatura de molde “2”: 40°C; iii) tiempo de enfriamiento: 20 s. El molde está diseñado para que en cada inyección se obtengan 2 probetas para pruebas de tensión, 2 probetas para flexión y 1 para impacto. En la figura 2.6 se presentan las probetas obtenidas en la inyección.



Figura 2.6. Probetas obtenidas de la inyección.

De acuerdo a las normas ASTM D790 y D638-08, para flexión y tensión respectivamente, las dimensiones de las probetas son las mostradas en la tabla 2.3 y el esquema del Tipo I de probetas de tensión se presenta en la figura 2.7. Las probetas inyectadas resultantes se observan en la figura 2.8.

Tabla 2.3. Dimensiones de las probetas.

Característica	Flexión [117]	Tensión [118]
Geometría	Rectangular	Tipo I
Espesor (mm)	3	3.3
Largo (mm)	127	165
Ancho (mm)	12.3	Variable (ver figura 2.7)

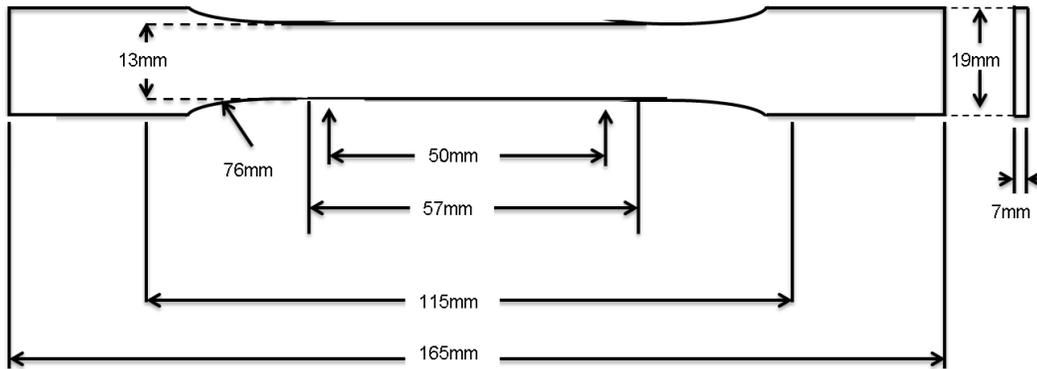


Figura 2.7. Esquema de probeta para pruebas de tensión Tipo I [118].

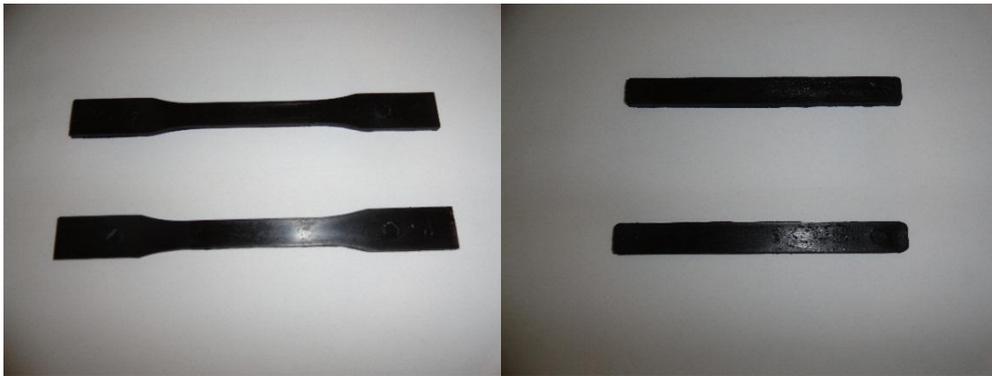


Figura 2.8. Probetas inyectadas

2.4 Caracterización de propiedades

2.4.1 Espectroscopía infrarroja

Se realizaron análisis de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) mediante la técnica de reflectancia total atenuada (ATR), para verificar que la funcionalización del negro de humo se haya llevado a cabo e identificar los grupos funcionales adicionados al material. Las pruebas se realizaron en un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet 8700, a temperatura ambiente, con un intervalo de frecuencias de 4000 a 650 cm^{-1} .

2.4.2 Difracción de rayos X

Para las pruebas de difracción de rayos X (DRX) se utilizó un equipo Bruker Advance D8 con radiación Cu K α de 0.15406 nm para conocer la cristalinidad de los compuestos y tamaños de cristal obtenidos en cada mezcla. La intensidad de difracción fue medida entre 5° y 80° con un barrido de 0.02° cada segundo. El tamaño de cristalito se calculó por la fórmula de Debye-Scherrer (ver Apéndice IV). Con la finalidad de calcular la cristalinidad de los compuestos a partir de los difractogramas, es necesario un difractograma patrón de una muestra de polipropileno amorfo. Sin embargo, en este trabajo se realizó mediante una simulación de la línea base de la fase amorfa por medio del software WinPlotr, parte de la paquetería FullProf Suite y un modelo expuesto en el trabajo desarrollado por Machado *et al.*, [119], que se presenta en el Apéndice II. La cristalinidad relativa X_c en un compuesto se conoce a través de la siguiente ecuación [119, 120]:

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_a}$$

Donde I_c es la intensidad del rayo difractado de la fase cristalina (área bajo los picos agudos), I_a es la intensidad del halo de la fase amorfa (área restante bajo la curva encima del fondo).

2.4.3 Pruebas mecánicas

a) Flexión

La resistencia a la flexión se analizó mediante el método de tres puntos basándose en la norma ASTM D790, donde se aplica una fuerza perpendicular al eje longitudinal del material y se analiza su resistencia [117].

- Distancia entre apoyos: 53 mm
- Número de muestras: 5

b) Tensión

Las pruebas de tensión se aplicaron para determinar la resistencia del material a fuerzas opuestas que lo estiran, así como el punto en el que se rompen. Se realizaron con base en la norma ASTM D638-08 [118]:

- Velocidad de cruceta: 5 mm/min
- Número de muestras: 5

2.4.4 Pruebas de conductividad eléctrica

Se llevaron a cabo mediante el uso de un electrómetro Keithley 6517B y 2400-C para las muestras con alta y baja resistencia, respectivamente. La resistencia eléctrica se midió de dos maneras: en el plano y a través del plano. Para las pruebas a través del plano, se utilizaron placas cortadas del material inyectado, de 3.2 mm de espesor, 13 mm de ancho y 13 mm de largo, similar al modelo propuesto por Drubetski [121]. En la figura 2.9 se presenta el esquema de dónde se extrajo la muestra para las pruebas de conductividad eléctrica. En la figura 2.10 se muestra la dirección de la medición de la resistencia en el material, por medio de las flechas rojas.

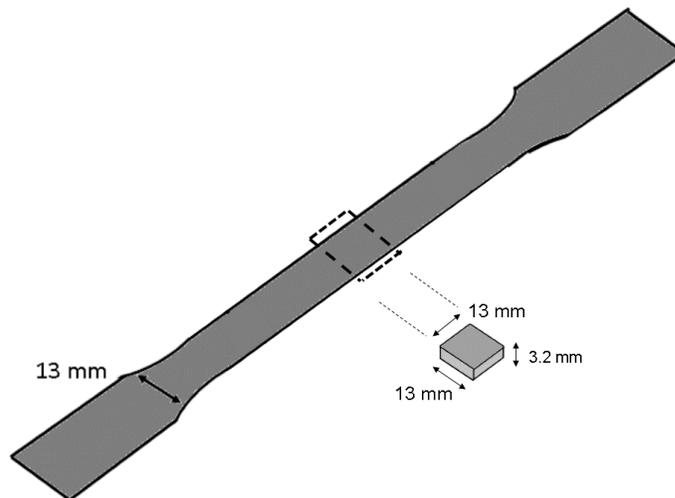


Figura 2.9. Muestra utilizada para las mediciones de resistencia eléctrica.

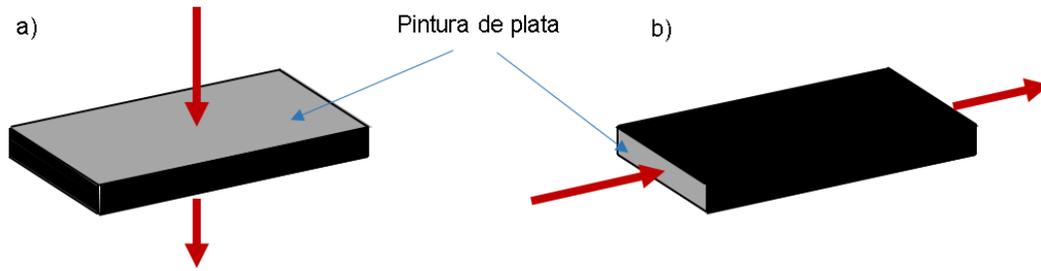


Figura 2.10. Esquema de las mediciones de resistencia eléctrica.
a) a través del plano, b) en sentido del plano

Por su parte, para la realización de las pruebas de conductividad se desarrolló un dispositivo que permite aplicar un contacto más uniforme entre la muestra y los electrodos, con la finalidad de disminuir la resistencia en la interfaz de dichos elementos. Las placas y los electrodos fueron recubiertos con pintura de plata para reducir la resistencia de contacto, y fueron puestos a secar a temperatura ambiente.

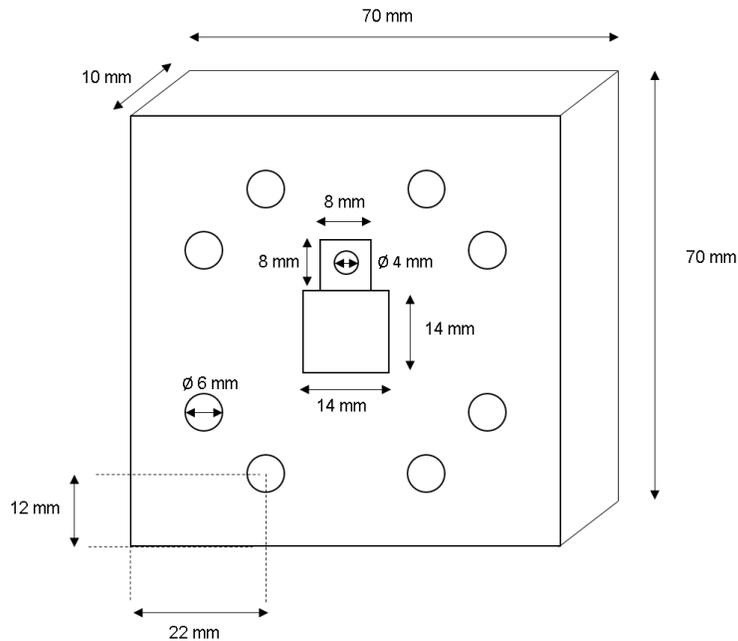


Figura 2.11. Plato del dispositivo de medición de conductividad eléctrica.

En la figura 2.11 se presenta el esquema de un plato del dispositivo para medición de conductividad eléctrica. En la parte central se encuentra un cuadrado de 14 x 14 mm y 1.3

mm de profundidad, en donde está colocado el electrodo de cobre que hace contacto directo con una cara de la muestra sometida a medición. En la figura 2.12 se presenta las partes del dispositivo desarrollado, teniendo en el núcleo la muestra con las caras recubiertas de pintura de plata, dos electrodos de cobre y los platos de acrílico. Se añadieron bornes para conectar los cables del electrómetro. En la figura 2.13 se muestra al dispositivo desarrollado con la muestra conectado al electrómetro para la medición de resistencia.

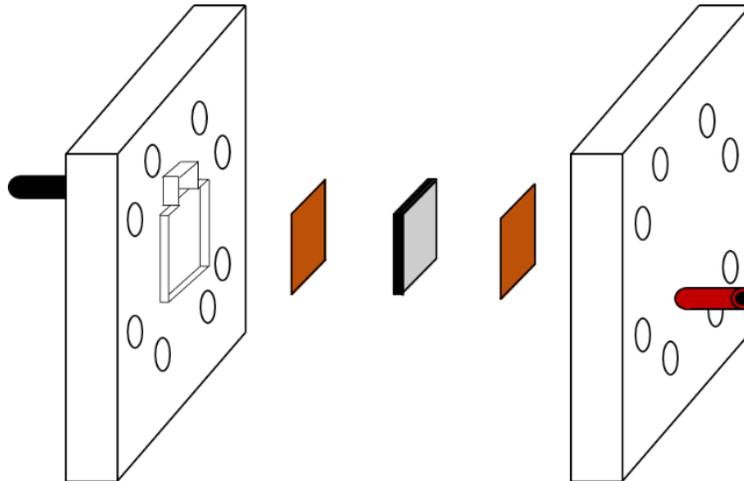


Figura 2.12. Dispositivo para medición de conductividad eléctrica.



Figura 2.13. Electrómetro de alta resistencia conectado al dispositivo con la muestra.

Para la medición de la resistencia en el plano, se cortaron placas a partir de las probetas para pruebas de resistencia a la flexión, utilizando un modelo similar al propuesto por Hwang [16]. En este caso, las caras extremas de las placas se recubrieron con pintura de plata.

La resistencia del material está determinada por la siguiente ecuación [122]:

$$\rho_{zbulk} = \frac{R_{Material} \cdot A}{L}$$

Donde ρ_{zbulk} es la resistividad del material en Ωm , $R_{Material}$ es la resistencia en Ω , L es el espesor y A el área del material. Los datos correspondientes a las muestras para cada tipo de medición se muestran en la tabla 2.4:

Tabla 2.4. Datos de las muestras para las mediciones de resistividad eléctrica.

Tipo de medición	Espesor (L, cm)	Área (A, cm ²)
A través del plano	0.32	1.69
En el sentido del plano	1.3	4.16

2.4.5 Microscopía electrónica de barrido

Este análisis se realizó mediante un microscopio electrónico JEOL 6360-LV con un cañón de electrones operado a 20 keV. Las muestras fueron cortadas y observadas en su sección transversal.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Espectroscopía infrarroja

En la figura 3.1 se presenta el espectro infrarrojo obtenido del negro de humo normal y funcionalizado. La finalidad de funcionalización es insertar grupos funcionales como OH⁻ y COOH⁻ en el negro de humo para tener una mayor solubilidad, tanto en medios orgánicos como inorgánicos [95-97]. Al realizar una funcionalización con ácido nítrico, se incrementa la cantidad de grupos funcionales ácidos presentes en la superficie del carbón [100], grupos que contienen oxígeno y estructuras con enlaces N-O [101-103].

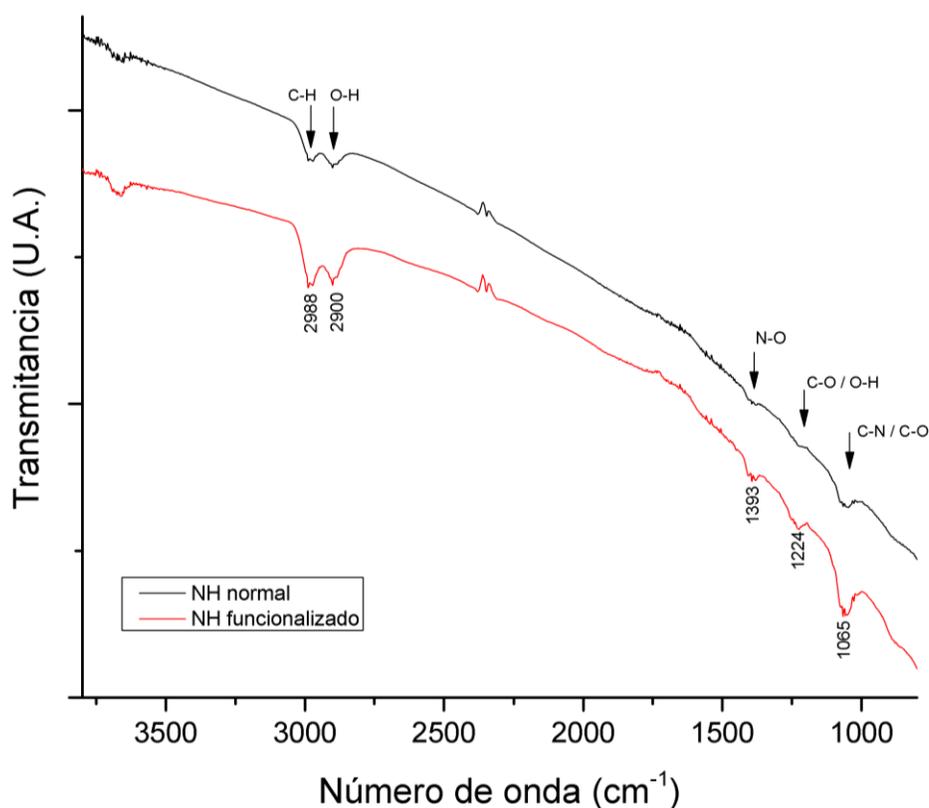


Figura 3.1. Espectro infrarrojo del negro de humo normal y funcionalizado.

Es apreciable un ligero incremento en la intensidad de algunas bandas importantes, como las ubicadas en 2900 y 2988 cm^{-1} que son atribuidas principalmente a enlaces C-H y O-H [123, 124]. La banda en 1393 cm^{-1} se atribuye a grupos nitrato [125, 126] y estructuras carboxilo-carbonatos [127]. El pico en 1224 cm^{-1} se relaciona con enlaces C-O y O-H

[128, 129]. En 1065 cm^{-1} se observa un incremento en la intensidad de la banda correspondiente a C-N o C-O [130].

3.2 Difracción de rayos X

En la figura 3.2 se muestra el modelo expuesto en el trabajo de Li [131] donde se separan los difractogramas para PP amorfo y con 90 % de cristalinidad. En la figura 3.2.A, se presenta el difractograma para una muestra de PP altamente cristalina, con los picos característicos de la forma de cristal α , la más común [131, 132]; mientras que en la figura 3.2.B se observa el halo (un solo pico ancho) de la fase amorfa. Los picos cristalinos se discuten más adelante. Más detalles de las formas de cristal propias del PP y los difractogramas correspondientes se presentan en el Apéndice I.

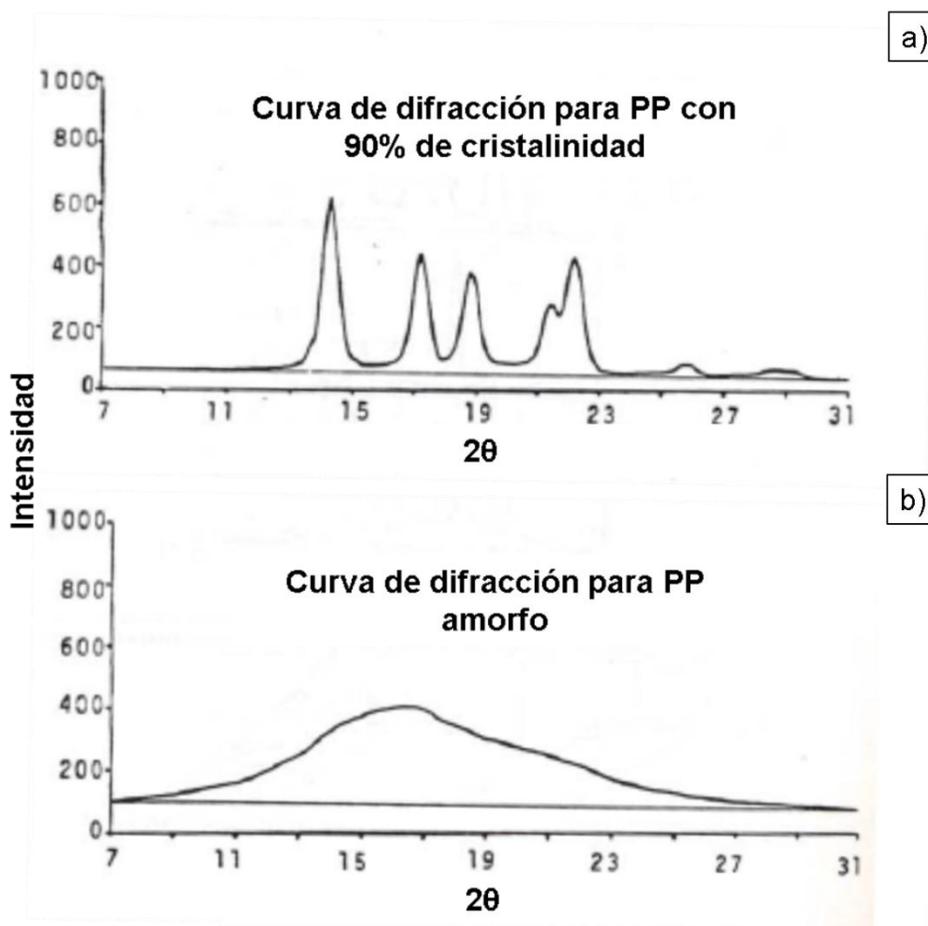


Figura 3.2. Difractograma para PP 90 % cristalino y amorfo [131].

Con estos modelos, es posible hacer una medición de la cristalinidad al tomar como referencia la línea base de la fase amorfa e identificando los picos cristalinos. A través de la aplicación WinPlotr se simuló la línea base de la fase amorfa de las muestras. En el Apéndice II se presentan más detalles.

En la tabla 3.1 se presentan los resultados obtenidos del grado de cristalinidad de los compuestos. Se observa la diferencia de cristalinidad entre los compuestos con PP-H y PP-Co, propio de las características intrínsecas de los materiales (PP-Co posee menos cristalinidad por inserción de otro monómero). También es notable la reducción de la cristalinidad conforme disminuye la temperatura, ocurriendo este efecto en todos los compuestos, debido a que con la temperatura de molde T2 (40°C) ocurre una cristalización más relajada, es decir, se permite el crecimiento de la fase cristalina en mayor medida [133]. Respecto a la inserción del NH-N y NH-F, se presenta una reducción de la cristalinidad. Las partículas de relleno influyen en el grado de cristalinidad de diferentes maneras. Por un lado el relleno puede actuar como agente nucleante que incrementa la porción cristalina. Sin embargo, por otro lado puede reducir el grado de cristalinidad debido al efecto de impedimento estérico [134]. Las partículas suprimen el movimiento libre de las cadenas poliméricas, lo que conlleva a una restricción de la capacidad de plegado [135]. En el caso de los compuestos con PP-H, la funcionalización del negro de humo redujo la cristalinidad relativa, mientras que para los compuestos con PP-Co, la cristalinidad aumentó ligeramente, debido a que posee una ramificación de etileno que puede mejorar la interacción entre la matriz y el NH [134]. Por otro lado, también en la tabla 3.1 se presenta el tamaño promedio de cristal de los compuestos. Se observa a grandes rasgos que no ocurre una variación significativa (0.7 nm como máximo) entre las dos temperaturas utilizadas, debido probablemente a que no existe una gran diferencia entre ellas como para tener una relevancia importante. Respecto al uso de negro de humo funcionalizado y normal, se observa que para los compuestos con NH-F, ocurre una ligera reducción del tamaño promedio comparando T1 (7°) con T2 (40°C). Es posible que al estar más aglomerado el negro de humo sin funcionalizar, tenga un efecto más significativo en el tamaño de los cristales incluso cuando la menor temperatura reduce el tiempo de relajación y crecimiento. Sin embargo, como punto importante a tener presente es que la realización del cálculo fue a partir de una simulación de la fase amorfa.

En las figuras 3.3 y 3.4 se presentan los difractogramas para los compuestos con PP-H y PP-Co, en ambas temperaturas. Se observan líneas de difracción en 2θ igual a 14.01, 16.85, 18.5 y 25.4 °, correspondientes respectivamente a los planos (110), (040), (130) y (060) de la fase α de PP [119, 136]. Por otro lado, entre 21 y 22° se presenta una combinación de fase α [(111), (131) y (041)] y fase β (301) de PP [119, 137], aunque es más notable en los compuestos con PP-Co, donde aparecen básicamente como un sólo pico más ancho. Para los compuestos PP-H/NH-N, se aprecia una línea de difracción del plano (300) de la forma de cristal β de PP [119], producida por la inserción de agentes nucleantes [61, 132].

Tabla 3.1. Grado de cristalinidad de los compuestos.

Compuesto	Cristalinidad (%)	Tamaño de cristal (nm)
PP-H T2	43.22	10.446
PP-H T1	38.49	10.445
PP-H/NH-N 10 % T2	41.94	10.598
PP-H/NH-N 10 % T1	37.96	10.927
PP-H/NH-F 10 % T2	39.81	10.317
PP-H/NH-F 10 % T1	37.22	10.184
PP-Co T2	29.18	9.854
PP-Co T1	27.22	10.439
PP-Co/NH-N 10 % T2	29.04	10.510
PP-Co/NH-N 10 % T1	26.26	10.600
PP-Co/NH-F 10 % T2	30.02	10.985
PP-Co/NH-F 10 % T1	29.89	10.729

En la figura 3.5 se presentan los difractogramas de los dos tipos de PP en ambas temperaturas, sin relleno. Se aprecia la reducción de intensidad de los picos del PP-Co comparado con el PP-H, debido principalmente al nivel de cristalinidad propio de cada material (menor en el PP-Co). Esto se observa de mejor manera en la zona entre líneas punteadas donde se sobreponen las fases α y β del PP.

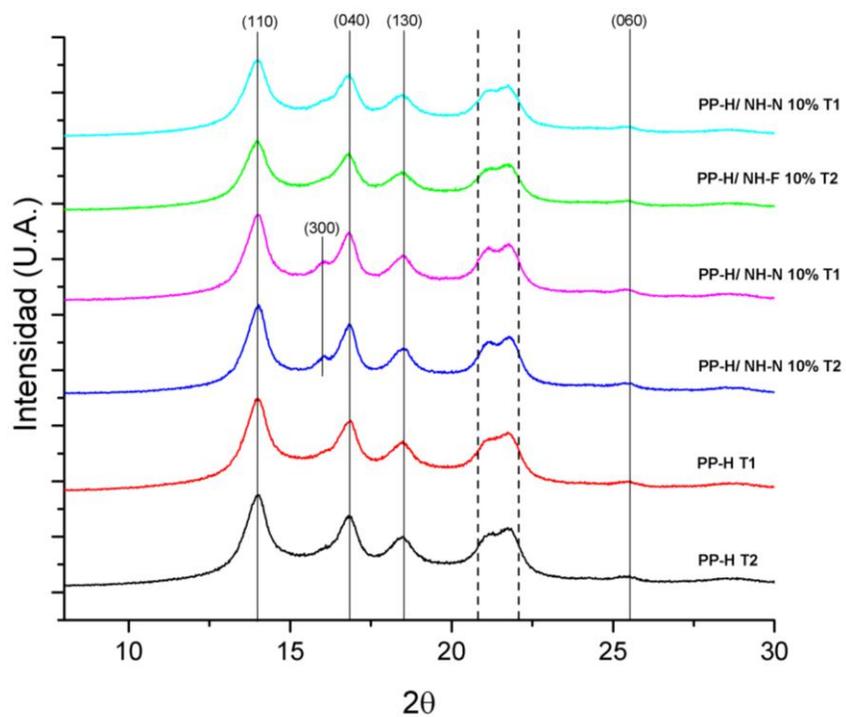


Figura 3.3. Difractograma de compuestos con PP-H.

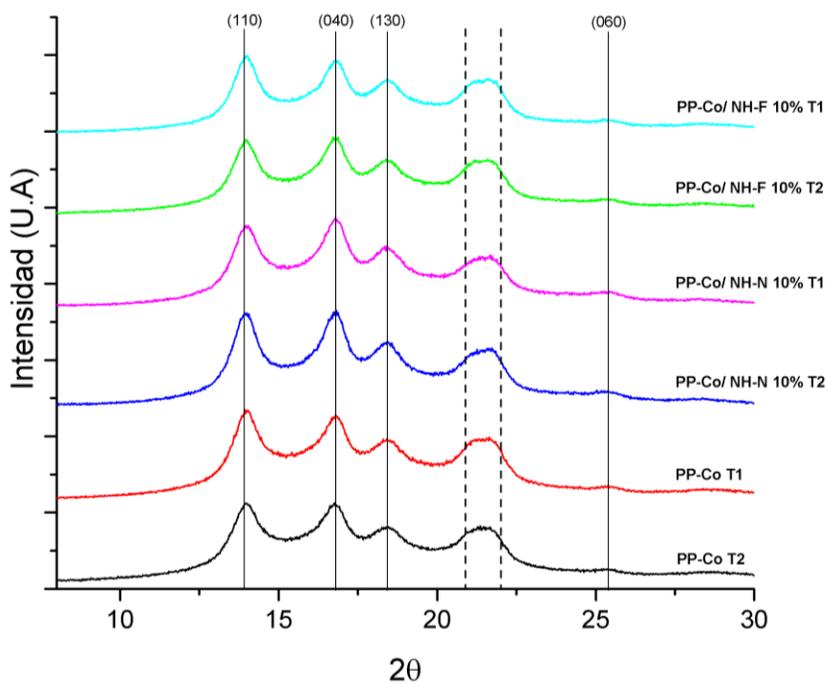


Figura 3.4. Difractograma de los compuestos con PP-Co.

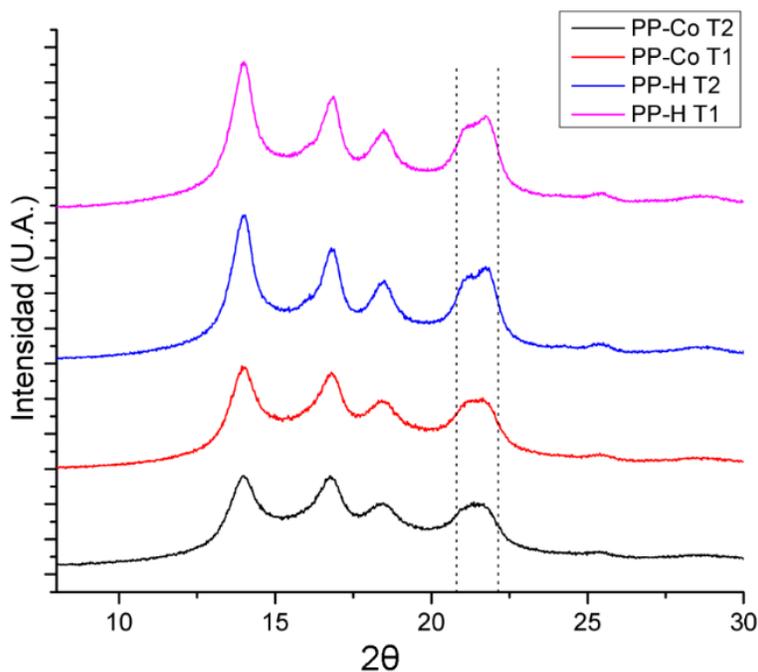


Figura 3.5. Comparación de difractogramas del PP-H y PP-Co.

3.3 Pruebas mecánicas

3.3.1 Flexión

En las figuras 3.6 y 3.7, se presentan los resultados de la resistencia a la flexión de cada una de las formulaciones desarrolladas a la misma temperatura (figura 3.6 a 7°C y figura 3.7 a 40°C). Es evidente una diferencia de la resistencia a la flexión entre las formulaciones con PP-H y PP-Co, y se debe principalmente a las características propias de los materiales, pues el PP-Co contiene etileno y reduce sus propiedades mecánicas [61]. En ambas temperaturas es apreciable el comportamiento de refuerzo mecánico que provee el negro de humo a los compuestos con PP-H, mientras que en el caso de las formulaciones con PP-Co existe una tendencia de estabilidad.

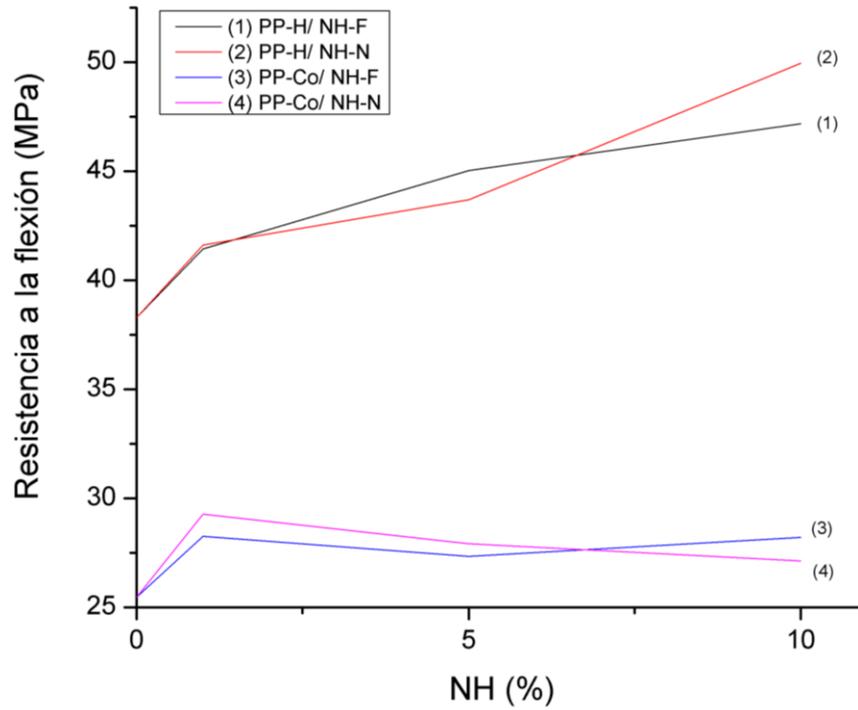


Figura 3.6. Resistencia a la flexión de los materiales a la Temperatura 1 (7°C).

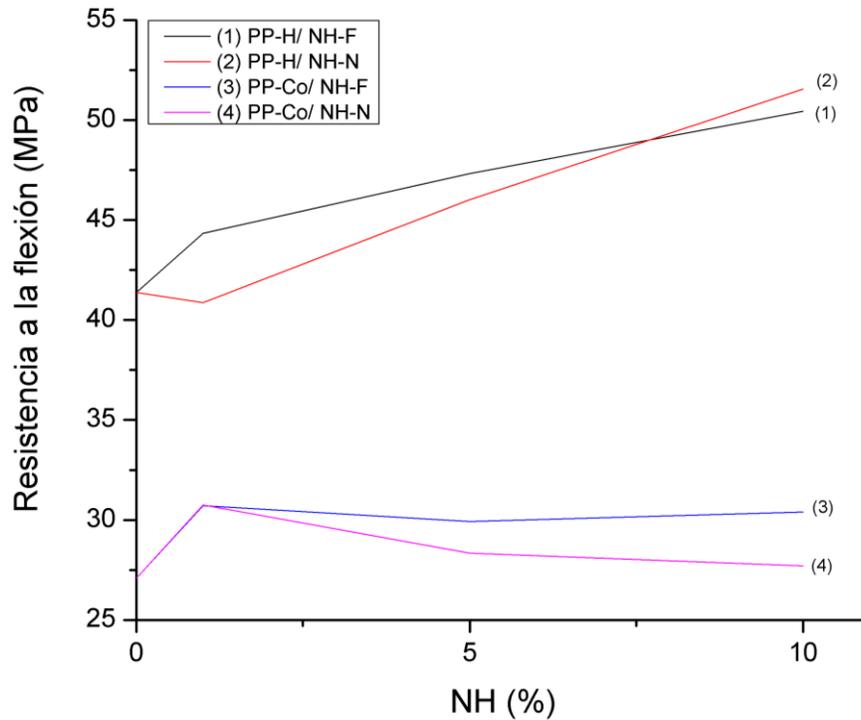


Figura 3.7. Resistencia a la flexión de los materiales a la Temperatura 2 (40°C).

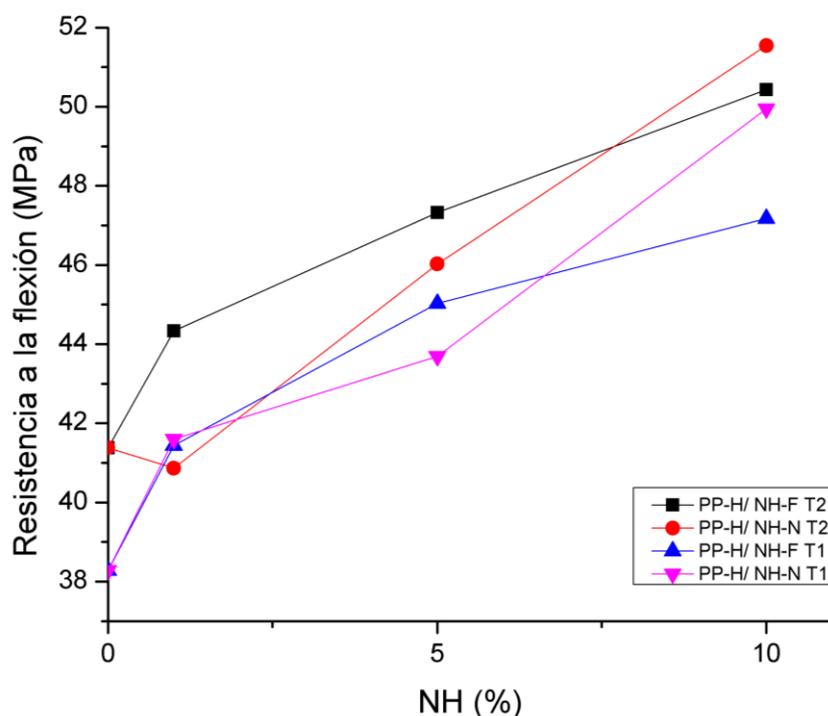


Figura 3.8. Resistencia de las formulaciones PP-H.

En la figura 3.8 se compara el comportamiento mostrado por los materiales compuestos de polipropileno homopolímero con el negro de humo normal o funcionalizado, inyectado en los moldes a T1 (7°C) y a T2 (40°C). Se aprecia el efecto de refuerzo mecánico otorgado por el negro de humo, con una tendencia de incremento en la resistencia a la flexión conforme aumenta el contenido de relleno. Esta se observó en otros trabajos como el de Zhu *et al.*, [138], mientras evaluaban compuestos de negro de humo y negro de humo modificado en una matriz de polipropileno. La resistencia a la flexión que los autores obtuvieron ascendió desde 37.8 MPa (0 % en peso de NH) a 43.8 MPa (10 % en peso de negro de humo) y 46.4 MPa (10 % en peso de negro de humo modificado). Una tendencia diferente se observó en el trabajo de López *et al.*, [7], donde compararon las propiedades mecánicas entre compuestos de polipropileno con negro de humo, grafito sintético y nanotubos de carbón. Para el caso de los compuestos de PP/NH, se incrementó la resistencia a la flexión hasta un 4 % en peso de negro de humo, y posteriormente disminuyó paulatinamente hasta un 15 % en peso, oscilando entre 58 y 64 MPa. Respecto al efecto de la temperatura en los compuestos con PP-H. También en la figura 3.8 se observa que los compuestos a T2 presentan mejor resistencia a la flexión,

debido a que poseen ligeramente una mayor cristalinidad (tabla 3.1). La temperatura del molde es un factor importante en el grado de cristalinidad del compuesto y ésta se relaciona directamente con las propiedades mecánicas del material [139]. Por otro lado, analizando el efecto de la funcionalización, se observa que la resistencia a la flexión es superior por parte de los compuestos con NH-F hasta alcanzar una concentración de 5 % en peso en ambas temperaturas, posteriormente los compuestos con NH-N alcanzan una mejor propiedad mecánica. Esto puede atribuirse nuevamente a que respecto a los compuestos con NH-N, las mezclas con NH-F poseen una menor cristalinidad (en concentración de 10 %).

De los resultados obtenidos en el presente trabajo, resalta que el material compuesto polipropileno-negro de humo no funcionalizado, presenta una resistencia a la flexión similar en ambas temperaturas, siendo 49.95 MPa y 51.54 MPa para T1 y T2, respectivamente. Se esperaba que existiera una mayor diferencia en la resistencia a la flexión entre ambas temperaturas debido a que se ha encontrado que a una menor temperatura de molde se pueden inducir defectos internos del compuesto a causa de vacíos y sectores frágiles que disminuyen las propiedades mecánicas [69, 140]. La diferencia en la resistencia a la flexión de todos los materiales en ambas temperaturas no es muy grande, resultados similares se han detectado en otros trabajos [141].

En el caso del PP-Co se observa (figura 3.9) un efecto positivo en el uso de negro de humo funcionalizado, debido posiblemente a que ocurrió una distribución más homogénea del relleno en la matriz polimérica por su menor cristalinidad, generando que no hubieran empaquetamientos localizados. Sin embargo, exceptuando a la formulación PP-Co/NH-N 1 % a T2 (40°C), sólo sobresale la formulación PP-Co/NH-F desarrollada a T2 (40°C), mientras que las demás permanecen por debajo de los 29 MPa para todos los porcentajes de contenido. Los valores adquiridos de la resistencia a la flexión se encuentran por encima de los obtenidos en trabajos como el de Lee *et al.*, [36].

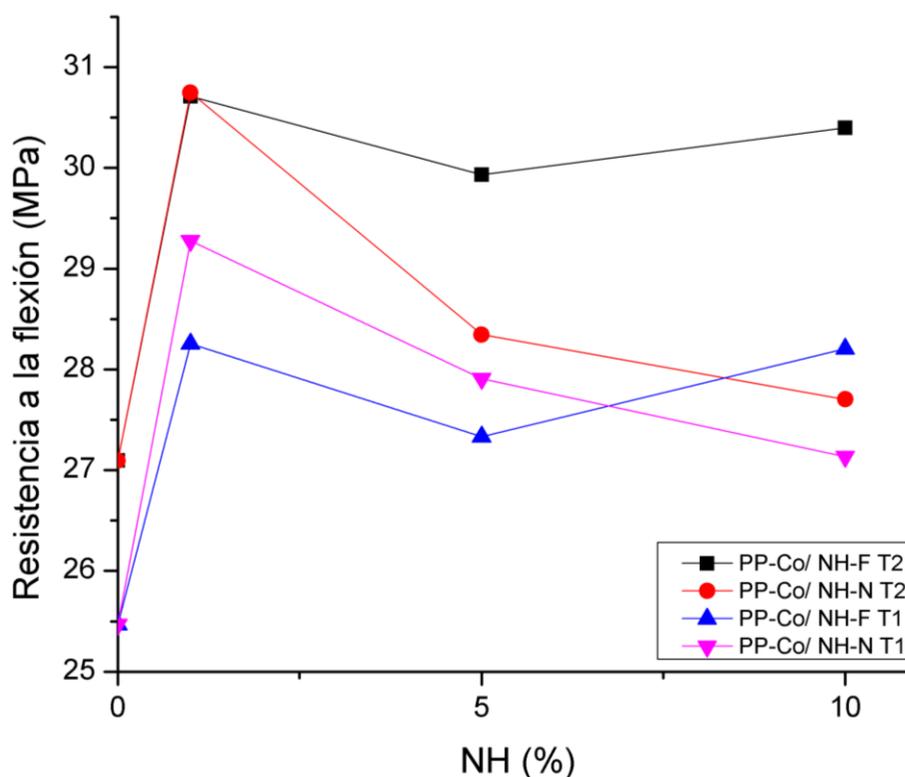


Figura 3.9. Resistencia de las formulaciones PP-Co.

Independientemente de las características de cada tipo de polipropileno y de que se denota una amplia variación entre los resultados obtenidos en las formulaciones PP-H y PP-Co, ambas series cumplen con los requerimientos de flexión para aplicación en platos bipolares cuyo valor mínimo es de 25 MPa [16-20], es decir, la temperatura de molde no afecta el uso de ninguna de las mezclas para el uso en platos bipolares.

3.3.2 Tensión

Como ocurrió en las pruebas de flexión, los datos obtenidos en las pruebas de tensión muestran una mayor tendencia de estabilidad para las formulaciones PP-Co, y una mejora en la fuerza de tensión para las mezclas PP-H, como se aprecia en la figura 3.10 para la Temperatura 1 (7°C) y en la figura 3.11 para la Temperatura 2 (40°C). La diferencia en la fuerza de tensión entre los compuestos de PP-H y PP-Co también es notoria. Chiu y Chiu

[142] compararon PP isotáctico y copolímero, obteniendo notables diferencias en las propiedades de los materiales. En general, los resultados de la fuerza de tensión y límite elástico de tensión mostraron que el PP-H posee mejores propiedades. Incluso cuando no concluyen la razón de ello, es atribuible a la inserción de otro monómero en el PP-Co.

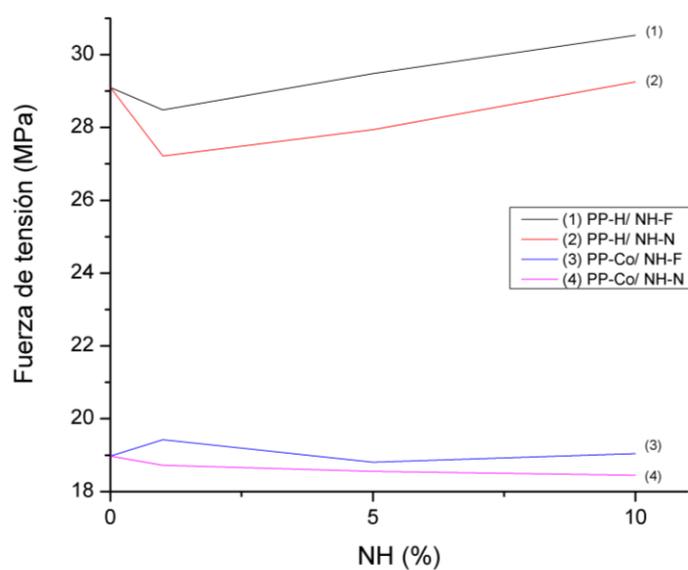


Figura 3.10. Fuerza de tensión de las formulaciones a la Temperatura 1 (7°C).

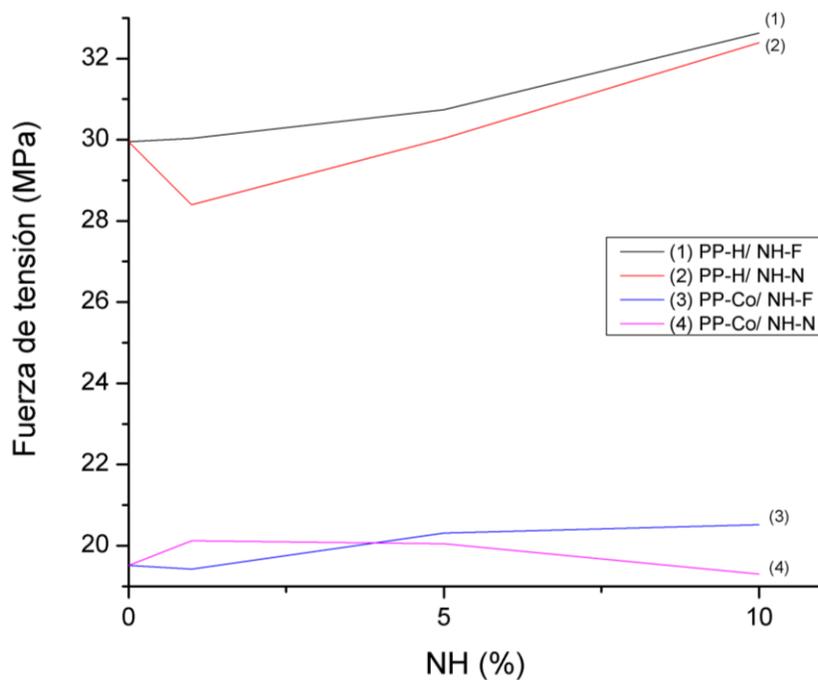


Figura 3.11. Fuerza de tensión de las formulaciones a la Temperatura 2 (40°C).

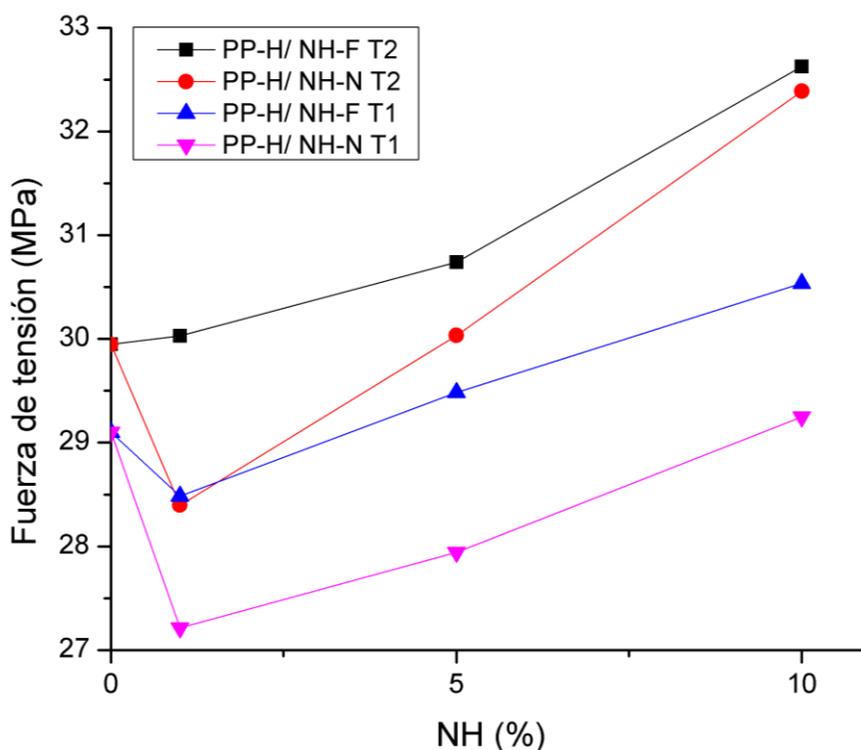


Figura 3.12. Tensión de las formulaciones PP-H.

En la figura 3.12 se observa el incremento en la fuerza de tensión de los compuestos PP-H en ambas temperaturas. Nuevamente se observa que una mayor temperatura de molde incrementa las propiedades mecánicas, pues los moldes más fríos inhiben una orientación relajada en los materiales y esto afecta las propiedades mecánicas [143]. El margen de diferencias entre ambas es de 3.38 MPa tomando el valor mayor (PP-H/NH-F 32.62 MPa) y al menor (PP-H/NH-N 29.24 MPa). La diferencia entre PP-H/ NH-F T1 y T2, es de escasos 2.09 MPa. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por autores como Kanbur [5], Kaynak [144], Chiu [142] y Zhou [145], quienes utilizaron PP como matriz polimérica y NH como relleno conductor. Kanbur *et al.*, [5] obtuvieron un incremento progresivo en la fuerza de tensión hasta un contenido de relleno del 40 %, de manera similar a los resultados presentados por Kaynak [144], donde se muestra un incremento en la fuerza de tensión de los compuestos de negro de humo/polipropileno, de 25 a 35 MPa para 15 y 40 % de contenido de relleno, respectivamente, causado por el efecto de refuerzo mecánico propio del negro de humo. Por otro lado, los experimentos de Zhou [145] alcanzaron un máximo en la fuerza de tensión aproximadamente con un 5 % de

contenido de relleno y posteriormente ocurrió un descenso alcanzando una zona estable (10-14 %). Chiu y Chiu [142] obtuvieron un comportamiento similar de descenso pasando de 33 a 28 MPa (13 y 31 % de relleno de contenido, respectivamente). Por su parte, Chodák [6] también obtuvo resultados de disminución de la fuerza de tensión conforme incrementa el contenido de relleno. Mediante moldeo por inyección, disminuyó de 41 MPa (0 % de contenido) a aproximadamente 33 MPa (40 % de contenido). El autor determinó que la reducción de fuerza de tensión con el incremento de relleno se debe probablemente a la formación de redes de negro de humo, insertando zonas de posibles fracturas.

Analizando el efecto de la funcionalización, ésta resulta en el reforzamiento del compuesto, debido a una dispersión homogénea del material pues se distribuyen mejor las zonas de posibles fracturas en el material compuesto y, con ello, se evita la formación de grandes aglomerados. También es atribuible a una orientación del relleno conductor en la dirección de la prueba [144].

En la figura 3.13 se presenta la fuerza de tensión de las formulaciones con PP-Co. En primera instancia, el valor máximo obtenido no superó los 21 MPa (PP-Co/NH-F 10 % T2). No existe un gran aumento en la fuerza de tensión, aunque se observa nuevamente que las formulaciones con NH-F son ligeramente superiores y se muestra una tendencia de incremento, mientras que para las formulaciones con NH-N dicha propiedad disminuye.

De acuerdo a los requerimientos establecidos por el Departamento de Energía, la fuerza de tensión debe presentar valores por arriba de 41 MPa [20]. Para el caso de las mezclas con PP-H desarrolladas en este trabajo, la fuerza de tensión oscila de 27 a 33 MPa, entre 9 y 14 MPa debajo del mínimo requerido, aunque se observa una tendencia de aumento y es posible que pueda alcanzarse el requerimiento mínimo para su aplicación en platos bipolares si se añade mayor contenido de relleno, tal como lo demostró Kanbur [5]. Para los compuestos con PP-Co, lo correspondiente se encuentra entre 18 y 21 MPa, es decir, menos de la mitad del mínimo necesitado para su aplicación en platos bipolares.

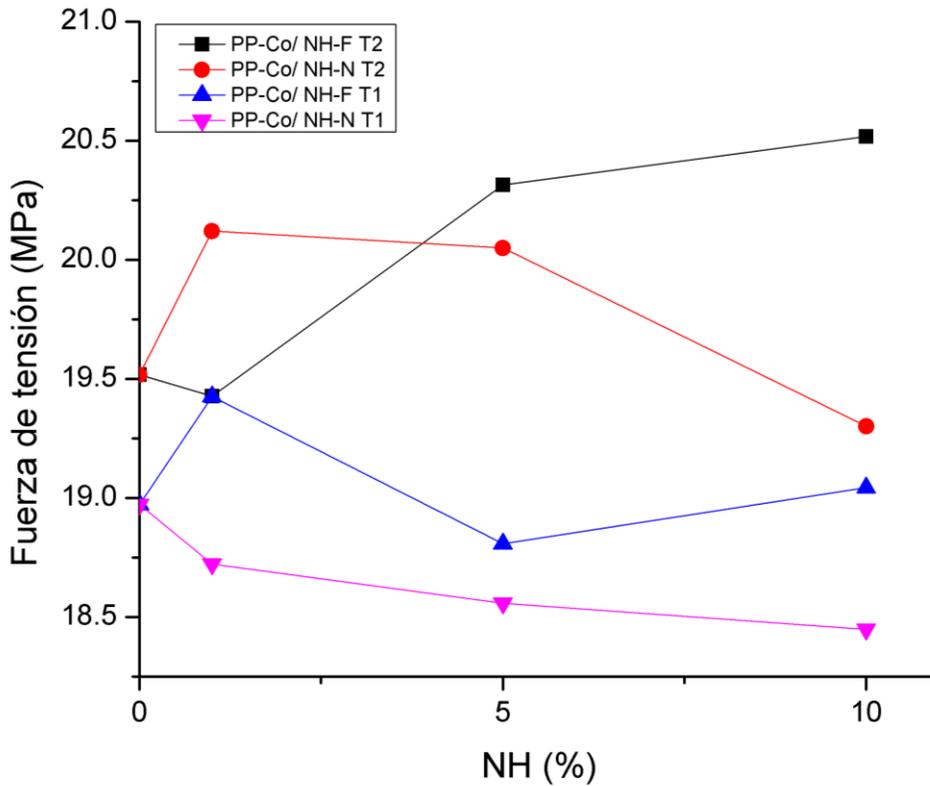


Figura 3.13. Tensión de las formulaciones PP-Co.

Otros autores [6, 142, 144, 146, 147] han desarrollado formulaciones de PP/NH como se observa en la tabla 3.2. A pesar de que varios de ellos usan un mayor contenido de relleno, la fuerza de tensión no difiere mucho de los resultados obtenidos en este trabajo de tesis incluso utilizando la T1 en el molde de inyección. Al hacer un análisis comparativo respecto de los resultados obtenidos de resistencia a la flexión y fuerza de tensión, mecánicamente no habría mayores implicaciones si se decide utilizar la Temperatura 1 en los moldes en el proceso de inyección.

Tabla 3.2. Resumen de propiedades mecánicas reportadas para compuestos PP/NH.

Autor	Contenido de relleno (% en peso)	Fuerza de Tensión (MPa)			
		PP-H/NH-N	PP-H/NH-F	PP-Co/NH-N	PP-Co/NH-F
Chiu [142]	0			31	
	13			33	
	31			28	
Kaynak [144]	0			29	
	15			25	
	40			35	
Petrovic [146]	0			29	
	15			28	
	25			26	
Narkis [147]	15			22	
Chodak [6]	0*			41	
	0**			36	
	10*			36	
	10**			31	
Resultados obtenidos en este trabajo	0 ^a	29.1	29.1	18.9	18.9
	1 ^a	27.2	29.6	18.7	19.4
	5 ^a	27.9	28.8	18.5	18.8
	10 ^a	29.4	30.1	18.4	19.0
	0 ^b	29.9	29.9	19.5	19.5
	1 ^b	28.4	30.0	20.1	19.4
	5 ^b	30.0	30.7	20.0	20.3
	10 ^b	32.4	32.6	19.3	20.5

Símbolos:
 * - moldeo por inyección
 ** - moldeo por compresión
 a - moldeo a 7 °C
 b- moldeo a 40 °C

3.4 Pruebas de resistividad

En la figura 3.14 se presentan los valores de resistividad obtenidos de las mediciones a todas las muestras a través del plano, para ambas temperaturas. Se reunieron todas las mediciones en una misma gráfica pues se encontró que independientemente del tipo de polipropileno, temperatura de molde, la cantidad y tipo de relleno, la resistividad se mantiene por encima del orden de los GΩ.cm, incluso cuando el contenido de relleno alcanzó 10 %, una concentración más alta del umbral de percolación encontrado por

autores como Kanbur [5] y Zois [86] (2 y 5 % en peso, respectivamente). Se observa que la resistividad de los materiales permanece relativamente constante.

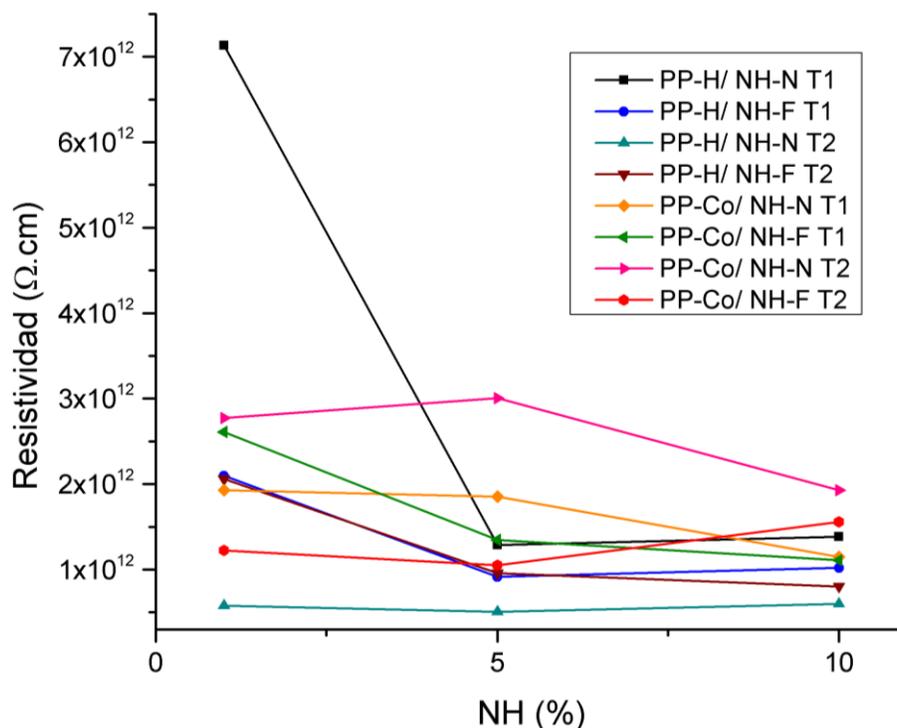


Figura 3.14 Resistividad de los compuestos a través del plano.

Analizando el efecto de la temperatura de molde, se denota que, para el caso de las mezclas con PP-Co, la resistividad es ligeramente menor en los compuestos a T1 (7°C); mientras que para las mezclas con PP-H, ocurre lo contrario pues el compuesto con NH-N a T2 (40°C) se encuentra aproximadamente un orden por debajo de su similar a T1. Respecto al tipo de relleno, todas las mezclas con NH-F (exceptuando el compuesto con PP-H a T2) presentan una disminución de resistividad comparadas con sus similares con NH-N, aunque podría considerarse que no es una variación importante teniendo en cuenta el orden de magnitud manejado.

Con base en estos resultados, se optó por medir la resistividad en el plano para analizar si los valores obtenidos a través del plano eran resultado de un umbral de percolación más elevado que el registrado en la literatura o si era debido a algún otro fenómeno, como errores de medición y la sensibilidad del equipo. Como tal, en la figura 3.15 se presentan

los resultados obtenidos para las mediciones en el plano de los materiales compuestos. Se encontró que sí existe una disminución en la resistividad más amplia que la observada en las mediciones a través del plano, principalmente para las mezclas de PP-H, exceptuando el compuesto con NH-F a T2. Para el caso de los compuestos con PP-Co, sólo existe una disminución importante para la mezcla con NH-N a T2, mientras que las demás permanecen en un intervalo de 4×10^{11} y 2×10^{12} Ωcm . Este suceso fue un fenómeno no esperado en la elaboración del proyecto pues, incluso cuando se conoce el efecto anisotrópico que tiene el carbono en sus diversas formas, se contemplaba obtener valores de resistividad a través del plano aproximados a los obtenidos en trabajos similares de mezclas NH/PP. Por tal motivo, se desarrollaron muestras adicionales mediante moldeo por compresión, con 5 y 10 % en peso de negro de humo, con la finalidad de comparar la resistividad a través y en el plano, buscando determinar si existía alguna diferencia debida al método de moldeo. En la figura 3.16 se observa la comparación de las resistividades obtenidas de las mezclas moldeadas por inyección de polipropileno homopolímero y compresión a través del plano; en la figura 3.17 se presenta la misma comparación para la medición de resistividad en el plano.

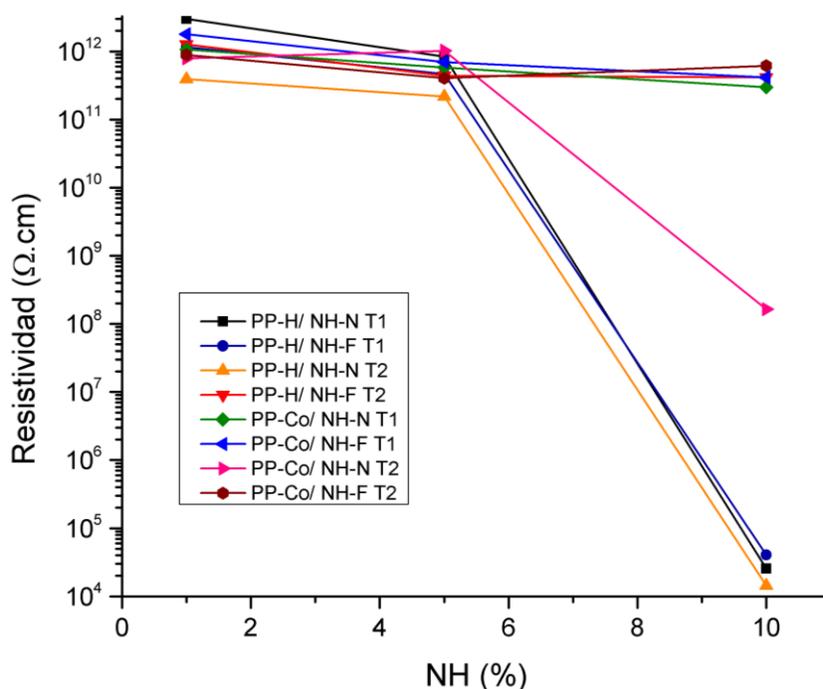


Figura 3.15. Resistividades de los compuestos en el plano.

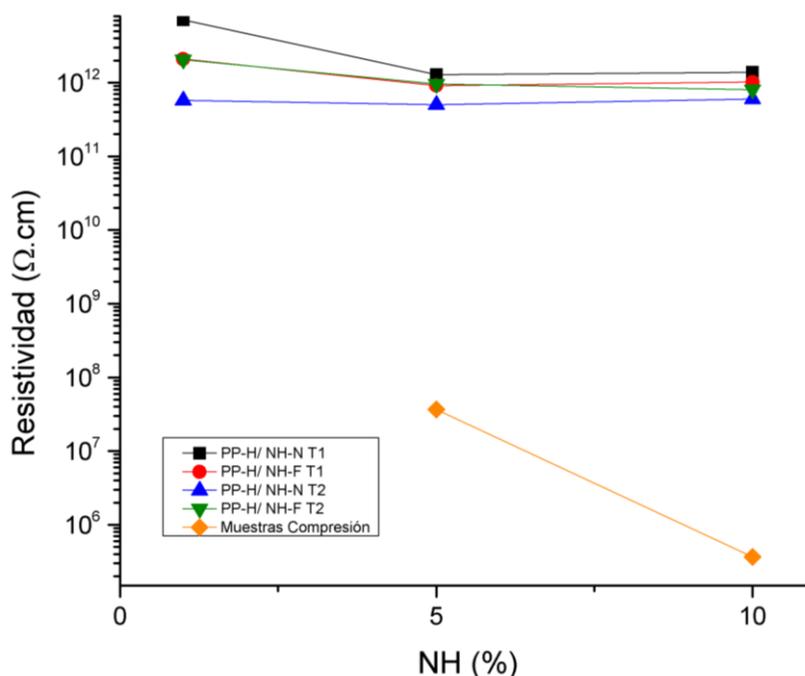


Figura 3.16. Comparación de resistividades a través del plano.

Tanto para las mediciones a través del plano como aquellas realizadas en el sentido del plano (ver figura 2.10 como referencia de los sentidos de la medición), se observa que las muestras realizadas mediante moldeo por compresión poseen una resistividad menor que las desarrolladas por inyección, incluso con un 5 % en peso de negro de humo. En el caso de la medición a través del plano, existe una disminución de resistividad de 5 a 7 órdenes de magnitud para los contenidos de 5 y 10 % en peso, respectivamente. En los resultados de la resistividad en el plano, a pesar de que se observa una tendencia de reducción para los compuestos inyectados, las mezclas moldeadas por compresión son menos resistivas al 5 % por aproximadamente 6 órdenes de magnitud, mientras que ambas tienen valores similares al 10 % de contenido.

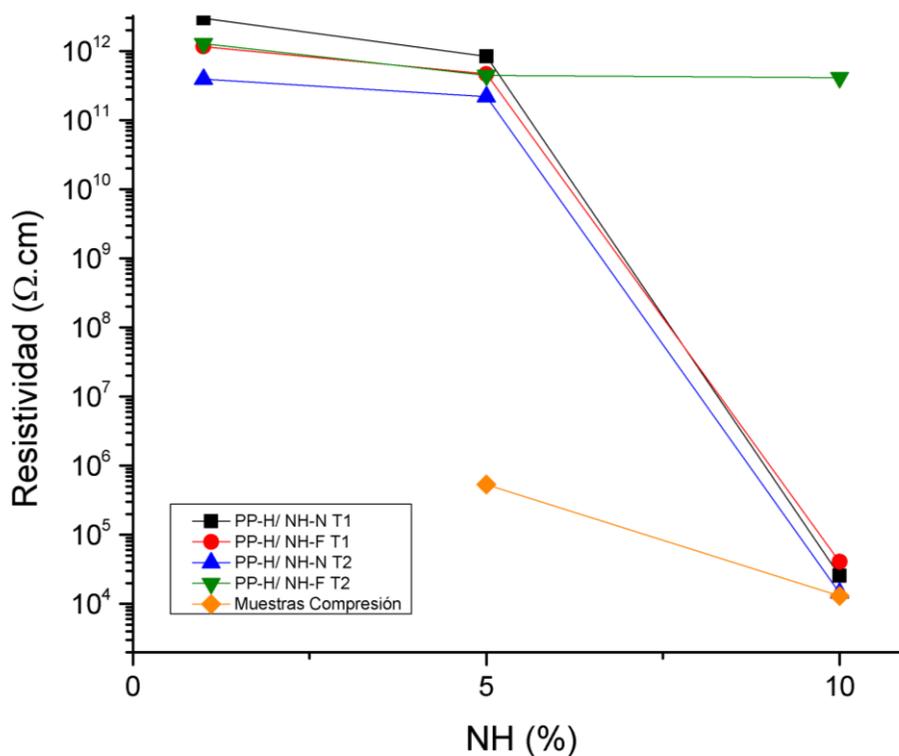


Figura 3.17. Comparación de resistividades en el sentido del plano.

Resumiendo, se encontró que la resistividad a través del plano, de manera general, no disminuye conforme incrementa el contenido de relleno, incluso cuando se alcanza un valor por encima del umbral de percolación. No obstante, la resistividad en el plano sí disminuye significativamente para la mayoría de las muestras elaboradas, principalmente los compuestos con PP-H. En las muestras moldeadas por compresión, se encuentra que la resistividad a través del plano sí muestra el comportamiento de disminución conforme al incremento de contenido de negro de humo obtenido por otros autores [5, 6], lo que llevó a indagar la razón por la cual los compuestos inyectados presentan una conductividad eléctrica muy baja. Comparando las muestras inyectadas con las moldeadas por compresión, se estableció que la diferencia entre ellas radica principalmente en el tipo de procesamiento. Sin embargo, en trabajos como el de Kanbur [5] también se realizaron muestras mediante moldeo por inyección y observó una tendencia de incremento de conductividad (reducción de resistividad) aún más marcada que en los resultados obtenidos en esta investigación. Realizando una observación física de las muestras

inyectadas y comprimidas, se notó que existía un brillo diferente entre las mezclas, siendo más opacos los compuestos moldeados por compresión que los inyectados (figura 3.18). Como tal, se encontró que el brillo en un compuesto se reduce con la presencia de un relleno, aunque esto depende del material y el procesamiento. En el moldeo por inyección se producen altas velocidades de cizalla que ocasiona que las partículas del relleno se alejen de la superficie concentrándose primordialmente en la parte central de la pieza inyectada. Así, en la pieza se genera una capa ausente de relleno [148]. Esto explicaría el hecho de que a través del plano, no se genera una conducción eléctrica completa pues en ambas caras podría encontrarse una ligera capa con poco o nada de relleno, es decir, dos capas aislantes que evitan se genere el flujo de electrones. Por otra parte, en las mediciones de la resistividad en el sentido del plano se obtuvieron valores acordes a la revisión bibliográfica, dado que las probetas fueron cortadas en su sección transversal y, por consiguiente, en las caras donde se colocaron los electrodos no existe la capa de polímero sin relleno.

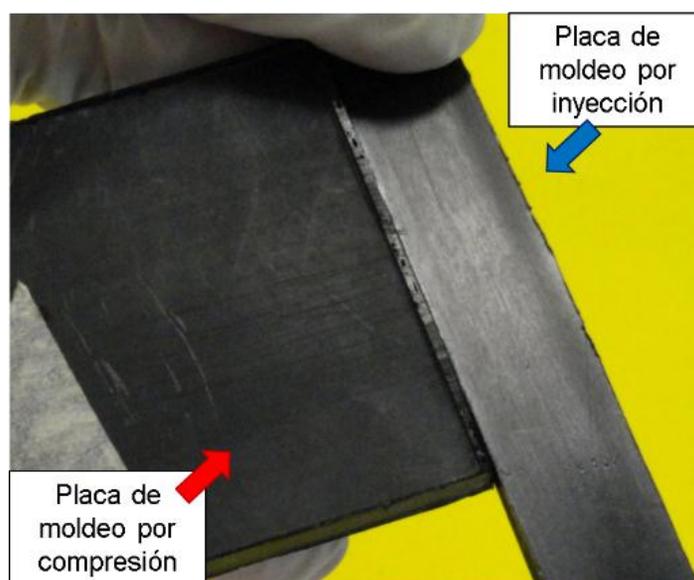


Figura 3.18. Comparación de brillo de placas moldeadas.

3.5 Microscopía electrónica de barrido

Este análisis se realizó para observar el posible desarrollo de la capa polimérica causado a partir del proceso de inyección y que podría ocasionar la alta resistividad encontrada en los compuestos. A pesar de que no en todas se aprecia claramente, en la probeta de PP-H con NH-F inyectada con molde a 7°C se observa a lo largo del borde una posible capa, como se presenta en la figura 3.19.

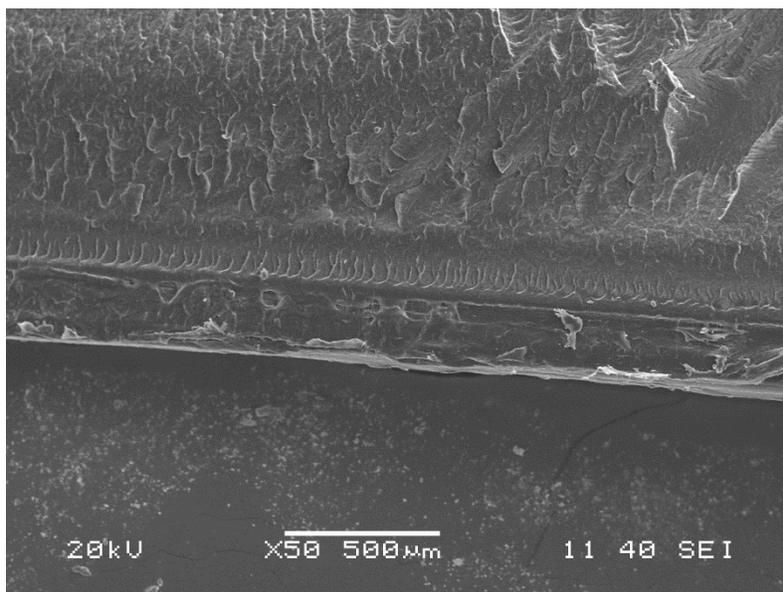


Figura 3.19. Micrografía del compuesto PP-H/NH-F T1 (7°C).

CONCLUSIONES

En el presente trabajo de tesis se estudió el efecto que tiene (i) la temperatura de molde, (ii) la dispersión del relleno conductor en la matriz polimérica y (iii) la cristalinidad del material, sobre la conductividad eléctrica de un compuesto de negro de humo/polipropileno con la finalidad de aplicarlo como plato bipolar

- El análisis de FT-IR mostró la presencia de algunas bandas atribuidas a la presencia de grupos funcionales ácidos, como las ubicadas en 2900 y 2988 cm^{-1} propias de enlaces C-H y O-H. Se encontraron también bandas de grupos nitrato en 1393 cm^{-1} , enlaces C-O y O-H en 1224 cm^{-1} , y enlaces C-N en 1065 cm^{-1} . Esto nos indica que se realizó la funcionalización del negro de humo.
- En la difracción de rayos X se encontraron las fases de PP α (110), (040), (130) y (060) en 2θ aproximadamente igual a 14.01, 16.85, 18.5° y 25.4° respectivamente. Además, entre 21 y 22° se presentó una combinación de fase α [(111), (131) y (041)] y fase β (301) de PP. Para los compuestos PP-H/NH-N, se aprecia una línea de difracción del plano (300) de la fase β de PP. Por otro lado, no se encontró una variación importante en el tamaño promedio de cristal entre las dos temperaturas de molde usadas.
- Para el caso de las pruebas de flexión, se observó un incremento en la resistencia de acuerdo al incremento de la concentración de relleno en las formulaciones con PP-H, en ambas temperaturas de molde de inyección (7 y 40 °C), mientras que los compuestos con PP-Co mostraron un ligero incremento y una posterior estabilidad. En todos los compuestos, la resistencia de flexión se encuentra por arriba del límite mínimo establecido por el Departamento de Energía para el uso en platos bipolares.
- En las pruebas mecánicas de tensión, se observó un comportamiento de refuerzo mecánico positivo para el caso de las formulaciones con PP-H en ambas temperaturas de molde (7 y 40°C), mientras que las mezclas con PP-Co no mostraron una variación significativa. Para las mezclas con PP-H, la fuerza de tensión se encuentra entre 9 y 14 MPa debajo del mínimo requerido establecido por el Departamento de Energía (41 MPa). Para los compuestos con PP-Co, la

fuerza de tensión correspondiente se encuentra por debajo de la mitad del mínimo necesitado, aunque para las mezclas PP-H se observa una tendencia de aumento y es posible que pueda alcanzarse el requerimiento mínimo para su aplicación en platos bipolares si se añade mayor contenido de relleno. En el caso de las muestras con NH-F, se observó una mejora en la fuerza de tensión. Esto debido probablemente a que con la dispersión del material se reducen los aglomerados y ocurre una mejor distribución de las zonas de fracturas. También es posible que ocurra una orientación del relleno conductor en la dirección de la prueba. Respecto al efecto de la temperatura, el uso de una menor temperatura de molde (7 °C) afecta al material y reduce la fuerza de tensión, aunque la disminución no es muy grande.

- En la medición de resistividad eléctrica a través del plano, no existió una variación para ninguno de los compuestos desarrollados en diferentes porcentajes de contenido de relleno y temperaturas. Este fenómeno puede deberse al efecto que tiene una alta velocidad de cizalla en el proceso de moldeo por inyección, el cual hace que las partículas de relleno se “alejen” de la superficie y colocando la mayor parte en la zona central, formando de tal manera una capa con escasez de negro de humo que podría actuar como aislante.
- Por otro lado, en la medición de resistividad eléctrica en el plano, los valores obtenidos son similares a los reportados en la bibliografía revisada, lo cual puede explicarse por el hecho de que las placas medidas fueron cortadas de las muestras inyectadas en su sección transversal, sugiriendo que en las caras de contacto de los electrodos no existe la capa formada inicialmente en el moldeo. No obstante, algunos compuestos no muestran una resistividad similar, es decir, se mantiene un valor elevado considerando el porcentaje de contenido de relleno, y puede deberse a la influencia del corte realizado: los compuestos con PP-H fueron marcados y fracturados, mientras que las mezclas con PP-Co, al intentar fracturarse mostraron un ligero estiramiento (fluidez del polímero), generando una capa.
- El análisis mediante microscopía electrónica de barrido mostró en algunos de los compuestos lo que podría ser la capa generada por el método de moldeo utilizado y que no permite que exista el contacto directo entre los electrodos usados en la

medición y el contenido de relleno presente en el compuesto, es decir, la capa que actúa como semi-aislante.

Al hacer un análisis comparativo respecto de los resultados obtenidos de resistencia a la flexión y fuerza de tensión, mecánicamente no habría mayores implicaciones si se decide utilizar la Temperatura 1 (7°C) en los moldes en el proceso de inyección. Sin embargo, la temperatura de molde tuvo un efecto negativo en la resistividad eléctrica del material. A pesar de que los compuestos son conductores eléctricos en la dirección paralela de las probetas (en el sentido del plano), en un plato bipolar es primordial que tenga baja resistividad eléctrica en el eje perpendicular, es decir, a través del plano.

PERSPECTIVAS

El incremento del contenido de contenido de negro de humo podría mostrar un mejoramiento en las propiedades mecánicas y eléctricas, de manera que se alcanzaría el mínimo requerido para aplicación en platos bipolares del Departamento de Energía.

El uso de tipos de relleno conductor adicionales crearía una interacción sinérgica en el compuesto, mejorando las propiedades mecánicas y eléctricas. Se recomienda uso de grafito y nanotubos de carbón.

Elaborar compuestos mediante moldeo por compresión con las temperaturas de molde utilizadas en este proyecto para comparar y analizar si se desarrolla un efecto similar que intervenga en la resistividad eléctrica del material.

REFERENCIAS

1. Arvelo F.; Padrón I., The Energy Challenge...The Hydrogen, *Journal of Maritime Research* **2**(2), 51-64, 2005
2. Seth, D., Hydrogen futures: toward a sustainable energy system, *Int J Hydrogen Energy* **27**(3), 235-264, 2002
3. Haddadi-Asl, V.; Mohammadi, T., Effect of Processing Methods and Conditions on Properties of Conductive Carbon-Polyolefins Composite, *Iran Polym J* **5**(3), 153-164, 1996
4. Hwang, T. Y.; Kim, H. J.; Ahn, Y.; Lee, J. W., Influence of twin screw extrusion processing condition on the properties of polypropylene/multi-walled carbon nanotube nanocomposites, *Korea-Aust Rheol J* **22**(2), 141-148, 2010
5. Kanbur, Y.; Küçükyavuz, Z., Electrical and Mechanical Properties of Polypropylene/Carbon Black Composites, *J Reinf Plast Comp* **28**(18), 2251-2260, 2009
6. Chodák, I.; Omastová, M.; Pionteck, J., Relation between electrical and mechanical properties of conducting polymer composites, *J Appl Polym Sci* **82**(8), 1903-1906, 2001
7. López Gaxiola, D.; Jubinski, M. M.; Keith, J. M.; King, J. A.; Miskioglu, I., Effects of carbon fillers on tensile and flexural properties in polypropylene-based resins, *J Appl Polym Sci* **118**(3), 1620-1633, 2010
8. Thomas, S.; Zalbowitz, M.; Gill, D., *Fuel Cells: Green Power*. 2006, Los Alamos National Laboratory.
9. Eg; Services, G., *Fuel cell handbook [electronic resource] / EG&G Technical Services, Inc*, U.S. Dept. of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, Morgantown, WV :, 2004,
10. Wilkinson, D. P., *Proton exchange membrane fuel cells : materials properties and performance*, CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2010,
11. Larminie, J.; Dicks, A., *Fuel Cell Systems Explained (2nd Edition)*, John Wiley & Sons.
12. Hermann, A.; Chaudhuri, T.; Spagnol, P., Bipolar plates for PEM fuel cells: A review, *Int J Hydrogen Energy* **30**(12), 1297-1302, 2005
13. Jayakumar, K.; Pandiyan, S.; Rajalakshmi, N.; Dhathathreyan, K. S., Cost-benefit analysis of commercial bipolar plates for PEMFC's, *J Power Sources* **161**(1), 454-459, 2006
14. Bar-On, I.; Kirchain, R.; Roth, R., Technical cost analysis for PEM fuel cells, *J Power Sources* **109**(1), 71-75, 2002
15. Davies, D. P.; Adcock, P. L.; Turpin, M.; Rowen, S. J., Bipolar plate materials for solid polymer fuel cells, *J Appl Electrochem* **30**(1), 101-105, 2000
16. Hwang, I. U.; Yu, H. N.; Kim, S. S.; Lee, D. G.; Suh, J. D.; Lee, S. H.; Ahn, B. K.; Kim, S. H.; Lim, T. W., Bipolar plate made of carbon fiber epoxy composite for polymer electrolyte membrane fuel cells, *J Power Sources* **184**(1), 90-94, 2008
17. Antunes, R. A.; de Oliveira, M. C. L.; Ett, G.; Ett, V., Carbon materials in composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: A review of the main challenges to improve electrical performance, *J Power Sources* **196**(6), 2945-2961, 2011
18. Antunes, R. A.; Oliveira, M. C. L.; Ett, G.; Ett, V., Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review, *Int J Hydrogen Energy* **35**(8), 3632-3647, 2010
19. Middelmann, E.; Kout, W.; Vogelaar, B.; Lenssen, J.; de Waal, E., Bipolar plates for PEM fuel cells, *J Power Sources* **118**(1-2), 44-46, 2003

20. Besmann, T. M.; Klett, J. W.; Henry, J. J.; Lara-Curzio, E., Carbon/Carbon Composite Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J Electrochem Soc* **147**(11), 4083-4086, 2000
21. Tawfik, H.; Hung, Y.; Mahajan, D., Metal bipolar plates for PEM fuel cell—A review, *J Power Sources* **163**(2), 755-767, 2007
22. Dobrovolskii, Y.; Ukshe, A.; Levchenko, A.; Arkhangel'skii, I.; Ionov, S.; Avdeev, V.; Aldoshin, S., Materials for bipolar plates for proton-conducting membrane fuel cells, *Russ J Gen Chem* **77**(4), 752-765, 2007
23. Yuan X Z; H J Wang; J J Zhang, Bipolar plates for PEM fuel cells - From materials to processing, *J New Mat Elect Syst* **8**257–267, 2005
24. Lee, S.-J.; Huang, C.-H.; Lai, J.-J.; Chen, Y.-P., Corrosion-resistant component for PEM fuel cells, *J Power Sources* **131**(1–2), 162-168, 2004
25. Choi, H. S.; Han, D. H.; Hong, W. H.; Lee, J. J., (Titanium, chromium) nitride coatings for bipolar plate of polymer electrolyte membrane fuel cell, *J Power Sources* **189**(2), 966-971, 2009
26. Huang, I.-B., Evaluation of silver-coated stainless steel bipolar plates for fuel cell applications, *J Power Sources* **196**(18), 7649-7653, 2011
27. Chung, C.-Y.; Chen, S.-K.; Chiu, P.-J.; Chang, M.-H.; Hung, T.-T.; Ko, T.-H., Carbon film-coated 304 stainless steel as PEMFC bipolar plate, *J Power Sources* **176**(1), 276-281, 2008
28. Lee, Y.-B.; Lim, D.-S., Electrical and corrosion properties of stainless steel bipolar plates coated with a conduction polymer composite, *Curr Appl Phys* **10**(2, Supplement), S18-S21, 2010
29. Show, Y.; Takahashi, K., Stainless steel bipolar plate coated with carbon nanotube (CNT)/polytetrafluoroethylene (PTFE) composite film for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), *J Power Sources* **190**(2), 322-325, 2009
30. Yang, L.-j.; Yu, H.-j.; Jiang, L.-j.; Zhu, L.; Jian, X.-y.; Wang, Z., Graphite-polypyrrole coated 316L stainless steel as bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells, *Int J Min Met Mater* **18**(1), 53-58, 2011
31. Show, Y., Electrically conductive amorphous carbon coating on metal bipolar plates for PEFC, *Surf Coat Tech* **202**(4–7), 1252-1255, 2007
32. Wang, S.-H.; Peng, J.; Lui, W.-B.; Zhang, J.-S., Performance of the gold-plated titanium bipolar plates for the light weight PEM fuel cells, *J Power Sources* **162**(1), 486-491, 2006
33. Wang, S.-H.; Peng, J.; Lui, W.-B., Surface modification and development of titanium bipolar plates for PEM fuel cells, *J Power Sources* **160**(1), 485-489, 2006
34. Joseph, S.; McClure, J. C.; Sebastian, P. J.; Moreira, J.; Valenzuela, E., Polyaniline and polypyrrole coatings on aluminum for PEM fuel cell bipolar plates, *J Power Sources* **177**(1), 161-166, 2008
35. Guo, N.; Leu, M. C., Effect of different graphite materials on the electrical conductivity and flexural strength of bipolar plates fabricated using selective laser sintering, *Int J Hydrogen Energy* **37**(4), 3558-3566, 2012
36. Lee, J. H.; Jang, Y. K.; Hong, C. E.; Kim, N. H.; Li, P.; Lee, H. K., Effect of carbon fillers on properties of polymer composite bipolar plates of fuel cells, *J Power Sources* **193**(2), 523-529, 2009
37. Dhrab, S. S.; Sopian, K.; Alghoul, M. A.; Sulaiman, M. Y., Review of the membrane and bipolar plates materials for conventional and unitized regenerative fuel cells, *Renew Sust Energ Rev* **13**(6–7), 1663-1668, 2009

38. Cunningham, B.; Baird, D. G., The development of economical bipolar plates for fuel cells, *J Mater Chem* **16**(45), 4385-4388, 2006
39. Huang, J.; Baird, D. G.; McGrath, J. E., Development of fuel cell bipolar plates from graphite filled wet-lay thermoplastic composite materials, *J Power Sources* **150**(0), 110-119, 2005
40. Peters, S. T., *Handbook of Composites (2nd Edition)*, Springer - Verlag, 1998.
41. Wypych, G., *Handbook of Fillers (3rd Edition)*, ChemTec Publishing.
42. Pierson, H. O., *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes - Properties, Processing and Applications*. 1993, William Andrew Publishing/Noyes.
43. Planes, E.; Flandin, L.; Alberola, N., Polymer Composites Bipolar Plates for PEMFCs, *Energy Procedia* **20**(0), 311-323, 2012
44. Bal, S.; Samal, S. S., Carbon nanotube reinforced polymer composites—A state of the art, *Bulletin of Materials Science* **30**(4), 379-386, 2007
45. Liu, Y.; Kumar, S., Polymer/Carbon Nanotube Nano Composite Fibers—A Review, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2014
46. Russameeden Adjima; Pumchusak Jantrawan, Preparation of Fiber-Reinforced Electrically Conducting Polypropylene Composites by Wet-Lay Process for Use as Bipolar Plates in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *Journal of Metals, Materials and Minerals* **18**(2), 121-124, 2008
47. Derieth, T.; Bandlamudi, G.; Beckhaus, P.; Kreuz, C. M., F., Development of Highly Filled Graphite Compounds as Bipolar Plate Materials for Low and High Temperature PEM Fuel Cells, *J New Mat Elect Syst* **11**21-29, 2008
48. Iqbal, A.; Frommann, L.; Saleem, A.; Ishaq, M., The effect of filler concentration on the electrical, thermal, and mechanical properties of carbon particle and carbon fiber-reinforced poly(styrene-co-acrylonitrile) composites, *Polym Composite* **28**(2), 186-197, 2007
49. Probst, N.; Grivei, E., Structure and electrical properties of carbon black, *Carbon* **40**(2), 201-205, 2002
50. Saito, R.; Fujita, M., Electronic structure of chiral graphene tubules, *Appl Phys Lett* **60**(18), 2204, 1992
51. Kutz, M., *Handbook of Materials Selection*, John Wiley & Sons.
52. *Nanocomposites with Unique Properties and Applications in Medicine and Industry*, InTech, 2011,
53. Rotheron, R. N., *Particulate-Filled Polymer Composites (2nd Edition)*, Smithers Rapra Technology.
54. Greenwood, P.; Chen, R.; Thring, R. H., Polyethylene-carbon material for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plates, *P I Mech Eng L-J Mat* **222**(3), 197-208, 2008
55. Kim, Y.; Kim, D.; Kim, J.; Kim, S.; Kim, W.; Lee, H., Effects of filler characteristics and processing conditions on the electrical, morphological and rheological properties of PE and PP with conductive filler composites, *Macromol Res* **17**(2), 110-115, 2009
56. Radhakrishnan, S.; Ramanujam, B. T. S.; Adhikari, A.; Sivaram, S., High-temperature, polymer-graphite hybrid composites for bipolar plates: Effect of processing conditions on electrical properties, *J Power Sources* **163**(2), 702-707, 2007
57. Mighri, F.; Huneault, M. A.; Champagne, M. F., Electrically conductive thermoplastic blends for injection and compression molding of bipolar plates in the fuel cell application, *Polym Eng Sci* **44**(9), 1755-1765, 2004

58. Wu, M.; Shaw, L. L., A novel concept of carbon-filled polymer blends for applications in PEM fuel cell bipolar plates, *Int J Hydrogen Energ* **30**(4), 373-380, 2005
59. Arai, T.; Tominaga, Y.; Asai, S.; Sumita, M., A study on correlation between physical properties and interfacial characteristics in highly loaded graphite-polymer composites, *J Polym Sci Pol Phys* **43**(18), 2568-2577, 2005
60. Blunk, R. H. J.; Lisi, D. J.; Yoo, Y.-E.; Tucker, C. L., Enhanced conductivity of fuel cell plates through controlled fiber orientation, *AIChE J* **49**(1), 18-29, 2003
61. Maier, C.; Calafut, T., *Polypropylene - The Definitive User's Guide and Databook*. 1998, William Andrew Publishing/Plastics Design Library.
62. Zhang, W.; Dehghani-Sanij, A.; Blackburn, R., Carbon based conductive polymer composites, *J Mater Sci* **42**(10), 3408-3418, 2007
63. Jennings, B. R.; Parslow, K., Particle Size Measurement: The Equivalent Spherical Diameter, *P Roy Soc Lond A Mat* **419**(1856), 137-149, 1988
64. Jing, X.; Zhao, W.; Lan, L., The effect of particle size on electric conducting percolation threshold in polymer/conducting particle composites, *J Mater Sci Lett* **19**(5), 377-379, 2000
65. Göktürk, H. S.; Fiske, T. J.; Kalyon, D. M., Effects of particle shape and size distributions on the electrical and magnetic properties of nickel/polyethylene composites, *J Appl Polym Sci* **50**(11), 1891-1901, 1993
66. Yi, J. Y.; Choi, G. M., Percolation Behavior of Conductor-Insulator Composites with Varying Aspect Ratio of Conductive Fiber, *J Electroceram* **3**(4), 361-369, 1999
67. Huang, J.-C., Carbon black filled conducting polymers and polymer blends, *Adv Polym Tech* **21**(4), 299-313, 2002
68. Jeon, K.; Warnock, S.; Ruiz-Orta, C.; Kismarhardja, A.; Brooks, J.; Alamo, R. G., Role of matrix crystallinity in carbon nanotube dispersion and electrical conductivity of iPP-based nanocomposites, *J Polym Sci Pol Phys* **48**(19), 2084-2096, 2010
69. Turan, C.; Cora, Ö. N.; Koç, M., Effect of manufacturing processes on contact resistance characteristics of metallic bipolar plates in PEM fuel cells, *Int J Hydrogen Energ* **36**(19), 12370-12380, 2011
70. Moosa Balali, O.; Seyed Jamal, H.; Mohammad, B.-J. A., Gorgi,, Forming Metallic Micro-Feature Bipolar Plates for Fuel Cell Using Combined Hydroforming and Stamping Processes, *Iranica Journal of Energy & Environment* **4**(2), 91-98, 2013
71. Jin, C. K.; Kang, C. G., Fabrication process analysis and experimental verification for aluminum bipolar plates in fuel cells by vacuum die-casting, *J Power Sources* **196**(20), 8241-8249, 2011
72. Lee, S.-J.; Chen, Y.-P.; Huang, C.-H., Electroforming of metallic bipolar plates with micro-featured flow field, *J Power Sources* **145**(2), 369-375, 2005
73. Shyu, R.; Yang, H.; Lee, J.-H., Micro-electroforming metallic bipolar electrodes for mini-DMFC stacks, *Microsyst Technol* **15**(8), 1265-1271, 2009
74. Bralla, J. G., *Handbook of Manufacturing Processes - How Products, Components and Materials are Made*, Industrial Press.
75. Ratna, D., *Handbook of Thermoset Resins*, Smithers Rapra Technology.
76. Wang, H.; Sweikart, M. A.; Turner, J. A., Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells, *J Power Sources* **115**(2), 243-251, 2003
77. Wind, J.; Späh, R.; Kaiser, W.; Böhm, G., Metallic bipolar plates for PEM fuel cells, *J Power Sources* **105**(2), 256-260, 2002

78. Heinzl, A.; Mahlendorf, F.; Niemzig, O.; Kreuz, C., Injection moulded low cost bipolar plates for PEM fuel cells, *J Power Sources* **131**(1–2), 35-40, 2004
79. Chen, W.; Liu, Y.; Xin, Q., Evaluation of a compression molded composite bipolar plate for direct methanol fuel cell, *Int J Hydrogen Energ* **35**(8), 3783-3788, 2010
80. Dweiri, R.; Sahari, J., Electrical properties of carbon-based polypropylene composites for bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC), *J Power Sources* **171**(2), 424-432, 2007
81. Petrach, E.; Abu-Isa, I.; Xia Wang, Synergy Effects of Conductive Fillers on Elastomer Graphite Composite Material for PEM Fuel Cell Bipolar Plates, *J Compos Mater* **44**(13), 1665-1676, 2010
82. O'Farrell, C.; Gerspacher, M.; Nikiel, L.; Worth, F., Carbon black dispersion by electrical measurements, *Kaut Gummi Kunstst* **53**(12), 701-710, 2000
83. Stauffer, D.; Aharony, A., *Introduction to Percolation Theory*, Taylor & Francis, 1992,
84. Yuan, Q.; Wu, D., Low percolation threshold and high conductivity in carbon black filled polyethylene and polypropylene composites, *J Appl Polym Sci* **115**(6), 3527-3534, 2010
85. Zhang, Q.-H.; Chen, D.-J., Percolation threshold and morphology of composites of conducting carbon black/polypropylene/EVA, *J Mater Sci* **39**(5), 1751-1757, 2004
86. Zois, H.; Apekis, L.; Omastová, M., Electrical properties of carbon black-filled polymer composites, *Macromolecular Symposia* **170**(1), 249-256, 2001
87. Sahoo, N. G.; Rana, S.; Cho, J. W.; Li, L.; Chan, S. H., Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes, *Prog Polym Sci* **35**(7), 837-867, 2010
88. Pan, Y.; Li, L.; Chan, S. H.; Zhao, J., Correlation between dispersion state and electrical conductivity of MWCNTs/PP composites prepared by melt blending, *Compos Part A-Appl S* **41**(3), 419-426, 2010
89. Ma, P.-C.; Siddiqui, N. A.; Marom, G.; Kim, J.-K., Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review, *Compos Part A-Appl S* **41**(10), 1345-1367, 2010
90. Liu, J.; Rinzler, A. G.; Dai, H.; Hafner, J. H.; Bradley, R. K.; Boul, P. J.; Lu, A.; Iverson, T.; Shelimov, K.; Huffman, C. B.; Rodriguez-Macias, F.; Shon, Y.-S.; Lee, T. R.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E., Fullerene Pipes, *Science* **280**(5367), 1253-1256, 1998
91. Zhang, X.; Sreekumar, T. V.; Liu, T.; Kumar, S., Properties and Structure of Nitric Acid Oxidized Single Wall Carbon Nanotube Films, *J Phys Chem B* **108**(42), 16435-16440, 2004
92. Cho, J. W.; Kim, J. W.; Jung, Y. C.; Goo, N. S., Electroactive Shape-Memory Polyurethane Composites Incorporating Carbon Nanotubes, *Macromol Rapid Comm* **26**(5), 412-416, 2005
93. Georgakilas, V.; Kordatos, K.; Prato, M.; Guldi, D. M.; Holzinger, M.; Hirsch, A., Organic Functionalization of Carbon Nanotubes, *J Am Chem Soc* **124**(5), 760-761, 2002
94. Zhang, Y.; Shi, Z.; Gu, Z.; Iijima, S., Structure modification of single-wall carbon nanotubes, *Carbon* **38**(15), 2055-2059, 2000
95. Hamon, M. A.; Chen, J.; Hu, H.; Chen, Y.; Itkis, M. E.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Haddon, R. C., Dissolution of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Adv Mater* **11**(10), 834-840, 1999
96. Chen, J.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Chen, Y.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Haddon, R. C., Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Science* **282**(5386), 95-98, 1998
97. Chen, J.; Rao, A. M.; Lyuksyutov, S.; Itkis, M. E.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Cohn, R. W.; Eklund, P. C.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E.; Haddon, R. C., Dissolution of Full-Length Single-Walled Carbon Nanotubes, *J Phys Chem B* **105**(13), 2525-2528, 2001

98. Rosca, I. D.; Watari, F.; Uo, M.; Akasaka, T., Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid, *Carbon* **43**(15), 3124-3131, 2005
99. Kukovecz, A.; Kramberger, C.; Holzinger, M.; Kuzmany, H.; Schalko, J.; Mannsberger, M.; Hirsch, A., On the Stacking Behavior of Functionalized Single-Wall Carbon Nanotubes, *J Phys Chem B* **106**(25), 6374-6380, 2002
100. Noh, J. S.; Schwarz, J. A., Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons, *Carbon* **28**(5), 675-682, 1990
101. Zawadzki, J., IR spectroscopic investigations of the mechanism of oxidation of carbonaceous films with HNO₃ solution, *Carbon* **18**(4), 281-285, 1980
102. Donnet, J. B.; Ehrburger, P., Carbon fibre in polymer reinforcement, *Carbon* **15**(3), 143-152, 1977
103. Otake, Y.; Jenkins, R. G., Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment, *Carbon* **31**(1), 109-121, 1993
104. Bigg, D. M., An Investigation of the Effect of Carbon Black Structure, Polymer Morphology, and Processing History on the Electrical Conductivity of Carbon-Black-Filled Thermoplastics, *J Rheol* **28**(5), 501-516, 1984
105. Boyer, S. A. E.; Robinson, P.; Ganet, P.; Melis, J. P.; Haudin, J. M., Crystallization of polypropylene at high cooling rates: Microscopic and calorimetric studies, *J Appl Polym Sci* **125**(6), 4219-4232, 2012
106. Bhattacharyya, A. R.; Sreekumar, T. V.; Liu, T.; Kumar, S.; Ericson, L. M.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E., Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite, *Polymer* **44**(8), 2373-2377, 2003
107. Wasiak, A.; Sajkiewicz, P.; Woźniak, A., Effects of cooling rate on crystallinity of i-polypropylene and polyethylene terephthalate crystallized in nonisothermal conditions, *J Polym Sci Pol Phys* **37**(20), 2821-2827, 1999
108. Nagasawa, S.; Fujimori, A.; Masuko, T.; Iguchi, M., Crystallisation of polypropylene containing nucleators, *Polymer* **46**(14), 5241-5250, 2005
109. Nandi, S.; Ghosh, A., Crystallization kinetics of impact modified polypropylene, *J Polym Res* **14**(5), 387-396, 2007
110. Sandler, J.; Broza, G.; Nolte, M.; Schulte, K.; Lam, Y. M.; Shaffer, M. S. P., Crystallization of Carbon Nanotube and Nanofiber Polypropylene Composites, *J Macromol Sci B* **42**(3-4), 479-488, 2003
111. Seo, M.-K.; Lee, J.-R.; Park, S.-J., Crystallization kinetics and interfacial behaviors of polypropylene composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes, *Mat Sci Eng A-Struct* **404**(1-2), 79-84, 2005
112. Mucha, M.; Marszałek, J.; Fidrych, A., Crystallization of isotactic polypropylene containing carbon black as a filler, *Polymer* **41**(11), 4137-4142, 2000
113. Haudin, J.; Boyer, S., Crystallization of polypropylene at high cooling rates, *International Journal of Material Forming* **2**(0), 857-860, 2009
114. Pinnacle Polymers 1635, <http://pinnaclepolymers.com/datasheets/1635%208.15.07.pdf>, [10/06/2013]
115. Pinnacle Polymers 2135H, <http://pinnaclepolymers.com/datasheets/8-10/2135H.pdf>, [10/06/2013]
116. Avilés, F.; Ponce, A.; Cauch-Rodríguez, J. V.; Martínez, G. T., TEM Examination of MWCNTs Oxidized by Mild Experimental Conditions, *Fuller Nanotub Car N* **20**(1), 49-55, 2011

117. ASTM D790, *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*, 2007
118. ASTM D638-08, *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*, 2008
119. Machado, G.; Denardin, E. L. G.; Kinast, E. J.; Gonçalves, M. C.; de Luca, M. A.; Teixeira, S. R.; Samios, D., Crystalline properties and morphological changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy, *European Polymer Journal* **41**(1), 129-138, 2005
120. Naiki, M.; Kikkawa, T.; Endo, Y.; Nozaki, K.; Yamamoto, T.; Hara, T., Crystal ordering of α phase isotactic polypropylene, *Polymer* **42**(12), 5471-5477, 2001
121. Drubetski, M.; Siegmann, A.; Narkis, M., Electrical properties of hybrid carbon black/carbon fiber polypropylene composites, *J Mater Sci* **42**(1), 1-8, 2007
122. Cunningham, N.; Lefèvre, M.; Lebrun, G.; Dodelet, J.-P., Measuring the through-plane electrical resistivity of bipolar plates (apparatus and methods), *J Power Sources* **143**(1-2), 93-102, 2005
123. Shen, Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon, *Recent Patent on Chemical Engineering* **127-40**, 2008
124. Coowar, F.; Contamin, O.; Savy, M.; Scarbeck, G.; Ham, D. v. d.; Riga, J.; Verbist, J. J., O₂ electrocatalysis in acid media on iron naphthalocyanine impregnations. Effect of nitric acid treatment on different carbon black supports, *J Electroanal Chem* **282**(1-2), 141-159, 1991
125. Zielke, U.; Hüttinger, K. J.; Hoffman, W. P., Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry, *Carbon* **34**(8), 983-998, 1996
126. Ortega, I. K.; Escribano, R.; Fernández, D.; Herrero, V. c. J.; Maté, B.; Medialdea, A.; Moreno, M. A., The structure and vibrational frequencies of crystalline nitric acid, *Chem Phys Lett* **378**(1-2), 218-223, 2003
127. Biniak, S.; Szymański, G.; Siedlewski, J.; Świątkowski, A., The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups, *Carbon* **35**(12), 1799-1810, 1997
128. Kim, U. J.; Furtado, C. A.; Liu, X.; Chen, G.; Eklund, P. C., Raman and IR Spectroscopy of Chemically Processed Single-Walled Carbon Nanotubes, *J Am Chem Soc* **127**(44), 15437-15445, 2005
129. Shao, L.; Tobias, G.; Salzmann, C. G.; Ballesteros, B.; Hong, S. Y.; Crossley, A.; Davis, B. G.; Green, M. L. H., Removal of amorphous carbon for the efficient sidewall functionalisation of single-walled carbon nanotubes, *Chemical Communications* (47), 5090-5092, 2007
130. <http://orgchem.colorado.edu/Spectroscopy/specttutor/irchart.pdf>, [25/09/2013]
131. Li, Z., Three-Dimensional Optical Characterization of Heterogeneous Polymer Systems, M.S., Georgia Institute of Technology, 2004
132. Fratini, C., Study of the Morphology and Optical Properties of Propylene/Ethylene Copolymer Films, Ph.D., Virginia Polytechnic Institute and State University, 2006
133. Fischer, J., *Handbook of Molded Part Shrinkage and Warpage*, Elsevier Science, 2003,
134. Boudenne, A.; Ibos, L.; Candau, Y.; Thomas, S., *Handbook of Multiphase Polymer Systems*, Wiley, 2011,
135. Chodák, I., High modulus polyethylene fibres: preparation, properties and modification by crosslinking, *Progress in Polymer Science* **23**(8), 1409-1442, 1998
136. Li, Y.; Zhu, J.; Wei, S.; Ryu, J.; Wang, Q.; Sun, L.; Guo, Z., Poly(propylene) Nanocomposites Containing Various Carbon Nanostructures, *Macromolecular Chemistry and Physics* **212**(22), 2429-2438, 2011

137. Chen, X.; Wei, S.; Yadav, A.; Patil, R.; Zhu, J.; Ximenes, R.; Sun, L.; Guo, Z., Poly(propylene)/Carbon Nanofiber Nanocomposites: Ex Situ Solvent-Assisted Preparation and Analysis of Electrical and Electronic Properties, *Macromolecular Materials and Engineering* **296**(5), 434-443, 2011
138. Zhu, P.; Chen, J.; Wu, C., Crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene/modified carbon black composites, *Polymer Composites* **30**(4), 391-398, 2009
139. The importance of melt & mold temperature, <http://www.ptonline.com/columns/the-importance-of-melt-mold-temperature>,
140. Injection molding polypropylene, Basell Polyolefins, <https://polymers.lyondellbasell.com/portal/binary/com.vignette.vps.basell.BasellFileServlet?parentId=eaf45d0d66cc9f00vcm10000000c53f3cc3RCRD&childId=en&rel=vignette-mgmt-user-BAS-TBROCHURE&keyAttr=BAS-TTEXT-LANGUAGEID&docAttr=BAS-TBROCHURE-DOCUMENT>,
141. Vadori, R.; Mohanty, A. K.; Misra, M., The Effect of Mold Temperature on the Performance of Injection Molded Poly(lactic acid)-Based Bioplastic, *Macromol Mater Eng* **298**(9), 981-990, 2013
142. Chiu, H.-T.; Chiu, W.-M., Influence of mechanical properties in carbon black (CB) filled isotactic polypropylene (iPP) and propylene-ethylene block copolymer, *J Appl Polym Sci* **61**(4), 607-612, 1996
143. Rosato, D. V.; Rosato, M. G., *Injection Molding Handbook*, Kluwer Academic Publishers, 2000,
144. Kaynak, A.; Polat, A.; Yilmazer, U., Some microwave and mechanical properties of carbon fiber-polypropylene and carbon black-polypropylene composites, *Mater Res Bull* **31**(10), 1195-1206, 1996
145. Zhou, Z.; Wang, S.; Zhang, Y.; Zhang, Y., Effect of different carbon fillers on the properties of PP composites: Comparison of carbon black with multiwalled carbon nanotubes, *J Appl Polym Sci* **102**(5), 4823-4830, 2006
146. Petrović, Z. S.; Martinović, B.; Divjaković, V.; Budinski-Simendić, J., Polypropylene-Carbon black interaction in conductive composites, *J Appl Polym Sci* **49**(9), 1659-1669, 1993
147. Narkis, M.; Lidor, G.; Vaxman, A.; Zuri, L., New injection moldable electrostatic dissipative (ESD) composites based on very low carbon black loadings, *J Electrostat* **47**(4), 201-214, 1999
148. Kutz, M., *Applied Plastics Engineering Handbook: Processing and Materials*, Elsevier Science, 2011,

APÉNDICE I. Polimorfismo del PP

El polipropileno tiene diferentes formas morfológicas que dependen de la tacticidad y otros parámetros que funcionan como condiciones de cristalización, entre las que se encuentran la presión y temperatura [61]. Tiene principalmente tres formas cristalinas: α , β , γ . En la figura A.1 se presentan las intensidades respecto a 2θ de cada forma de cristal, con la que se facilita la localización de las formas presentes en una muestra. La zona sombreada representa el halo de la fase amorfa [131].

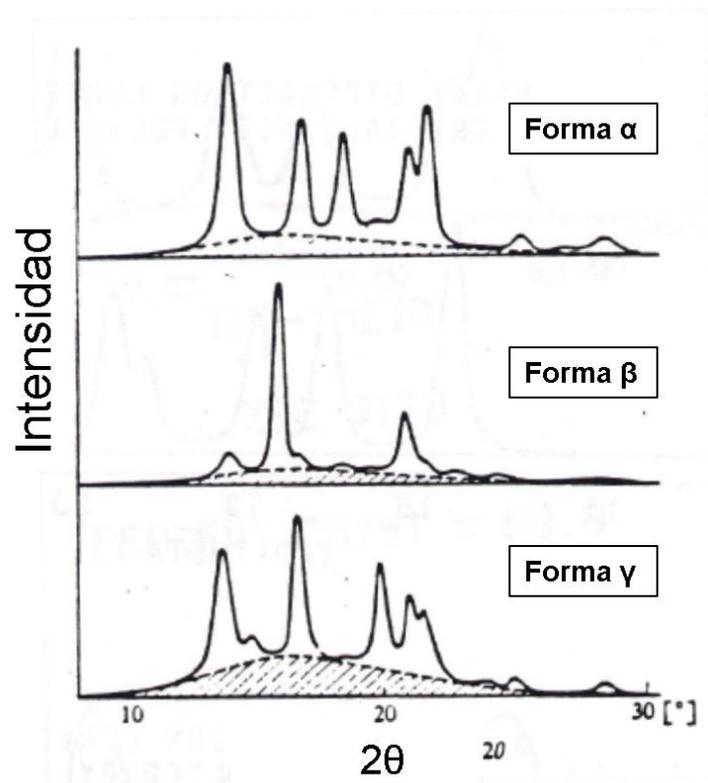


Figura A.1. Difractograma de tres formas de cristal de PP [131].

APÉNDICE II. Línea base con WinPlotr

Tomando como referencia el modelo expuesto por Li [131] (figura 3.2) y Machado [119] (figura A.2), se realizó con WinPlotr la simulación de la línea base de la fase amorfa para poder determinar la cristalinidad mediante la integración de las áreas debajo de cada curva.

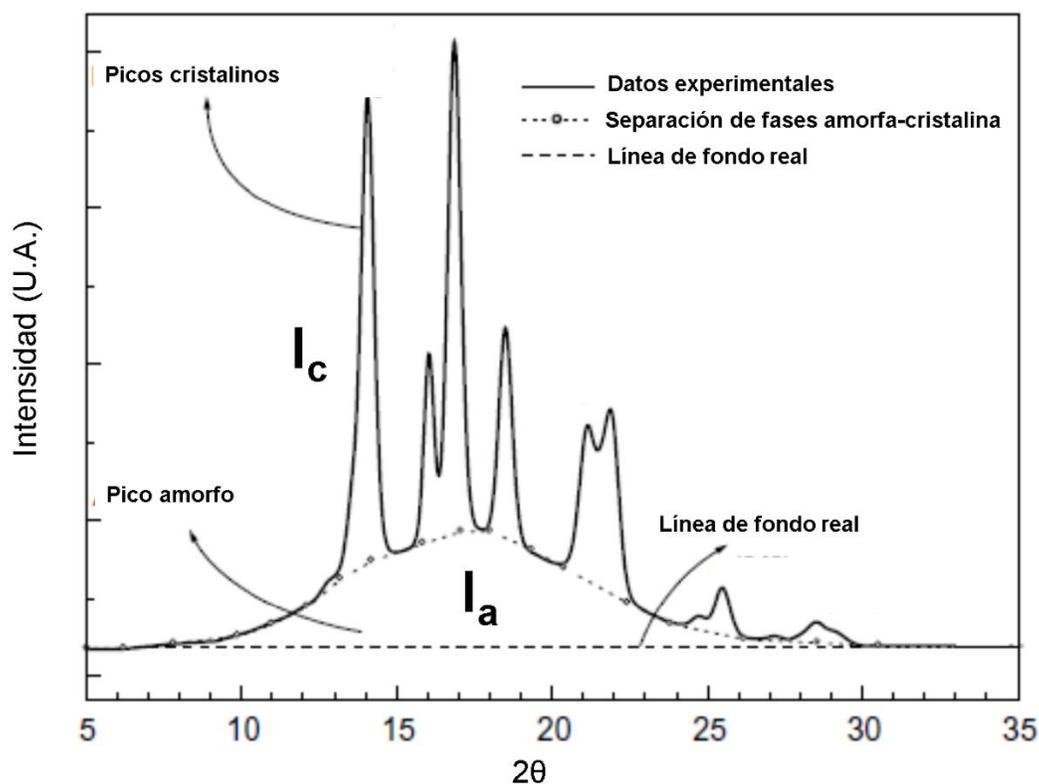


Figura A.2. Modelo de la línea base de la fase amorfa en PP [119].

Después de cargar en el programa el difractograma de la muestra, se selecciona *Automatic background* en la pestaña *Points Selection*, que desplegará una ventana emergente en donde se otorgan las opciones del número de iteraciones para un mejor suavizado de la curva formada. Después se desplegará la gráfica con la línea de fondo y los puntos que la forman. En algunos casos es necesario un ajuste manual (quitar o agregar puntos) para mejorar la similitud con el modelo de la línea base. En la figura A.3 se presenta el modelo simulado a través de WinPlotr. Los puntos y líneas azules

representan el difractograma obtenido de la prueba de DRX. Los puntos y líneas rojas representan la simulación de la línea base (originalmente se muestran de color verde, después de guardar los puntos y cargarlos nuevamente cambian a color rojo).

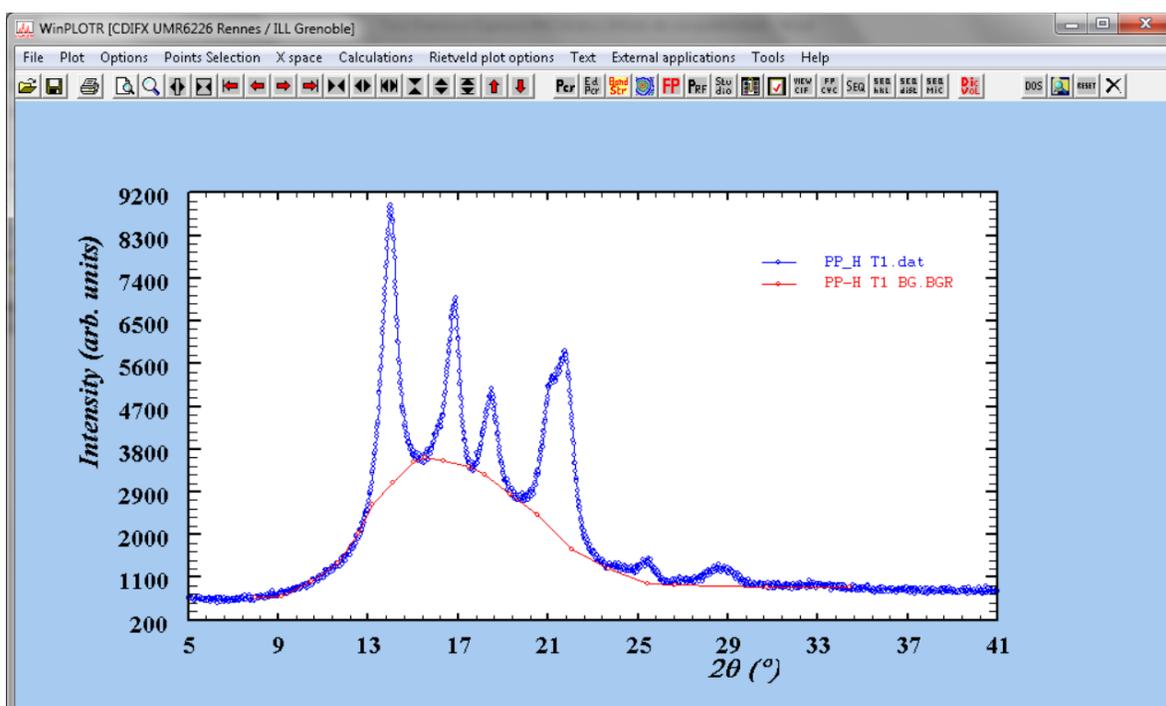


Figura A.3. Difractograma y línea base en WinPlotr.

APÉNDICE III. Cálculo de cristalinidad

Para la obtención de la cristalinidad relativa (X_c), se insertan los puntos de la línea base obtenida mediante WinPlotr en el difractograma de la muestra, con la finalidad de integrar únicamente los picos correspondientes a la fase cristalina. En la figura A.4 se presenta la integración de dichos picos, al eliminar la fase amorfa simulada. La sección que encierra la línea roja es la simulación de la fase amorfa (I_a) y la línea de fondo real del modelo de Machado *et al.*, (ver figura A.2), mientras que las zonas de color gris representan los picos integrados únicamente de la zona cristalina (I_c). Obteniendo el valor total y el de la fase cristalina, la cristalinidad relativa se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_a}$$

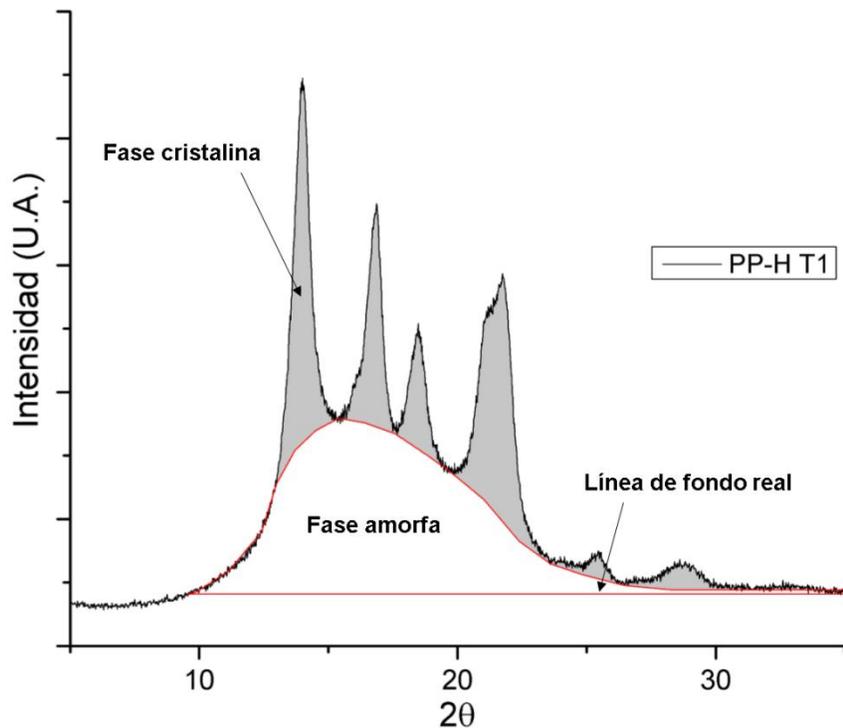


Figura A.4. Integración de los picos de la fase cristalina.

APÉNDICE IV. Cálculo de tamaño promedio de cristal

Uno de los métodos para calcular el tamaño promedio de cristal es mediante la ecuación de Debye-Scherrer [136]:

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X, β es la anchura corregida a la mitad del pico (en radianes) y θ es el ángulo del pico máximo (en radianes).

Para realizar este cálculo se llevó a cabo la separación de fases amorfa y cristalina mediante la simulación mostrada en los Apéndices II y III.

