



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

**Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la
Producción**

**“Optimización de Propiedades Eléctricas y Mecánicas en
Composites Epoxi-Grafito Expandido”**

TESIS DE POSTGRADO

Previo a la obtención del Título de:

MAGÍSTER EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

Presentada por:

Jordy Anderson Santana Villamar

GUAYAQUIL - ECUADOR

Año: 2024

AGRADECIMIENTO

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mis tutores, el Dr. Andrés Rigail y el Dr. Mayken Espinoza, por su invaluable guía y acompañamiento durante el desarrollo de este trabajo. Su orientación ha sido fundamental para fortalecer mis habilidades académicas y profesionales. Extiendo mi gratitud al Centro de Investigación y Desarrollo en Nanotecnología (CIDNA) y al Laboratorio de Evaluación de Materiales (LEMAT), que brindaron los recursos y el apoyo necesario para la caracterización avanzada de materiales. Finalmente, agradezco a los profesores de la Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales, de quienes aprendí valiosos conocimientos, enriqueciendo así mi formación académica y profesional.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a Dios, por la fé y esperanza. A mi familia, por su amor incondicional y su apoyo constante en cada etapa de mi vida. Especialmente a mi madre, Eusebia Villamar; mi padre, Jesús Santana; y mi hermana mayor, Cecilia Santana, quienes siempre han sido mi mayor inspiración y soporte a lo largo de mi vida. A mis amigos, que me acompañaron durante este viaje, brindándome confianza en los momentos más difíciles e impulsándome a seguir adelante.

TRIBUNAL DE TITULACIÓN

Mario Patiño, Ph.D.
DECANO(s) FIMCP
PRESIDENTE

Andrés Rigail C., Ph.D.
DIRECTOR DE TESIS

Mayken Espinoza A., Ph.D.
CODIRECTOR DE TESIS

Carlos Parra M., Ph.D.
VOCAL

DECLARACIÓN EXPRESA

Yo Jordy Anderson Santana Villamar acuerdo y reconozco que: La titularidad de los derechos patrimoniales de autor (derechos de autor) del proyecto de graduación corresponderá al autor o autores, sin perjuicio de lo cual la ESPOL recibe en este acto una licencia gratuita de plazo indefinido para el uso no comercial y comercial de la obra con facultad de sublicenciar, incluyendo la autorización para su divulgación, así como para la creación y uso de obras derivadas. En el caso de usos comerciales se respetará el porcentaje de participación en beneficios que corresponda a favor del autor o autores. El o los estudiantes deberán procurar en cualquier caso de cesión de sus derechos patrimoniales incluir una cláusula en la cesión que proteja la vigencia de la licencia aquí concedida a la ESPOL.

La titularidad total y exclusiva sobre los derechos patrimoniales de patente de invención, modelo de utilidad, diseño industrial, secreto industrial, secreto empresarial, derechos patrimoniales de autor sobre software o información no divulgada que corresponda o pueda corresponder respecto de cualquier investigación, desarrollo tecnológico o invención realizada por mí durante el desarrollo del proyecto de graduación, pertenecerán de forma total, exclusiva e indivisible a la ESPOL, sin perjuicio del porcentaje que me/nos corresponda de los beneficios económicos que la ESPOL reciba por la explotación de mi/nuestra innovación, de ser el caso.

En los casos donde la Oficina de Transferencia de Resultados de Investigación (OTRI) de la ESPOL comunique al autor que existe una innovación potencialmente patentable sobre los resultados del proyecto de graduación, no se realizará publicación o divulgación alguna, sin la autorización expresa y previa de la ESPOL.

Guayaquil, 10 de febrero del 2025.

Jordy Anderson Santana Villamar

RESUMEN

Este trabajo aborda la optimización del proceso de síntesis y fabricación de compuestos epoxi-grafito expandido, con el objetivo de mejorar sus propiedades eléctricas y mecánicas para aplicaciones en dispositivos de almacenamiento y generación de energía, como las celdas de combustible de hidrógeno. Se plantea el desafío de equilibrar las propiedades eléctricas y mecánicas de los compuestos epoxi-grafito expandido, considerando la normativa del Departamento de Energía de los EE. UU., que establece una resistencia a la flexión > 25 MPa y una conductividad eléctrica > 100 S/cm.

Se optimizó la preparación del grafito expandido a partir del grafito intercalado comercial 1395 de Asbury Carbon, tamizado en tres fracciones de tamaño: $< 200\ \mu\text{m}$, $> 200\ \mu\text{m}$ y $200\text{-}300\ \mu\text{m}$. La morfología y composición elemental del grafito expandido fue evaluada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS), encontrándose que las partículas $> 200\ \mu\text{m}$ y $200\text{-}300\ \mu\text{m}$ poseen un alto contenido de carbono y un bajo porcentaje de oxígeno residual, lo que las hace ideales como relleno conductivo.

Se estudió el curado de la resina epóxica 635 thin de U.S. Composites a distintos tiempos de curado y postcurado (10, 20, 30 y 120 minutos). Se estableció una temperatura de curado de $80\ ^\circ\text{C}$ y un postcurado a $100\ ^\circ\text{C}$. Las transiciones térmicas fueron evaluadas a través de la temperatura de transición vítrea (T_g) mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) para determinar la degradación en peso de las muestras.

En la fabricación y caracterización de los compuestos epoxi-grafito expandido, se prepararon 12 probetas con diferentes proporciones de grafito expandido (40 %, 50 % y 60 %) mediante prensado en caliente a $80\ ^\circ\text{C}$ durante 2 horas, seguido de un postcurado de 1 hora a $100\ ^\circ\text{C}$ bajo una presión de 4500 psi. Se logró una resistencia a la flexión de 22 MPa para la composición con 60 wt% de grafito expandido, superando estudios previos. No obstante, la formación de una red percolativa con partículas de $200\text{-}300\ \mu\text{m}$ presentó dificultades, resultando en conductividades eléctricas de 3 S/cm, por debajo del estándar requerido.

Adicionalmente, se exploró la incorporación de un relleno secundario compuesto por fibras de carbono molidas, recubiertas con una solución de sizing epóxico al 1 wt%. La adición del 7% de este relleno mejoró la compatibilidad entre la resina y el grafito, permitiendo incrementar la resistencia a la flexión en un 36%.

En general, los resultados demostraron que las partículas de grafito expandido en el rango de $200\text{-}300\ \mu\text{m}$ no favorecieron la percolación dentro de la matriz epoxi, lo que limitó la conductividad del material. Por otro lado, el aumento del tiempo de curado permitió mejorar el entrecruzamiento de la matriz polimérica, lo que se reflejó en un incremento de la resistencia mecánica.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
CAPÍTULO 1.....	1
1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Planteamiento del problema.....	2
1.3 Justificación del problema.....	4
1.4 Objetivos.....	5
1.4.1 Objetivo general.....	5
1.4.2 Objetivos específicos.....	5
CAPÍTULO 2.....	6
2 MARCO TEÓRICO.....	6
2.1 Celdas de Combustible de electrolito polimérico (PEFC).....	6
2.2 Placas bipolares.....	7
2.3 Materiales base.....	8
2.3.1 Grafito expandido.....	8
2.3.1.1 Grafito, definición y características.....	8
2.3.1.2 Grafito expandible.....	8
2.3.2 Resina epóxica.....	9
2.3.2.1 Resina epóxica, propiedades y características.....	9
2.3.2.2 Temperatura de transición vítrea.....	11
2.3.2.3 Polimerización de resina epóxica.....	11
2.3.3 Fibras de carbono.....	12
2.3.3.1 Estructura química y propiedades.....	12
2.4 Factores que afectan el desempeño de compuestos epoxi-grafito expandido	13
2.4.1 Fenómeno de percolación.....	13
2.4.2 Efecto de calidad en la preparación de grafito expandido.....	14
2.4.3 Influencia del tamaño de partícula.....	14
2.4.4 Influencia de la viscosidad de la resina.....	15
2.5 Tratamiento superficial (Sizing) en fibras de carbono.....	15
CAPÍTULO 3.....	17
3 MARCO METODOLÓGICO.....	17
3.1 Materiales y equipos.....	17
3.1.1 Materiales.....	17
3.1.2 Equipos e insumos de laboratorio.....	17

3.2	Procedimiento experimental.....	18
3.2.1	Preparación y evaluación morfológica de grafito expandido	18
3.2.2	Optimización del curado de probetas de resina epóxica	19
3.2.3	Síntesis y procesamiento de compuestos epoxi-grafito expandido	20
3.2.4	Fabricación de probetas reforzadas con fibra de carbono-sizing	23
3.3	Técnicas de caracterización y Ensayos.....	23
3.3.1	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	23
3.3.2	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS)	24
3.3.3	Análisis termogravimétrico (TGA)	25
3.3.4	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	26
3.3.5	Ensayo de flexión	26
3.3.6	Ensayo de conductividad	27
CAPÍTULO 4.....		28
4	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	28
4.1	Caracterización del grafito expandido	28
4.1.1	Análisis morfológico y elemental del grafito intercalado	28
4.1.2	Análisis morfológico de grafito expandido mediante SEM.....	29
4.1.3	Análisis composicional de grafito expandido mediante EDS	31
4.2	Optimización del curado de la resina epóxica	33
4.2.1	Análisis preliminar FTIR de probetas de resina pura.....	34
4.2.2	Análisis DSC y evaluación de la temperatura de transición vítrea.....	35
4.2.3	Análisis comparativo entre la resina 635 Thin epoxy y EPON 828.....	36
4.3	Caracterización de compuestos epoxi-grafito expandido.....	38
4.3.1	Análisis de conductividad eléctrica	38
4.3.2	Análisis de resistencia de flexión	40
4.3.3	Análisis térmico	42
4.4	Caracterización de compuesto epoxi-grafito expandido-sizing	44
4.4.1	Análisis del recubrimiento sizing via SEM-EDS	44
4.4.2	Análisis del recubrimiento sizing via TGA	45
4.4.3	Análisis de la resistencia a la flexión con fibras de carbono-sizing.....	46
CAPÍTULO 5.....		48
5	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	48
5.1	Conclusiones	48
5.2	Recomendaciones	48
6	BIBLIOGRAFIA.....	50

ABREVIATURAS

CBS	Detector de electrones retrodispersados concéntrico
CB	Negro de humo
CF	Fibras de carbono
CNT	Nanotubos de carbono
DGEBA/MPDA	Diglicidil éter de bisfenol A y m-Fenilendiamina
DOE	Departamento de Energía de los Estados Unidos
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
EDS	Espectrómetro de energía dispersiva de rayos X
EG	Grafito expandido
ETD	Detector Everhardt-Thornley
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
G	Grafeno
GIC	Compuestos intercalados de grafito
GO	Óxido de grafeno
IPCC	Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático
NG	Grafito natural
PAN	Poliacrilonitrilo
PEFC	Celdas de Combustible con Electrolito Polimérico
RE	Resina epóxica
SG	Grafito sintético
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico

SÍMBOLOGÍA

g	Gramos
cm	Centímetros
mm	Milímetros
μm	Micrómetros
cm^{-1}	Número de onda
wt%	Porcentaje en peso
MPa	Mega pascales
psi	Libras por pulgada cuadrada
$^{\circ}\text{C}$	Grados Celsius
kV	Kilo voltio
S/cm	Conductividad eléctrica
rpm	Revoluciones por minuto

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Vista interna esquemática de una celda de combustible tipo PEFC	6
Figura 2.2 Fotografía de las partes de una placa bipolar de grafito puro	7
Figura 2.3 a) Estructura del grafito como apilamientos de capas de grafeno b) Grafito intercalado c) Micrografía de grafito intercalado d) Micrografía de grafito expandido	9
Figura 2.4 a) Monómero principal DGEBA de la resina 635 thin epoxy b) estructura química del agente curante Epikure 3233	10
Figura 2.5 Mecanismo de reacción de curado involucrado entre el agente de curado epoxi y amina	12
Figura 2.6 Esquema de la conductividad logarítmica frente a la concentración de relleno conductivo que ilustra una curva de percolación	13
Figura 2.7 Esquema de la inclusión de fibras de carbono recubiertas con solución de sizing en la matriz epoxi-grafito expandido	16
Figura 3.1 a) Grafito expandible grado 1395 b) Capa de 2mm grafito expandible c) Grafito expandido salido del microondas d) Grafito expandido y tamizado 200-300 μm	19
Figura 3.2 Textura de mezclas de resina epóxica y grafito expandido después de cuatro ciclos de mezclado	22
Figura 3.3 a) Método de prensado en caliente b) Probetas obtenidas luego del prensado en caliente	22
Figura 3.4 Fotografía del analizador térmico TA modelo Q200 utilizado realizar ensayos DSC	24
Figura 3.5 Equipos de microscopía electrónica analizando una muestra de fibra de carbono	25
Figura 3.6 Equipo para el ensayo de análisis termogravimétrico (TGA)	25
Figura 3.7 a) Máquina de ensayo universal, b) Ensayo de flexión	27
Figura 3.8 Medición de resistencia en los compuestos utilizando un microóhmmetro ...	27
Figura 4.1 Micrografía del grafito intercalado 1395	28
Figura 4.2 a) Mapa cuantitativo de composición elemental b) Diagrama de picos de composición elemental	29
Figura 4.3 Micrografías del grafito expandido a diferentes tamaños de partícula	31
Figura 4.4 Comparación de análisis composicional del grafito expandido a diferentes tamaños de partícula	33
Figura 4.5 Espectro FTIR de la comparación de probetas de resina pura a diferentes tiempos de curado	34
Figura 4.6 Curvas DSC para la resina 635 epoxi a diferentes tiempos de curado y postcurado	36
Figura 4.7 Análisis DSC comparativo entre la resina 635 thin epoxy y la tradicional EPON 828	37
Figura 4.8 Curva TGA para la resina EPON 828	38
Figura 4.9 Curva TGA para la resina 635 thin epoxy	38
Figura 4.10. Conductividad eléctrica vs contenido de grafito expandido	39
Figura 4.11 Resistencia a la flexión vs contenido de grafito expandido	41
Figura 4.12 Curvas DSC para compuestos Epoxy-Grafito Expandido	43

Figura 4.13 a) Micrografía de fibras de carbono b) Micrografía de fibra de carbono-sizing c) Espectro EDS de fibras de carbono pura d) Espectro EDS de fibras de carbono-sizing.....	44
Figura 4.14 Curva TGA para las fibras de carbono pura	45
Figura 4.15 Curva TGA para las fibras de carbono-sizing	46
Figura 4.16 Gráfico de resistencia a la flexión empleando refuerzo de fibras de carbono-sizing	47

ÍNDICES DE TABLAS

Tabla 3.1 Condiciones de curado de la resina epóxica.....	20
Tabla 3.2 Detalle de las composiciones de los compuestos epoxi-grafito expandido ..	21
Tabla 4.1 Resumen de temperaturas de transición vítrea para resina pura.....	36
Tabla 4.2 Resumen de temperaturas de transición vítrea para compuestos	43

CAPÍTULO 1

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

El sector de transporte desempeña un papel crucial en abordar el desafío de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Según un estudio del Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC) (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2018), se estima que este sector contribuye significativamente al generar el 25% de las emisiones globales. Estas emisiones son un factor importante del calentamiento global, lo que genera impactos adversos en el bienestar humano y el medio ambiente. En este contexto, los vehículos impulsados por hidrógeno surgen como una alternativa prometedora frente a los vehículos convencionales que dependen de combustibles fósiles. Estos vehículos utilizan tecnología de Celdas de Combustible con Electrolito Polimérico (PEFC, por sus siglas en inglés), que funcionan de manera análoga a un motor de combustión interna, pero con la particularidad de utilizar hidrógeno como combustible y a través de reacciones electroquímicas dentro de las PEFC, se genera energía eléctrica con una eficiencia promedio del 45%, y con cogeneración, la eficiencia puede aumentar hasta el 80%. Además, sus únicos subproductos son agua y calor, lo que posiciona esta tecnología de conversión de energía en una alternativa sostenible (Espinoza-Andaluz et al., 2020).

El desarrollo de vehículos de hidrógeno con PEFC está experimentando un crecimiento continuo, según lo reporta el Fuel Cell Industry Review 2022. De acuerdo con esta fuente, la tecnología ha crecido un 40% en comparación con 2021, con más de 72,000 vehículos en operación actualmente en países como Estados Unidos, Alemania, España, Japón y Australia (Environmental Resources Management (ERM), 2022). En la actualidad, la vida útil promedio de estas celdas es de aproximadamente 8,000 horas para vehículos ligeros y 30,000 horas para camiones pesados (Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, 2021). Sin embargo, para que esta tecnología logre una presencia significativa en el mercado, aún es necesario abordar desafíos relacionados con el abaratamiento de costos de los componentes y la durabilidad.

Aunque los vehículos de hidrógeno representan un área de aplicación crucial, este trabajo se centra en el desarrollo de materiales compuestos como alternativa para las placas bipolares utilizadas en las PEFC. Las placas bipolares son un componente esencial, ya que proporcionan soporte mecánico al stack de la celda de combustible, ayudan en la distribución de gases y representan más del 60% del peso y el 30% del costo total (Song et al., 2020). Además, las placas bipolares conducen electricidad hacia la parte externa de la celda y son responsables de eliminar el calor generado por reacciones exotérmicas. A pesar de estas funciones, las placas comúnmente utilizadas para aplicaciones en celdas de combustible están hechas de grafito puro. Si bien estas placas ofrecen una excelente conductividad eléctrica y térmica, son altamente frágiles, lo que reduce

significativamente su vida útil. En este sentido, el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) ha definido un conjunto de parámetros y características que las placas bipolares deben cumplir para calificar como comerciales y garantizar un buen desempeño. Este estándar requiere una conductividad eléctrica superior a 100 S/cm y una resistencia a la flexión mayor a 25 MPa (Santana-Villamar et al., 2023).

Para cumplir con los requisitos establecidos por el DOE, han surgido varias alternativas a las placas bipolares de grafito puro que sean robustas y de alto desempeño (Jeong et al., 2021). Una línea de investigación ampliamente explorada se basa en materiales compuestos con una matriz aislante polimérica y un relleno conductivo a base de grafitos. La matriz polimérica puede ser termoestable o termoplástica. A diferencia de los termoplásticos, los termoestables ofrecen mejor resistencia a altas temperaturas, a la fatiga y a la corrosión. Por lo tanto, en el presente estudio se abarca el uso de un termoestable, tal como es la resina epóxica. Por otro lado, se han utilizado diferentes rellenos conductivos tales como el grafito natural (NG), grafito sintético (SG), grafito expandido (EG), fibras de carbono (CF), entre otros (Chen et al., 2024). En el presente trabajo, el grafito expandido ha sido seleccionado como relleno conductivo debido a su estructura exfoliada, que mejora la conductividad eléctrica y térmica al formar redes tridimensionales eficaces. Además, su alta área superficial favorece la dispersión en la resina y una mejor interacción con la matriz.

Adicionalmente, se han empleado rellenos secundarios para mejorar significativamente el desempeño y la durabilidad. Como resultado, diversos estudios han presentado resultados prometedores utilizando nanotubos de carbono (CNT) (Darıcık et al., 2023), fibras de carbono (CF) (Zakaria et al., 2015), grafeno (G) (Singh et al., 2019) y negro de humo (CB) (Hu et al., 2022). Dado que la matriz polimérica es inherentemente aislante y los rellenos conductivos son los responsables de aportar las propiedades eléctricas, lograr una red conductiva en un medio aislante supone un desafío. Por ello, la selección de materiales, las condiciones de procesamiento y las técnicas de fabricación desempeñan un papel clave en la síntesis de compuestos epoxi-grafito expandido.

1.2 Planteamiento del problema

El desarrollo de compuestos epoxi-grafito expandido plantea un reto debido a la complejidad de formar una red tridimensional conductiva en una matriz polimérica aislante. La formación de esta red es crucial para asegurar una conductividad eléctrica elevada, ya que las propiedades conductivas del compuesto dependen fuertemente de interconexión de las partículas de grafito expandido dentro de la matriz de resina epóxica (Jiang et al., 2021). Lograr esta interconexión enfrenta diversos desafíos, como la dispersión homogénea del grafito expandido, la adecuada adhesión entre la matriz polimérica y el relleno conductivo, y alcanzar el fenómeno de percolación. Este fenómeno es fundamental para entender el comportamiento conductivo de los compuestos epoxi-grafito expandido, el cual describe el umbral en el que las partículas de grafito expandido dentro de la matriz forman una red continua tridimensional, permitiendo el paso de corriente eléctrica.

Antes de este punto, el compuesto presenta propiedades de un aislante. Una vez superado, la conductividad eléctrica aumenta exponencialmente (Taherian, 2014). La percolación depende de varios factores, entre ellos la distribución y orientación de las partículas, el contenido de grafito expandido y su interacción con la matriz epóxica. Por lo tanto, la capacidad de controlar estos parámetros es esencial para alcanzar el equilibrio deseado entre las propiedades mecánicas y eléctricas.

Las variables de procesamiento que afectan directamente a la formación de esta red conductiva son la preparación del grafito expandido (Reyna Raúl et al., 2020), el tamaño de partícula (Dhakate et al., 2009), la dispersión de relleno conductivo en la matriz polimérica (Adloo et al., 2016) y el método de fabricación de los compuestos (Lee et al., 2017). El grafito expandido se lo prepara a partir de un grafito intercalado con ácido sulfúrico y nítrico. Esta expansión genera que las hojuelas de grafito montadas una sobre otra se expanda, aumente su volumen y su área superficial considerablemente liberando gases como dióxido de carbono y dióxido de azufre. Es crucial la reducción del contenido de azufre y oxígeno en el grafito expandido ya que puede comprometer negativamente las propiedades eléctricas (Rigail-Cedeño et al., 2020a). Por otro lado, el tamaño de partícula del grafito expandido cumple un rol fundamental ya que influye tanto como en la conductividad eléctrica como en la resistencia mecánica del compuesto (Dhakate et al., 2009). Además, las condiciones de curado como la temperatura y el tiempo afectan significativamente la polimerización de la resina epóxica y la estabilidad de la red conductiva (Kim et al., 2013). Estas variables mencionadas anteriormente se deben estudiar a profundidad para optimizar compuestos epoxi-grafito expandido.

Estudios previos han demostrado que el tamaño de las partículas de grafito expandido juega un papel crucial en el balance entre las propiedades mecánicas y eléctricas del material. Se ha encontrado que el uso de partículas de grafito expandido con tamaños mayores a 200 μm permite alcanzar conductividades por encima de los 100 S/cm cuando el porcentaje de fracción de carga conductora es mayor o igual al 60 % (Santana-Villamar et al., 2024). Sin embargo, estos mismos compuestos mostraron una resistencia a la flexión por debajo de 15 MPa, lo cual no cumple con la normativa del DOE. Por otro lado, se ha encontrado que el uso de partículas pequeñas menores o iguales a 75 μm mejora considerablemente la resistencia mecánica alcanzando resistencia a la flexión por encima de los 75 MPa, pero a expensas de una conductividad eléctrica notablemente reducida (Dhakate et al., 2009).

Otros esfuerzos para optimizar propiedades mecánicas de los materiales compuestos incluyen el uso de fibras de carbono con tratamientos superficiales como el sizing. Este es un recubrimiento fino, en este caso de resina epóxica, aplicado sobre la superficie de las fibras de carbono para mejorar la adhesión entre la fibra y la matriz (Dai et al., 2011). Por ejemplo, en estudios previos (Downey & Drzal, 2016) se investigó la combinación de un tratamiento superficial con UV-ozono y la adición de sizing epóxico en compuestos epóxicos reforzados con fibra de carbono basados en Diglicidil éter de bisfenol A y m-Fenilendiamina (DGEBA/MPDA), logrando incrementar la tenacidad a la fractura en un 50% sin reducir significativamente la resistencia a la flexión y la temperatura de transición

vítrea. Asimismo, en otro estudio (Yuan et al., 2018) se evaluó diversas modificaciones superficiales incluido el recubrimiento de sizing, para preparar compuestos híbridos de fibra reforzada con óxido de grafeno (GO), fibra de carbono (CF) y resina epóxica (RE). En este caso, se demostró que los grupos funcionales oxigenados en la superficie y el entrelazamiento micromecánico contribuyeron significativamente al refuerzo y a la conducción eléctrica en los compuestos GO/CF/RE. Bajo estos antecedentes, el uso de fibras de carbono recubiertas con una solución de sizing se presenta como un prometedor relleno secundario para mejorar la compatibilidad en la interfaz grafito-matriz de los compuestos epoxi-grafito expandido y así obtener mejores propiedades mecánicas. Si embargo, esto ha sido levemente explorado en la literatura.

El problema central de este estudio radica en la optimización de las variables de procesamiento de compuestos epoxi-grafito expandido, las cuales tienen una fuerte influencia en sus propiedades mecánicas y eléctricas. En este contexto, se aborda la exfoliación del grafito intercalado para obtener un grafito expandido de alta calidad, así como la evaluación del uso de partículas con un tamaño entre 200-300 μm , con el objetivo de lograr un equilibrio óptimo entre las propiedades eléctricas y mecánicas. Además, se analiza el efecto del tiempo de curado y postcurado en la estabilidad térmica y química de la matriz polimérica. Posteriormente, se procederá con la preparación, síntesis y caracterización eléctrica, mecánica y térmica de probetas de compuestos epoxi-grafito expandido. Finalmente, se explora el uso de fibras de carbono recortadas y tratadas superficialmente con una solución de sizing epóxico al 1%, evaluando su impacto en las propiedades mecánicas del compuesto.

Por lo tanto, se plantean las siguientes preguntas de investigación.

1. ¿Cómo afecta la exfoliación del grafito intercalado en la producción de grafito expandido con diferentes tamaños de partícula?
2. ¿Cómo influye el tiempo de curado y postcurado en la estabilidad térmica y química de la matriz epoxica?
3. ¿Cómo afecta el empleo de grafito expandido con un tamaño de partícula entre 200-300 μm en las propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas del compuesto epoxi-grafito expandido?
4. ¿Cómo incide la incorporación de fibras de carbono tratadas con sizing epóxico al 1% en las propiedades mecánicas del compuesto epoxi-grafito expandido?

1.3 Justificación del problema

Los compuestos epoxi-grafito expandido han surgido como materiales prometedores en aplicaciones que demandan una combinación de propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. Su uso es posible en diferentes elementos de dispositivos de almacenamiento y conversión de energía, disipadores de calor y componentes electrónicos avanzados. Las propiedades mencionadas son clave para impulsar la transición hacia una matriz energética más limpia y sostenible. El desempeño de estos compuestos está intrínsecamente ligado a variables como el tamaño de partícula del grafito expandido, los tiempos de curado y postcurado, la

proporción entre matriz y relleno, y la compatibilidad interfacial. Sin embargo, los estudios actuales en este campo son aún limitados, especialmente en lo que respecta a la optimización de estas variables y su impacto en las propiedades eléctricas y mecánicas. Además, la incorporación de rellenos secundarios, como fibras de carbono funcionalizadas o tratadas superficialmente, representa una oportunidad innovadora para mejorar la compatibilidad en la interfaz grafito-matriz. Este enfoque tiene el potencial de expandir significativamente las aplicaciones de estos materiales, aumentando su rendimiento en tecnologías emergentes, como las baterías avanzadas y las pilas de combustible.

La relevancia de este trabajo radica no solo en buscar la mejora de las propiedades de los compuestos epoxi-grafito expandido, sino también en la generación de nuevos conocimientos fundamentales sobre la interacción entre los componentes de la matriz y el relleno. Asimismo, el desarrollo de estos compuestos fomenta la innovación tecnológica en sectores estratégicos, permitiendo, por ejemplo, la fabricación de piezas estructurales ligeras, así como componentes electrónicos con propiedades avanzadas de disipación térmica. De esta manera, este trabajo no solo contribuye al desarrollo científico y tecnológico, sino que también se alinea con las demandas globales de sostenibilidad, fortaleciendo la transición hacia tecnologías más limpias y eficientes.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Desarrollar materiales compuestos epoxi-grafito expandido optimizando sus variables de procesamiento para lograr un balance entre propiedades eléctricas y mecánicas que cumplan con los estándares establecidos por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE).

1.4.2 Objetivos específicos

- Analizar el efecto de la exfoliación del grafito intercalado 1395 del fabricante Asbury Carbons considerando el tamaño de partícula.
- Optimizar las condiciones de curado de la resina 635 Thin Epoxy del fabricante U.S. Composite para garantizar una polimerización completa.
- Preparar y caracterizar mecánica, eléctrica y térmicamente probetas de epoxi-grafito expandido con un tamaño de partícula entre 200-300µm.
- Explorar el uso de fibras de carbono tratadas con recubrimientos superficiales (sizing) de epoxi al 1% como relleno secundario y su influencia en las propiedades mecánicas.

CAPÍTULO 2

2 MARCO TEÓRICO

2.1 Celdas de Combustible de electrolito polimérico (PEFC)

Las celdas de combustible tipo PEFC son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química del hidrógeno y un oxidante, como el oxígeno o el aire, en energía eléctrica, emitiendo únicamente agua y calor como subproductos. Este proceso ocurre en la membrana ensamblada de electrodo (MEA) compuesta por cinco láminas. En el centro se encuentra una membrana polimérica que conduce protones y está flanqueada por dos capas catalizadoras, donde ocurren las reacciones electroquímicas que transforman la energía química en eléctrica. Completando la estructura, dos capas difusoras de gases garantizan el transporte eficiente de reactantes y productos. Las placas bipolares, otro componente esencial, brindan soporte estructural y transportan electrones hacia el circuito externo. Además, poseen campos de flujo que distribuyen uniformemente el hidrógeno y el oxígeno en los sitios de reacción dentro de la MEA. El proceso se completa cuando los electrones, protones y moléculas de oxígeno reaccionan en el cátodo, formando agua y liberando calor (Espinoza-Andaluz et al., 2020). En la Figura 2.1 podemos observar la vista en explosión de una celda de combustible de electrolito polimérico, donde se destacan todas sus partes fundamentales. Esta tecnología tiene un enorme potencial para aplicaciones sostenibles, como la movilidad limpia mediante hidrógeno verde y generadores de respaldo para hospitales o edificios.

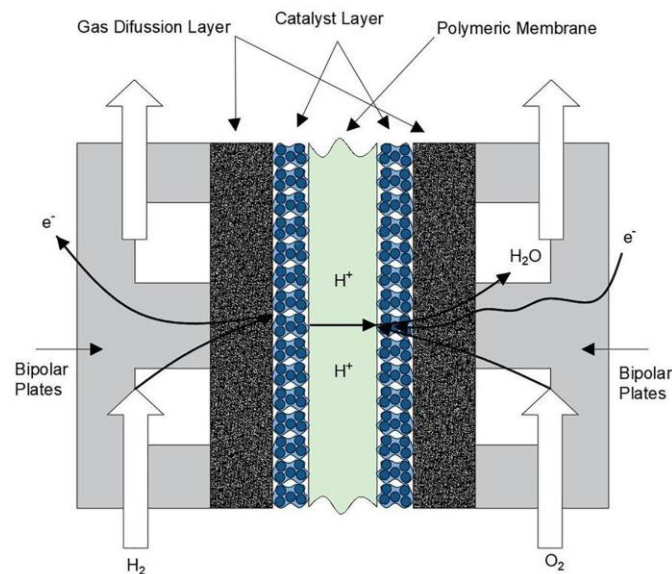


Figura 2.1 Vista interna esquemática de una celda de combustible tipo PEFC

Fuente: (Santana et al., 2020)

2.2 Placas bipolares

Las placas bipolares son uno de los elementos fundamentales de una celda de combustible de electrolito polimérico (PEFC). Además de ser el componente que más volumen aporta a la pila con un 60%, las placas bipolares tienen la función crucial de transportar los gases de hidrógeno y oxígeno hacia los sitios de reacción en la MEA. Esto se logra mediante la conducción de los gases de hidrógeno y oxígeno por los campos de flujo diseñados en las placas bipolares, los cuales influyen directamente en el desempeño de la celda de combustible (Sauermoser et al., 2020). En la Figura 2.2 se puede observar una placa bipolar convencional de grafito puro con sus campos de flujos detallados en su estructura. En cuanto a los materiales utilizados para su fabricación, el grafito es el más común debido a su alta conductividad eléctrica y térmica, y estabilidad química. Sin embargo, su fragilidad y propensión a fracturarse limitan su tiempo de vida útil y, en consecuencia, el de las celdas de combustible. Por esta razón, se han explorado alternativas como las placas bipolares metálicas y las de materiales compuestos.

Las placas bipolares metálicas presentan excelente conductividad eléctrica y alta maquinabilidad, pero tienen una baja resistencia a la corrosión, lo que restringe su aplicación. Aunque se han desarrollado recubrimientos anticorrosivos para estas placas, la degradación de estos recubrimientos a largo plazo sigue siendo un problema (Madadi et al., 2019). Por otro lado, los materiales compuestos basados en matrices poliméricas, que pueden ser termoplásticas o termoestables, y rellenos conductivos de grafito, ofrecen la ventaja de poder equilibrar la conductividad eléctrica con la resistencia mecánica (Blunk et al., 2006). A diferencia de las matrices termoplásticas reciclables, las termoestables, aunque no pueden reformarse tras el curado, brindan mayor estabilidad térmica y mecánica, esencial para las aplicaciones consideradas en este estudio.

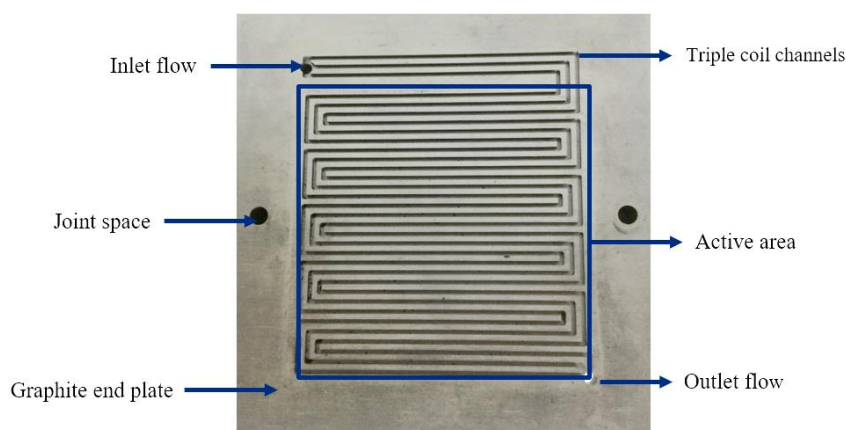


Figura 2.2 Fotografía de las partes de una placa bipolar de grafito puro

Fuente: (Santana-Villamar et al., 2021)

2.3 Materiales base

2.3.1 Grafito expandido

2.3.1.1 Grafito, definición y características

El grafito es una de las formas alotrópicas del carbono, junto con el diamante y el fullerenos; sin embargo, cada uno posee propiedades y estructuras cristalinas distintas. Su estructura básica está compuesta por capas apiladas de grafeno bidimensional, en las que los átomos de carbono, hibridizados sp^2 , se organizan en una red cristalina hexagonal altamente estable mediante enlaces covalentes fuertes. Estas capas están unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals, lo que les permite deslizarse con facilidad, otorgando al grafito excelentes propiedades lubricantes. Además, es un material con alta conductividad eléctrica y térmica debido a la movilidad de los electrones en su estructura conjugada, mientras que su resistencia química lo hace estable en ambientes corrosivos y a altas temperaturas. No obstante, la débil interacción entre sus capas también le confiere fragilidad, ya que su estructura puede exfoliarse con facilidad bajo esfuerzo mecánico (de Sousa et al., 2015).

2.3.1.2 Grafito expandible

El grafito expandible, también conocido como compuestos intercalados de grafito (GIC), se caracteriza por la separación de aproximadamente 0.335 nm entre sus capas, lo que permite la intercalación de átomos o moléculas pequeñas en su estructura. Un esquema del grafito intercalado se puede observar en la Figura 2.3. Para este proceso, se emplean agentes intercalantes como el ácido sulfúrico (H_2SO_4), el ácido nítrico (HNO_3) y el ácido acético (CH_3COOH), así como oxidantes fuertes como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y el permanganato de potasio ($KMnO_4$), que facilitan la inserción de especies químicas entre las láminas de grafito.

El propósito principal de la intercalación con bisulfato es conferir al grafito la capacidad de intumescencia, exfoliación o expansión al ser calentado. Este fenómeno ocurre debido a la delaminación cristalográfica que se produce en dirección paralela al eje cristalográfico c del grafito. Durante este proceso, el grafito expandible se somete a un rápido calentamiento a temperaturas entre 700 y 1000 °C, lo que provoca la gasificación del agente expansor. La presión generada empuja las capas de grafito adyacentes, separándolas y originando una estructura con forma de acordeón, conocida como grafito expandido.

Este material puede ser procesado mediante técnicas como fresado, cizallamiento o agitación ultrasónica, lo que permite obtener láminas exfoliadas con espesores en la escala nanométrica y diámetros en la escala micrométrica, dependiendo del método de procesamiento empleado. La exfoliación es un proceso de expansión volumétrica que transforma la estructura inicial del grafito intercalado en una estructura altamente porosa, incrementando significativamente su superficie específica y mejorando sus propiedades para

diversas aplicaciones, como almacenamiento de energía, blindaje electromagnético y refuerzo en materiales compuestos (de Sousa et al., 2015).

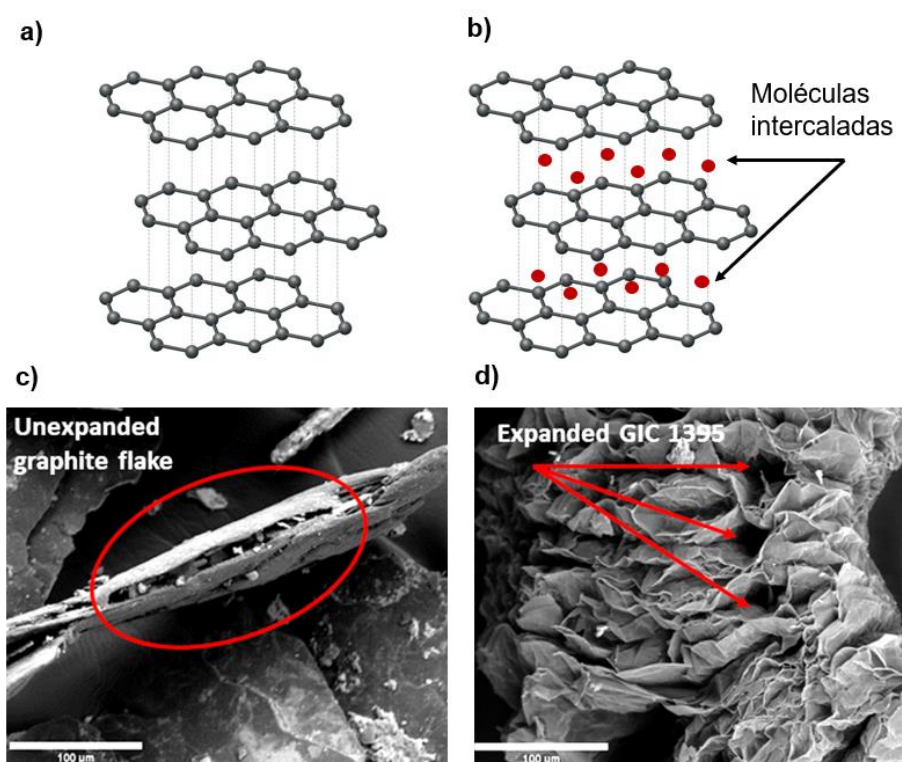


Figura 2.3 a) Estructura del grafito como apilamientos de capas de grafeno b) Grafito intercalado c) Micrografía de grafito intercalado d) Micrografía de grafito expandido

Fuente: Adaptado de (Santana-Villamar et al., 2024)

2.3.2 Resina epóxica

2.3.2.1 Resina epóxica, propiedades y características

La resina epóxica pertenece a la familia de los polímeros termoestables, caracterizándose por una estructura química que incluye grupos funcionales epóxidos, los cuales consisten en anillos de dos átomos de carbono y un átomo de oxígeno altamente reactivos. Estos grupos permiten la formación de enlaces cruzados con los endurecedores durante el proceso de curado, lo que genera una red tridimensional que otorga a la resina epóxica propiedades como alta resistencia mecánica, térmica y química. A su vez, estas resinas presentan una excelente adhesión a diversos sustratos, lo que las hace útiles en la fabricación de adhesivos industriales, y son excelentes aislantes eléctricos, lo que las convierte en materiales clave para componentes electrónicos. Durante el curado, las resinas epóxicas pasan de un estado líquido a uno sólido, lo que

mejora sus propiedades y las hace resistentes a la deformación a temperaturas elevadas, gracias a su naturaleza termoestable (Abdellaoui et al., 2018).

Las resinas epóxicas presentan baja conductividad eléctrica debido a su estructura química, que se caracteriza por una red tridimensional de enlaces covalentes fuertes. Estos enlaces impiden el movimiento libre de electrones dentro del material. La ausencia de electrones libres es un factor clave en su comportamiento como aislantes eléctricos. Además, las resinas epóxicas son generalmente no polares, lo que contribuye a la dificultad para el transporte de cargas eléctricas a través del material. Por ende, la resina epoxica debe combinarse con relleno conductivo como el grafito expandido para poder reunir los requerimientos de conductividad eléctrica (Jin et al., 2015).

En esta investigación se utilizó la resina epoxica 635 thin del fabricante estadounidense U.S. Composite. La resina 635 Thin Epoxy de US Composites se compone principalmente de un copolímero de 4,4'-isopropilidenodifenol-epiclorhidrina (EPON 828), siendo su unidad monómero principal el DGEBA (diglicidil éter de bisfenol A), que constituye entre el 70% y 90% en peso, y de un derivado de oxirano, Mono[(C12-14-alkyloxi) methyl], que representa entre el 20% y 25% (U.S. Composites, 2012). El primero proporciona la base epóxica que permite la polimerización y curado, mientras que el segundo reduce la viscosidad, facilitando la procesabilidad. Esta resina reaccionará con el endurecedor Epikure 3233, el cual es un agente de curado trifuncional basado en polioxi-propileno-triamina (Rigail-Cedeño et al., 2019). Su estructura contiene grupos amina primarios, lo que le otorga alta reactividad con epóxidos, baja viscosidad y resistencia a la formación de capas opacas en la superficie y a la liberación de compuestos volátiles en formulaciones epóxicas. En la Figura 2.4a se muestra el monómero principal DGEBA de la resina 635 thin epoxy utilizada en este trabajo, mientras que en la Figura 2.4b se muestra la estructura química del agente curante Epikure 3233.

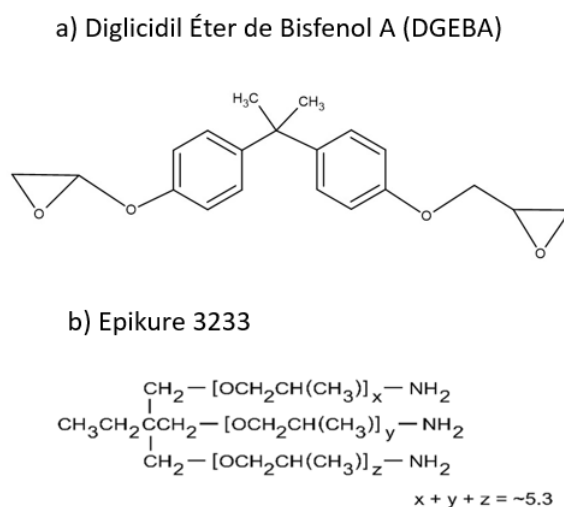


Figura 2.4 a) Monómero principal DGEBA de la resina 635 thin epoxy b) estructura química del agente curante Epikure 3233

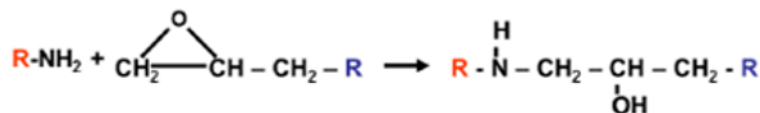
Fuente: Propia

2.3.2.2 Temperatura de transición vítrea

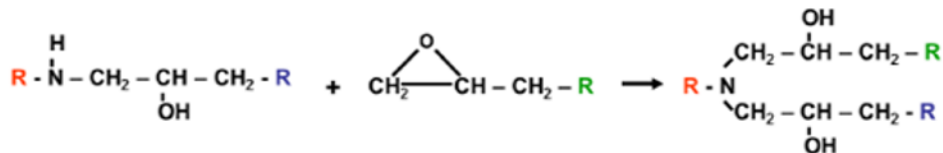
La temperatura de transición vítrea (T_g) representa el umbral térmico a partir del cual una resina epóxica curada experimenta una transición desde un estado rígido a una fase más flexible y elastomérica. Este cambio se debe a la relajación de las interacciones moleculares dentro de la red polimérica, lo que incrementa la movilidad sin comprometer la reticulación del material. A diferencia de los sólidos cristalinos, que poseen puntos de fusión definidos, las resinas epóxicas presentan estructuras poliméricas altamente entrelazadas que responden gradualmente a las variaciones de temperatura. La T_g es un parámetro fundamental para caracterizar el desempeño térmico de estos materiales, aunque las especificaciones técnicas generalmente dan una temperatura específica, la T_g es un rango de temperaturas en la cual ocurre la transición. Si bien el curado suele realizarse a temperatura ambiente, la aplicación de temperaturas elevadas en el rango de 80°C a 130°C puede reducir significativamente el tiempo de curado, permitiendo alcanzar propiedades mecánicas óptimas en menor tiempo (Michels et al., 2015).

2.3.2.3 Polimerización de resina epóxica

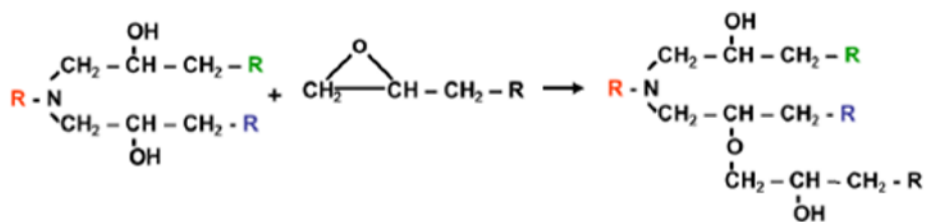
La polimerización de una resina epóxica conlleva reacciones exotérmicas que involucran la unión de múltiples monómeros de epoxi para crear una red polimérica tridimensional sólida. Esta reacción es una polimerización por apertura de anillo y puede ocurrir en presencia de un catalizador o endurecedor. Las aminas son los endurecedores más utilizados en matrices epóxicas debido a su capacidad para mejorar las propiedades mecánicas. El curado de las resinas epóxicas con aminas sigue un mecanismo de reacción nucleofílica, en el cual el nitrógeno del grupo amino primario ataca al carbono electropositivo del grupo epóxido. Este proceso genera una amina secundaria y un alcohol secundario en la primera etapa de reacción. Posteriormente, el hidrógeno restante de la amina secundaria puede reaccionar con otro grupo epóxido, dando lugar a una amina terciaria y un segundo alcohol secundario. Dependiendo de la estequiometría y de las condiciones del sistema, pueden producirse reacciones de eterificación entre los grupos epóxidos y los alcoholes secundarios formados, lo que contribuye a la reticulación de la estructura polimérica. Estas reacciones pueden ser moduladas ajustando la proporción molar entre el endurecedor y la resina epóxica, así como controlando la temperatura de curado (Aziz et al., 2024).



Adición primaria de amina-epóxido



Adición secundaria de amina-epóxido



Adición de hidroxilo-epoxy (eterificación)

Figura 2.5 Mecanismo de reacción de curado involucrado entre el agente de curado epoxi y amina

Fuente: Adaptado de (Orellana Valarezo & Villacis Balbuca, 2019)

2.3.3 Fibras de carbono

2.3.3.1 Estructura química y propiedades

Las fibras de carbono son materiales compuestos por miles de filamentos de carbono, con un diámetro promedio que oscila entre 5 y 10 micrómetros. Cada fibra está compuesta por hebras de carbono obtenidas a partir de precursores como el poliacrilonitrilo (PAN). La estructura atómica de la fibra de carbono es similar a la del grafito, formada por láminas de átomos de carbono dispuestos en un patrón hexagonal regular. Sin embargo, a diferencia del grafito, donde las láminas se apilan de forma paralela y regular, en la fibra de carbono, las láminas de átomos de carbono pueden ser turbostrática o grafítica, o una combinación de ambas, lo que contribuye a su alta resistencia. Las fibras de carbono presentan una combinación única de propiedades: alta resistencia mecánica, alta rigidez, ligereza, resistencia a la fatiga, baja expansión térmica y buena conductividad eléctrica, lo que las hace ideales para aplicaciones en industrias como la aeroespacial, automotriz, y de construcción (Ruland, 1990).

2.4 Factores que afectan el desempeño de compuestos epoxi-grafito expandido

2.4.1 Fenómeno de percolación

La teoría de percolación describe la transición entre un estado aislado y uno conductor en materiales compuestos con cargas conductoras dispersas en una matriz polimérica (Motaghi et al., 2015). En el caso de los compuestos epoxi-grafito expandido, la conductividad eléctrica depende de la formación de una red de contacto entre las partículas de grafito. Antes de alcanzar el umbral de percolación, las uniones de contacto entre las partículas conductoras son escasas, lo que limita significativamente la conductividad del material. Sin embargo, cuando la concentración de grafito expandido supera un valor crítico, se forma una red continua de caminos conductores, lo que genera un aumento abrupto en la conductividad eléctrica. No obstante, una carga excesiva de grafito puede afectar negativamente las propiedades mecánicas del material, por lo que es fundamental determinar una proporción óptima entre la matriz epoxi y el relleno conductor (de Sousa et al., 2015). En la Figura 2.6 se puede observar un esquema de una curva de percolación, podemos notar que al superar la zona del umbral de percolación el material pasa de aislante a conductor al aumentar su concentración de relleno conductivo.

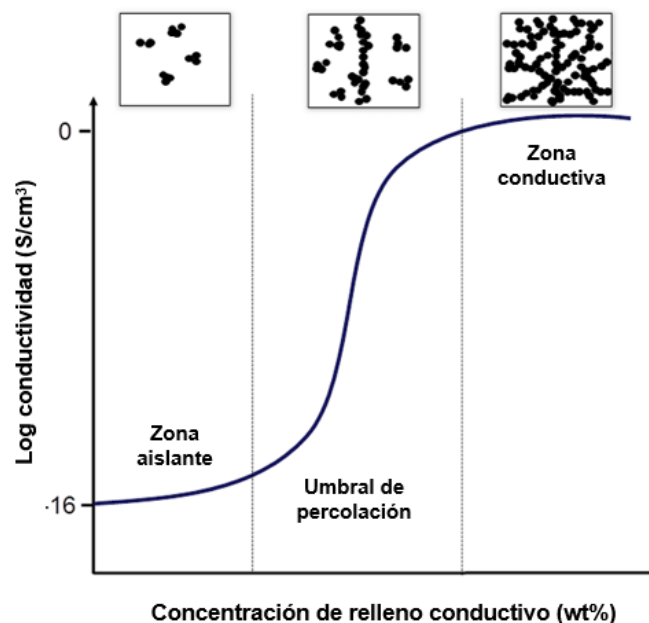


Figura 2.6 Esquema de la conductividad logarítmica frente a la concentración de relleno conductivo que ilustra una curva de percolación

Fuente: Adaptado de (Brigandi, 2017)

2.4.2 Efecto de calidad en la preparación de grafito expandido

La eficiencia en la preparación de grafito expandido contribuye significativamente a la mejora de las propiedades eléctricas del compuesto final. El grafito intercalado ha sido utilizado ampliamente como precursor del grafito expandido debido a su bajo costo y amplia disponibilidad en el mercado (Sykam et al., 2015). Este tipo de grafito destaca por su capacidad de expansión y aumento significativo de su área superficial, lo que permite la formación de caminos conductivos, esenciales para lograr una alta conductividad eléctrica. Sin embargo, se ha demostrado que la eliminación inadecuada de gases sulfurosos puede afectar negativamente las propiedades eléctricas del compuesto. Por ejemplo, el estudio de (Rigail-Cedeño et al., 2020a) propusieron un proceso eficiente para expandir grafito en escamas exfoliado, utilizando una pequeña cantidad de grafito expandible, específicamente con 2 mm de espesor en un recipiente de Pyrex y utilizando un microondas de 750 W durante 45 segundos. Este procedimiento facilitó la liberación de gases sulfurosos y la expansión del grafito, haciéndolo más adecuado para su incorporación en la matriz epóxica. No obstante, la presencia de oxígeno en las partículas de grafito expandido puede reducir la conductividad eléctrica, por lo que adicionalmente se aplicó un tratamiento térmico a 350°C durante 30 minutos. Siguiendo este procedimiento, la conductividad eléctrica mejoró en un 20 %. Por lo tanto, en el presente estudio se seguirá este procedimiento para obtener grafito expandido de alta calidad.

2.4.3 Influencia del tamaño de partícula

El tamaño de partícula del grafito tiene un impacto significativo en las propiedades eléctricas de los compuestos utilizados en placas bipolares. Este efecto se debe a la compactación entre la resina termoestable y la matriz de grafito. Un tamaño de partícula demasiado pequeño limita la formación de caminos conductores en la red polimérica, lo que reduce considerablemente la conductividad eléctrica y puede hacer que el material actúe como un aislante. En el estudio de (Suherman et al., 2022) demostraron que el uso de grafito con un 90 % en peso de partículas de 150 μm y un 10 % en peso de partículas de 75 μm mejora la conductividad eléctrica en un 28 %. De manera similar, el estudio de (Rigail-Cedeño et al., 2020b) encontró que una combinación de partículas mayores a 300 μm con partículas entre 75-106 μm en una proporción 90/10 permite obtener una matriz eléctricamente conductora. Por otro lado

, estudios con tamaños de partícula superiores a 600 μm no han mostrado los resultados esperados, ya que los caminos conductores demasiado largos tienden a fracturarse fácilmente, aumentando la dispersión y disminuyendo las propiedades mecánicas (Santana-Villamar et al., 2021). Por ello, podemos inferir que el uso de partículas de grafito en un rango de 200 a 400 μm podría garantizar una conductividad y propiedades mecánicas balanceada. Es por ende que en este estudio se explorará el uso de partículas entre 200-300 μm .

2.4.4 Influencia de la viscosidad de la resina

Las condiciones de mezclado son un factor crítico en la síntesis de placas bipolares compuestas de resina y grafito en escamas. Un aspecto fundamental en este proceso es la viscosidad de la resina epóxica seleccionada, ya que influye directamente en la facilidad de mezcla entre los componentes. Estudios que emplean resinas epóxicas de alta viscosidad, como EPON 828, han reportado propiedades eléctricas de hasta 32 S/cm (Rigail-Cedeño et al., 2019). En contraste, la combinación de un 10 % en peso de resina epóxica de baja viscosidad Heloxy 48 con un 90 % en peso de EPON 828 mejora la dispersión de los componentes, logrando valores de conductividad eléctrica de hasta 50 S/cm (Rigail-Cedeño et al., 2020a). No obstante, el uso de resinas de baja viscosidad puede afectar las propiedades mecánicas, particularmente la resistencia a la flexión. Por ello, la selección adecuada de la matriz polimérica es clave para obtener un equilibrio óptimo entre propiedades eléctricas y mecánicas. A pesar de que la mayoría de estudios utilizan solvente para mejorar la dispersión, se ha propuesto en este trabajo obviar el empleo de solvente debido a su impacto ambiental.

2.5 Tratamiento superficial (Sizing) en fibras de carbono

El sizing es uno de los tratamientos más utilizados para modificar la superficie de las fibras de carbono. El recubrimiento sizing mejora la actividad química de las fibras de carbono, lo que se traduce en una mejor compatibilidad entre las fibras y la matriz epóxica, promoviendo una mejor adhesión y una interfaz más fuerte, lo cual es crucial para mejorar las propiedades mecánicas del compuesto. El estudio de (Yuan et al., 2018b) reforzó la matriz de fibras de carbono y resina epóxica introduciendo las fibras de carbono modificadas superficialmente con una solución de sizing y luego, mediante deposición electrolítica, depositó óxido de grafeno (GO), mostrando cómo la deposición electrolítica fue efectiva para distribuir uniformemente el GO sobre la superficie de las fibras, lo cual es crucial para mejorar la conductividad eléctrica del compuesto. Además, encontraron que el recubrimiento de sizing favorece la actividad química de la superficie, mejorando la adhesión entre la fibra y la matriz.

Por otro lado, en estudios previos (Downey & Drzal, 2016), se investigó el impacto combinado del tratamiento superficial de fibra con UV-ozono y el uso de recubrimiento sizing epóxico sobre la tenacidad de compuestos reforzados con fibras de carbono en resina epóxica DGEBA/mPDA. También encontraron que el recubrimiento de sizing epóxico mejoró la adhesión fibra-matriz, y que, al combinar el tratamiento UV-ozono con sizing epóxico alifático en las fibras de carbono, se alcanzó un 84% de mejora en la tenacidad a la fractura. En base a esto, hay evidencia científica de que las fibras de carbono tratadas con sizing mejoran la adhesión fibra-matriz, fortaleciendo el compuesto. En el presente trabajo se explorará el uso de fibras tratadas con sizing para fortalecer la matriz epoxi-grafito expandido, debido a que, en nuestro último trabajo publicado, la resistencia a la flexión estuvo por debajo de los 15 MPa al utilizar un 60% wt de grafito expandido. Un diagrama esquemático se muestra en la Figura 2.7 el cual explica el uso de las

fibras de carbono recubiertas como relleno secundario en la matriz epoxi-grafito expandido.

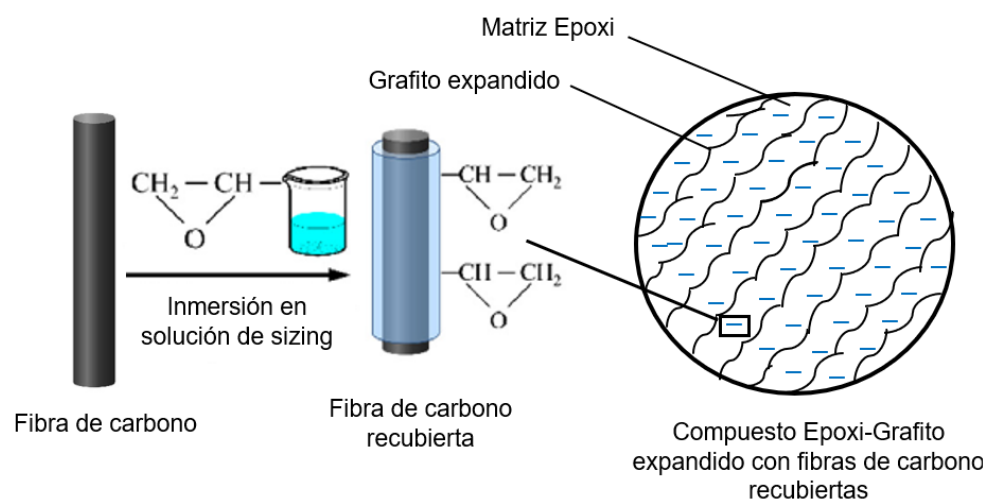


Figura 2.7 Esquema de la inclusión de fibras de carbono recubiertas con solución de sizing en la matriz epoxi-grafito expandido

Fuente: Adaptado de (Yuan et al., 2018b)

CAPÍTULO 3

3 MARCO METODOLÓGICO

3.1 Materiales y equipos

3.1.1 Materiales

En este estudio se utilizaron diferentes materiales tanto para la síntesis de grafito expandido a partir de grafito intercalado, así como para la fabricación de compuestos con resina epóxica y grafito expandido. A continuación, el detalle.

Grafito expandible grado 1395 (Asbury Carbons, 2025b):

- Tamaño de partícula > 180 μm sin expandir
- Contenido de carbono > 80%
- Razón de expansión: 230:1 cc/g

Fibra de carbono AGM94MF0150 (Asbury Carbons, 2025a):

- Fibra de poliacrilonitrilo (PAN)
- Contenido de carbono > 94%
- Tamaño nominal de 150 μm
- Diámetro de fibra: 7-9 μm
- Resistencia a la tracción: 2-3.8 GPa

Resina 635 Thin Epoxi (US Composites, 2025):

- Baja viscosidad (600 cP)
- Semitransparente y de bajo olor
- Ideal para laminación con refuerzos como fibra de carbono

Endurecedor Epikure 3233 (Miller-Stephenson, 2025):

- Reactividad moderada, baja viscosidad y bajo color
- Bajo contenido de presión de vapor y alto contenido de amina primaria

3.1.2 Equipos e insumos de laboratorio

Los principales insumos utilizados en el presente trabajo son:

Equipos de seguridad:

- Guantes de nitrilo y guantes térmicos
- Gafas de protección
- Mascarillas de protección contra polvo y respiradores para vapores químicos
- Mandil

Para la síntesis de grafito expandido:

- Microondas de 750W
- Plato rotatorio sustituido por una placa de ladrillo refractaria
- Contenedor de 1L resistente a alta temperatura (marca Pyrex)
- Tamices de 200 y 300 μm
- Horno industrial con controlador de temperatura (capaz de alcanzar 350°C)

Para la mezcla de componentes:

- Balanza de precisión
- Envases de plástico para ubicar los componentes
- Pipeta y pera para verter el agente de curado
- Mezcladora centrífuga para polvos Flacktek Speed Mixer DAC 400.1 FVZ
- Espátula de laboratorio y espátula de precisión doble punta para mezclar manualmente

Para el prensado en caliente de las probetas de compuestos:

- Molde de acero inoxidable (dimensiones de probetas según norma ASTM D790-17 para ensayos de flexión)
- Resistencia eléctrica de calentamiento con controlador de temperatura y termocupla tipo J
- Prensa hidráulica de 15 toneladas
- Papel aluminio antiadherente
- Agente desmoldante Antirust OMYA MPP-12

Para el tratamiento de sizing aplicado a las fibras de carbono:

- 2-propanol (Alcohol isopropílico)
- Placa agitadora magnética
- Vasos de precipitado

3.2 Procedimiento experimental**3.2.1 Preparación y evaluación morfológica de grafito expandido**

La preparación del grafito expandido se llevó a cabo en tres etapas: exfoliación, tamizado y tratamiento térmico. Para ello, se depositó una fina capa de 2 mm de grafito expandible grado 1395 en un recipiente resistente a altas temperaturas ($>400\text{ }^{\circ}\text{C}$) como se puede observar en la Figura 3.1b. Luego, el recipiente se introdujo en un microondas convencional de 750 W durante 45 segundos. Durante este proceso, la sublimación y descomposición térmica de los compuestos intercalados (como sulfitos o ácidos) en el grafito expandible generaron destellos de luz debido a la liberación rápida de gases y energía térmica. Como resultado, el material experimentó una expansión significativa en su volumen y un aumento notable de su área superficial. Esta nueva estructura se puede observar en la Figura 3.1c.

Una vez completado el tiempo de exposición, se dejó reposar entre 1 y 2 minutos con la puerta del microondas semiabierta para evitar un choque térmico que pudiera fracturar el recipiente al extraerlo del microondas. Posteriormente, el grafito expandido se sometió a un tamizado para seleccionar partículas en diferentes rangos de tamaño $< 200\mu\text{m}$, entre $200\text{-}300\mu\text{m}$ y $> 200\mu\text{m}$. Esto con el fin de analizar posteriormente via SEM-EDS su morfología y composición química de acuerdo al tamaño de partícula. Finalmente, el material tamizado se introdujo en un horno industrial a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos con el objetivo de eliminar la humedad residual y el oxígeno retenido en el grafito expandido. En la figura 3.1d se puede observar la apariencia del grafito expandido, tamizado y tratado térmicamente. Este procedimiento garantiza una alta calidad del grafito expandido, optimizándolo para su uso en la síntesis de compuestos epoxi-grafito.

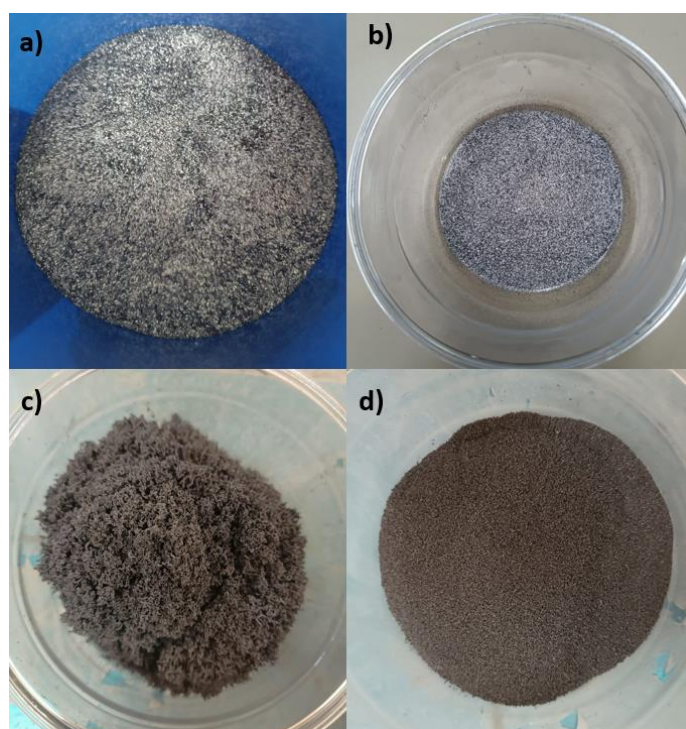


Figura 3.1 a) Grafito expandible grado 1395 b) Capa de 2mm grafito expandible c) Grafito expandido salido del microondas d) Grafito expandido y tamizado $200\text{-}300\mu\text{m}$

3.2.2 Optimización del curado de probetas de resina epóxica

Para la fabricación de probetas de resina epóxica pura, se utilizó la resina 635 Thin Epoxy y el agente curante Epikure 3233 en una proporción de 100:43. Esta relación fue seleccionada porque maximiza la temperatura de distorsión térmica y la temperatura de transición vítrea de la resina curada (Rigail-Cedeño et al., 2019).

Para la preparación de cada probeta, se pesaron 8 g de resina 635 Thin Epoxy, y, de acuerdo con la proporción establecida, se añadieron 3.44 g de agente

curante Epikure 3233. La mezcla se homogenizó utilizando una mezcladora centrífuga SpeedMixer DAC 400.1 FVZ a 1750 RPM durante 1 minuto. Inmediatamente después, la mezcla se vertió en un molde para probetas, asegurándose de que no contuviera burbujas que pudieran comprometer su integridad física. Las probetas fueron curadas sin aplicación de presión.

En este estudio, se evaluó el curado de la resina a diferentes tiempos, cuyos detalles se presentan en la Tabla 3.1. Se fabricaron cuatro probetas, las cuales fueron analizadas mediante: DSC para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g), FTIR para evaluar la evolución de los grupos funcionales en función del tiempo de curado, TGA para analizar la estabilidad térmica y comparar la degradación química con la resina EPON 828, ampliamente utilizada en la industria.

Tabla 3.1 Condiciones de curado de la resina epóxica

Resina epoxica 635	Tiempo de curado (min)	Temperatura de curado (°C)	Tiempo de postcurado (min)	Temperatura de postcurado (°C)
Condición 1	10 min	80 °C	10 min	100 °C
Condición 2	20 min	80 °C	20 min	100 °C
Condición 3	30 min	80 °C	30 min	100 °C
Condición 4	120 min	80 °C	60 min	100 °C

3.2.3 Síntesis y procesamiento de compuestos epoxi-grafito expandido

Para la fabricación de las probetas de compuestos epoxi-grafito expandido, se utilizó la resina 635 Thin Epoxi en combinación con el agente curante Epikure 3233, en una proporción de 100:43. Además, se incorporó el grafito expandido previamente preparado. Cada probeta se fabricó con una masa total de 8 g, distribuida según las proporciones indicadas en la Tabla 3.2. Por ejemplo, para una formulación con 40 % de resina y 60 % de grafito expandido, se emplearon 3.2 g de resina y 4.8 g de grafito expandido. Dado que la proporción de curante es de 43 partes por cada 100 partes de resina, la cantidad requerida de Epikure 3233 en esta formulación fue de 1.376 g.

Tabla 3.2 Detalle de las composiciones de los compuestos epoxi-grafito expandido

Experimento	Grafito expandido (%)	Resina epóxica (%)	N° de probetas
1	40	60	4
2	50	50	4
3	60	40	4

Para el proceso de mezcla, primero se combinó la resina epóxica con el agente curante, utilizando la mezcladora centrífuga SpeedMixer DAC 400.1 FVZ a 1750 RPM durante 1 minuto. Posteriormente, en el mismo envase plástico, se añadió la cantidad de grafito expandido correspondiente a la proporción establecida. La mezcla fue sometida a cuatro ciclos de 2 minutos cada uno a 1750 RPM, alternando entre cada ciclo con un mezclado manual suave utilizando una espátula de precisión. Este método de mezclado fue recomendado por Rigail-Cedeño et al. (2020a). Finalizado el proceso, la mezcla estuvo lista para ser depositada en el molde para el prensado en caliente. En la Figura 3.2 se presentan las texturas de las mezclas obtenidas después del proceso de mezclado para las distintas proporciones descritas en la Tabla 3.2.

Para la etapa de prensado en caliente, fue necesario preparar el molde adecuadamente para facilitar la extracción de las probetas. Primero, se aplicó una capa de agente desmoldante (Anti-Rush), seguida de una cobertura con papel aluminio antiadherente, y finalmente se añadió otra capa de desmoldante. Se dejó reposar el molde durante 10 minutos para permitir el secado del desmoldante antes de verter la mezcla. A continuación, se depositaron 8 g de la mezcla compuesta en la cavidad del molde, asegurando que la cantidad total preparada cupiera dentro de la cavidad. Para ello, se realizaron compactaciones suaves y, si era necesario, se formó una acumulación tipo loma, permitiendo que, al aplicar presión, la mezcla lograra una alta compactación.

El sistema de control de temperatura se configuró de acuerdo con las condiciones de curado y postcurado establecidas en la Tabla 3.1. Al alcanzar la temperatura de curado, se aplicó una presión de 4500 psi, la cual se mantuvo constante durante todo el proceso de prensado en caliente. Una vez finalizados los tiempos de curado y postcurado, se procedió a la extracción de las probetas a una temperatura de 60°C, utilizando guantes térmicos. Este procedimiento se llevó a cabo a esta temperatura para evitar fracturas, ya que la probeta aún presentaba cierta flexibilidad; en cambio, extraerlas a temperatura ambiente podría aumentar el riesgo de fractura. Para facilitar la extracción, se utilizó una espátula de precisión, aplicando palanca con el menor ángulo de inclinación posible. En la Figura 3.3a se ilustra el método de prensado en caliente, mientras

que en la Figura 3.3b se presentan las probetas fabricadas.

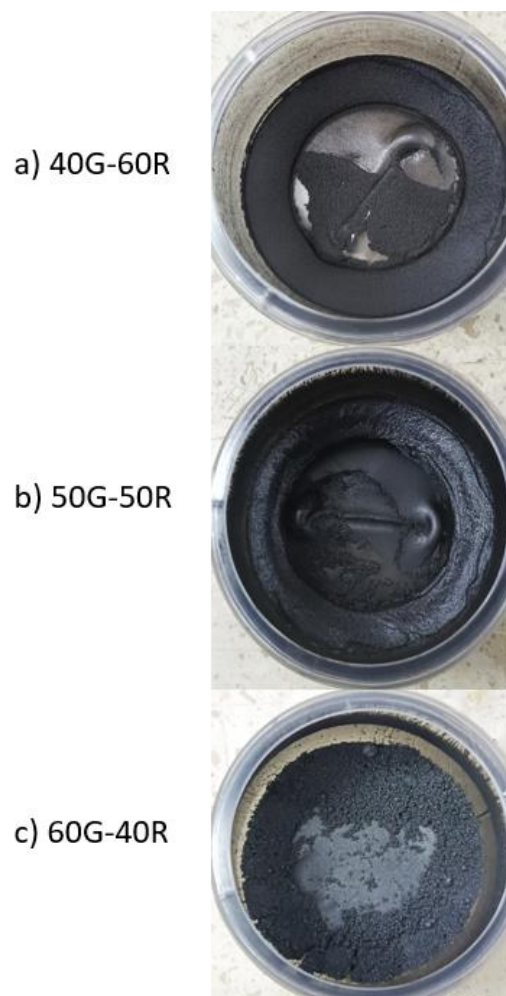


Figura 3.2 Textura de mezclas de resina epóxica y grafito expandido después de cuatro ciclos de mezclado

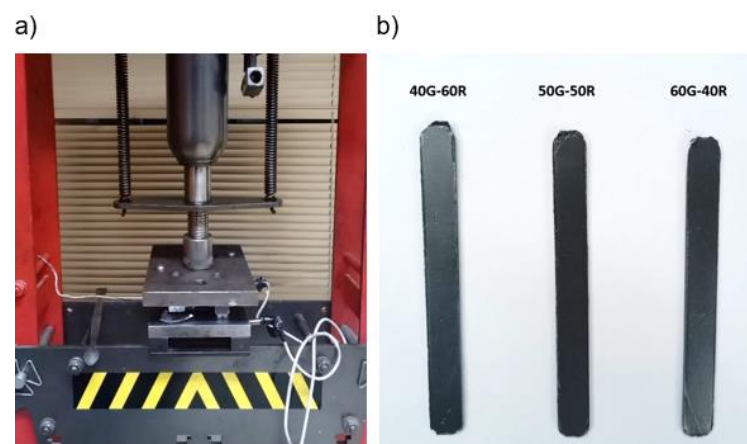


Figura 3.3 a) Método de prensado en caliente b) Probetas obtenidas luego del prensado en caliente

3.2.4 Fabricación de probetas reforzadas con fibra de carbono-sizing

El procedimiento de fabricación de probetas reforzadas con fibras de carbono recubiertas con sizing sigue el mismo método descrito en la sección 3.2.3, con la diferencia de que se incorpora un 7 wt. % de fibras de carbono-sizing como refuerzo. Se seleccionó la formulación con mayor contenido de relleno conductor (60 wt. %), ya que estas suelen presentar la menor resistencia mecánica. El compuesto final estuvo compuesto por un 53 wt% de grafito expandido y un 7 wt. % de fibras de carbono-sizing. El 40 wt. % restante corresponde a la resina epóxica. Se seleccionó un 7% de fibras de carbono como refuerzo con base en estudios previos, los cuales indican que este porcentaje maximiza las propiedades mecánicas (Ning et al., 2015).

Las fibras de carbono fueron recubiertas con una solución sizing, para ello se preparó la solución con 1% en peso de resina epoxi, utilizando resina 635 Thin Epoxy y endurecedor Epikure 3233 (proporción 100:43) en 2-propanol como solvente. La cantidad de cada componente se calculó considerando un peso total de 100 g de solución, donde la resina representa 1 g, el endurecedor 0.43 g, y el solvente 98.57 g. La resina epoxi se disolvió en el 2-propanol mediante agitación mecánica hasta obtener una mezcla homogénea. Posteriormente, se añadió el endurecedor y se continuó la agitación durante 1 hora para garantizar su distribución uniforme. La preparación de la solución sizing fue acorde al procedimiento descrito en el estudio de (Downey & Drzal, 2016).

Para el recubrimiento, 2 g de fibras de carbono molidas fueron sumergidas en la solución de sizing durante 10 segundos y posteriormente se dejaron escurrir al aire. Finalmente, las fibras recubiertas fueron sometidas a un secado en un horno de convección a 60 °C durante 3 horas, permitiendo la evaporación completa del solvente quedando listo para su utilización. Este procedimiento fue adaptado siguiendo el estudio de (Yuan et al., 2018c).

3.3 Técnicas de caracterización y Ensayos

3.3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se utilizó para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) tanto de las probetas de resina pura como de los compuestos epoxi-grafito expandido. Los ensayos se realizaron en un calorímetro TA, modelo Q200, utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min en un rango de 25 °C a 250 °C, bajo atmósfera de nitrógeno de 20 mL/min para evitar oxidación. Se analizaron muestras de 10 mg en crisoles de aluminio sellados, registrando la T_g como el punto medio del cambio en la capacidad calorífica durante el ciclo de calentamiento. El análisis de datos se realizó con el software TA Universal Analysis, comparando el efecto del tiempo de curado para probetas de resina pura y el efecto de agregar grafito expandido de las diferentes probetas sintetizadas. En la Figura 3.4 se muestra el equipo utilizado para los ensayos DSC.



Figura 3.4 Fotografía del analizador térmico TA modelo Q200 utilizado realizar ensayos DSC

3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS)

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se realizó en un microscopio electrónico marca ThermoFisher Scientific, modelo ChemiSEM Axia, el cual se muestra en la Figura 3.5. Este equipo se empleó para analizar la morfología del grafito expandido y las fibras de carbono recubiertas con sizing al 1% de epoxi. Las imágenes se obtuvieron en un microscopio equipado con un detector de electrones retrodispersados concéntrico (CBS) para el grafito expandido para observar diferencias en su estructura y un detector Everhardt-Thornley (ETD) para las fibras de carbono recubiertas con sizing para evaluar la uniformidad del recubrimiento y morfología de las fibras, con voltajes de aceleración de 15.00 kV y 10.00 kV, respectivamente. Se utilizaron tamaños de spot de 4.0, distancias de trabajo (WD) entre 10 y 12mm, y aumentos en el rango de 250x hasta 10,000x. Adicionalmente, el equipo estuvo acoplado a un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS), el cual se utilizó para cuantificar la eliminación de azufre y oxígeno en el grafito expandido y para analizar la composición del recubrimiento sizing en las fibras de carbono molidas. Para evitar daños o alteraciones por el impacto del haz de electrones, las muestras fueron recubiertas con una fina capa de oro-paladio mediante pulverización catódica antes de los ensayos.



Figura 3.5 Equipos de microscopía electrónica analizando una muestra de fibra de carbono

3.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se empleó para estudiar la descomposición química de los componentes en función de la temperatura. Además de evaluar el curado de las probetas de resina pura a diferentes tiempos de curado. Por otro lado, también se buscó evaluar el recubrimiento de la solución sizing en las fibras de carbono molidas. Para ello se utilizó el equipo SDT Q600 (EM-006) (Figura 3.6) que es un analizador térmico simultáneo DSC-TGA. La norma utilizada para estos ensayos fue la ASTM E1131-20. El rango de temperatura utilizado para los ensayos fue desde la temperatura ambiente hasta los 1000°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min con un flujo de nitrógeno de 100 mL/min para evitar la oxidación de las muestras. La pérdida de masa fue registrada durante el calentamiento, permitiendo observar las diferentes etapas de degradación térmica tanto de la resina epóxica como del recubrimiento sizing.



Figura 3.6 Equipo para el ensayo de análisis termogravimétrico (TGA)

3.3.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

El análisis de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) se realizó en un espectrofotómetro PerkinElmer Spectrum 100 en modo transmisión, registrando espectros en el rango de $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Para ello, el bromuro de potasio (KBr) se secó a 80°C durante 4 horas para eliminar la humedad. Posteriormente, se mezcló 1mg de muestra con 300 mg de KBr y se trituraron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo homogéneo. La mezcla se compactó en una prensa hidráulica a 15 toneladas durante 5 minutos, formando una pastilla semitransparente que fue colocada en el porta muestras del espectrofotómetro. Esta técnica se utilizó para evaluar el curado de la resina epóxica en función del tiempo de curado. En la Figura 3.6 se puede observar el espectrofotómetro junto al software para ejecutar el experimento mencionado.

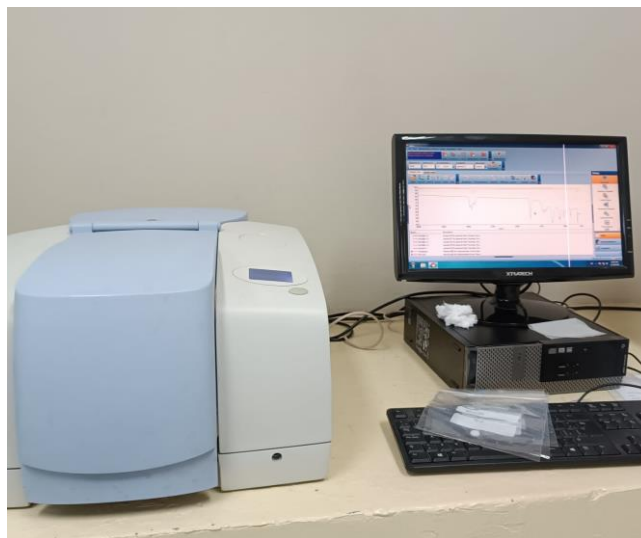


Figura 3.1 Equipos FTIR analizando muestras de fibras de carbono

3.3.5 Ensayo de flexión

El ensayo de flexión se realizó para calcular la resistencia mecánica de los compuestos epoxi-grafito expandido, incluyendo las probetas reforzadas con fibras de carbono recubiertas con sizing, de acuerdo con la norma ASTM D790-17. Las pruebas se llevaron a cabo en una máquina de ensayo universal marca Shimadzu de 10kN, aplicando una velocidad de desplazamiento de 1 mm/s a temperatura ambiente. La distancia entre apoyos se estableció en una relación 1:16 respecto al espesor de las probetas, las cuales fueron fabricadas con dimensiones de 125 mm de longitud, 12.7 mm de ancho y 4 mm de espesor. Los datos obtenidos se registraron y analizaron mediante el software Trapezium. En la Figura 3.7a se puede observar la máquina de ensayo universal utilizada, y en la Figura 3.7b la configuración de accesorios para poder desarrollar el ensayo de flexión.

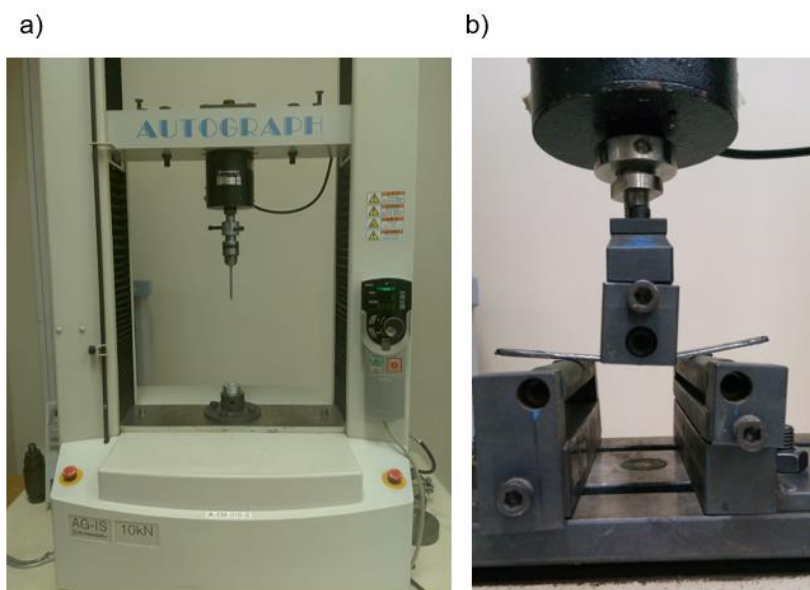


Figura 3.7 a) Máquina de ensayo universal, b) Ensayo de flexión.

3.3.6 Ensayo de conductividad

La conductividad eléctrica en el plano (σ) de las muestras se determinó de manera indirecta mediante la medición de su resistencia eléctrica (R) utilizando un microóhmmetro modelo 6240 de la marca AEMC, Figura 3.8. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y se promediaron tres lecturas para garantizar precisión. Posteriormente, la conductividad se calculó utilizando la ecuación (1), considerando la longitud (l), espesor (t) y ancho (w) de las probetas.

$$\sigma = \frac{l}{R \times t \times w}$$

Ecuación 1



Figura 3.8 Medición de resistencia en los compuestos utilizando un microóhmmetro

CAPÍTULO 4

4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Caracterización del grafito expandido

4.1.1 Análisis morfológico y elemental del grafito intercalado

Como ya se mencionó anteriormente, se ha utilizado en este estudio el grafito intercalado 1395 del fabricante Asbury Carbon. En la Figura 4.1 se presenta la micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de una muestra de este material. En la imagen se puede observar una estructura compuesta por hojuelas de grafito compactadas, en cuyo interior se encuentra el material intercalante, en este caso sulfato o también llamado bisulfato de grafito. El intercalante fue gasificado cuando el material fue sometido a un calentamiento abrupto, lo que generó un incremento significativo del volumen y área superficial obteniendo así grafito expandido. Asimismo, se evidencia que las hojuelas de grafito presentan tamaños micrométricos variables, con dimensiones aproximadas de 100 μm , 400 μm y hasta 600 μm . Esta distribución heterogénea influirá en el tamaño final de las partículas tras el proceso de expansión. Además, en la micrografía se pueden identificar ciertas inclusiones, las cuales podrían corresponder a impurezas, es decir, elementos distintos al carbono. Morfologías similares han sido reportadas en estudios previos (Salvatore et al., 2017) donde se sintetizó grafito intercalado con bisulfato de grafito.

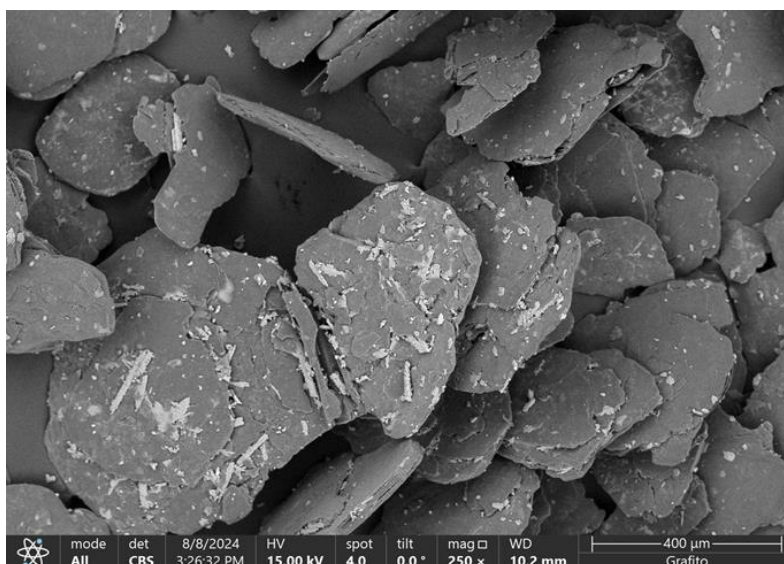


Figura 4.1 Micrografía del grafito intercalado 1395

Posteriormente, se realizó un análisis de composición elemental mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS). Los resultados de este análisis se muestran en la Figura 4.2, aquí podemos observar la zona seleccionada para el ensayo en un mapa cuantitativo (Figura 4.2a), donde los elementos más prominentes son el carbono, oxígeno y el azufre, según la escala de colores leída de izquierda a derecha. Por otro lado, en la Figura 4.2b se encuentra el espectro de energía dispersiva obtenido de la zona en estudio, podemos observar que existe un 45.8 wt. % de carbono, un 33.6 wt. % de oxígeno y un 7.5 wt. % de azufre, entre otros elementos en menor proporción. Los altos contenidos de oxígeno y azufre son esperables debido a la naturaleza del intercalante de bisulfato de grafito y que es el responsable de la expansión térmica.

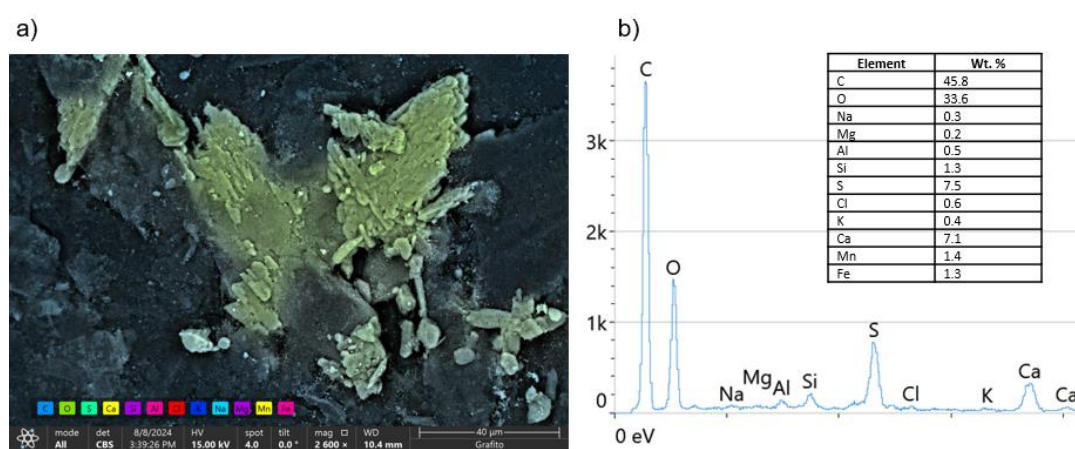


Figura 4.2 a) Mapa cuantitativo de composición elemental b) Diagrama de picos de composición elemental

4.1.2 Análisis morfológico de grafito expandido mediante SEM

El grafito expandido se obtuvo mediante el procedimiento descrito en la sección 3.2.1. Durante este proceso, el intercalante, al ser sometido a un calentamiento abrupto en un horno microondas, se gasificó y descompuso térmicamente, generando una presión interna que provocó la expansión de las hojuelas de grafito en dirección perpendicular, formando así el grafito expandido. El tamaño de partícula juega un papel crucial en las propiedades eléctricas y mecánicas del material, por lo que se realizó un análisis morfológico en función del tamaño de partícula, considerando tres rangos: $< 200 \mu\text{m}$, $200\text{-}300 \mu\text{m}$ y $> 200 \mu\text{m}$. Para esta clasificación, el material se sometió a un proceso de tamizado. Posteriormente, se realizaron imágenes SEM a una misma magnificación, con una escala de $50 \mu\text{m}$, para analizar la microestructura resultante.

En la Figura 4.3 se presentan las micrográficas obtenidas. En la Figura 4.3a, correspondiente a partículas $< 200 \mu\text{m}$, se observa una estructura lisa y no porosa, lo que sugiere que el proceso de tamizado pudo haber sido demasiado agresivo, afectando significativamente la morfología del grafito expandido. Esta

alteración podría impactar negativamente la compenetración con la resina epóxica, debilitando el material compuesto final. Por ello, es fundamental que el tamizado se realice sin aplicar presión sobre las partículas de grafito expandido, utilizando únicamente agitación mecánica para evitar un daño en su integridad.

En la Figura 4.3b, correspondiente a partículas de 200-300 μm , se aprecia una estructura más porosa y expandida, con una morfología en forma de pequeños gusanos. Esta porosidad favorece la impregnación de la resina epóxica, promoviendo una mejor adhesión entre ambas fases y contribuyendo a la resistencia mecánica del material compuesto.

Por otro lado, en la Figura 4.3c, que muestra la morfología de partículas $> 200 \mu\text{m}$, se pueden distinguir estructuras alargadas con una disposición en forma de acordeón, significativamente más grandes que las observadas en los otros tamaños de partícula. Asimismo, se evidencia una microestructura superficial altamente porosa, lo que facilita una mejor interacción con la resina epóxica y, por ende, una mejor integración en el material compuesto.

Para el presente estudio, se seleccionó el grafito expandido con un tamaño de partícula de 200-300 μm como relleno conductivo en los compuestos epoxi-grafito expandido. Esta elección se basó en la premisa de que las partículas de gran tamaño ($> 300 \mu\text{m}$) favorecen la conductividad eléctrica, mientras que las partículas más pequeñas ($< 75 \mu\text{m}$) contribuyen a mejorar la resistencia a la flexión. Así, el rango intermedio de 200-300 μm se consideró como opción para evaluar el equilibrio entre propiedades mecánicas y eléctricas en el material compuesto.

Finalmente, se determinó que el grafito expandido grado 1395 del fabricante Asbury Carbon presentó un alto porcentaje de partículas mayores a 300 μm (93%), mientras que solo el 7% corresponde a partículas menores a 300 μm . Esto implicó que obtener una cantidad de 8 g de grafito expandido con un tamaño de partícula de 200-300 μm para preparar una probeta requirió 3 días de trabajo a jornada completa.

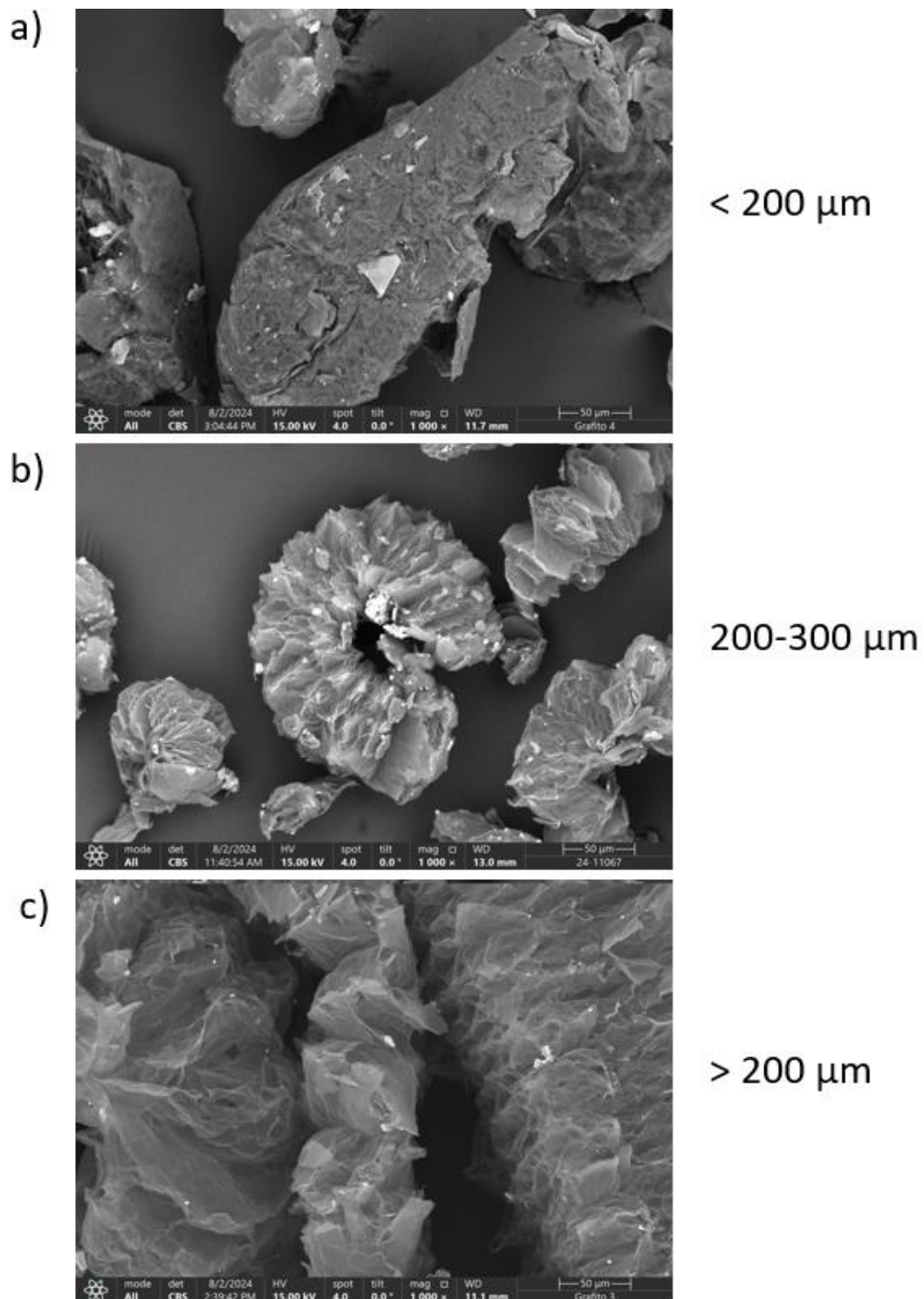


Figura 4.3 Micrografías del grafito expandido a diferentes tamaños de partícula

4.1.3 Análisis composicional de grafito expandido mediante EDS

El análisis de composición elemental de las partículas de grafito expandido se realizó con el objetivo de evaluar la presencia de elementos en cada rango de tamaño de partícula en estudio. En la Figura 4.4 se muestran los mapas

cuantitativos y los espectros de energía obtenidos para cada tamaño de partícula tamizado ($< 200 \mu\text{m}$, $200\text{-}300 \mu\text{m}$ y $> 300 \mu\text{m}$).

En la Figura 4.4a se presenta el análisis EDS para el grafito expandido $< 200 \mu\text{m}$. Se puede observar que el elemento predominante es el carbono, que se presenta en el mapa cuantitativo en color amarillo. A la derecha, se muestra el espectro de energía, donde se cuantificaron los porcentajes en peso del carbono (75.8 %), oxígeno (16.7 %), silicio (2.5 %) y azufre (1.1 %), entre otros. Cabe destacar que el porcentaje de azufre se redujo drásticamente, mientras que el carbono aumentó significativamente después del proceso de expansión del grafito intercalado. Sin embargo, se observa un considerable porcentaje de oxígeno (16.7 %), lo cual podría influir negativamente en la conductividad eléctrica del compuesto final (Rigail-Cedeño et al., 2020a), además de un 2.5 % de silicio, lo que podría atribuirse a polvo o impurezas en el grafito expandido.

En la Figura 4.4b se presenta el análisis EDS para el grafito expandido de $200\text{-}300 \mu\text{m}$. A diferencia del análisis anterior, se observa un incremento en el porcentaje de carbono, alcanzando un 84.4 %, y una disminución del oxígeno, que ahora es del 10.5 %. También se observa un 2 % de azufre. Esto indica que, a medida que aumenta el tamaño de partícula, el porcentaje de carbono aumenta y el de oxígeno disminuye.

Finalmente, en la Figura 4.4c se presenta el análisis EDS para una muestra de grafito $> 300 \mu\text{m}$. El contenido de carbono en esta muestra alcanza un 96.5 %, mientras que el oxígeno es del 2.9 %, y el contenido de azufre es apenas del 0.6 %. Estos resultados verifican la tendencia observada: a mayor tamaño de partícula, el contenido de carbono aumenta y el de azufre disminuye.

Esto se debe a que las partículas más grandes tienen una menor relación superficie/volumen, lo que reduce su exposición a la oxidación durante la expansión térmica. Además, el proceso de liberación de intercalantes es más eficiente en partículas grandes, eliminando los compuestos oxigenados residuales. En cambio, las partículas más pequeñas son más susceptibles a la oxidación superficial y a la retención de intercalantes, lo que explica su mayor contenido de oxígeno. Como resultado, las partículas más grandes conservan mejor la estructura gráfica, lo que podría favorecer la conductividad eléctrica del material compuesto.

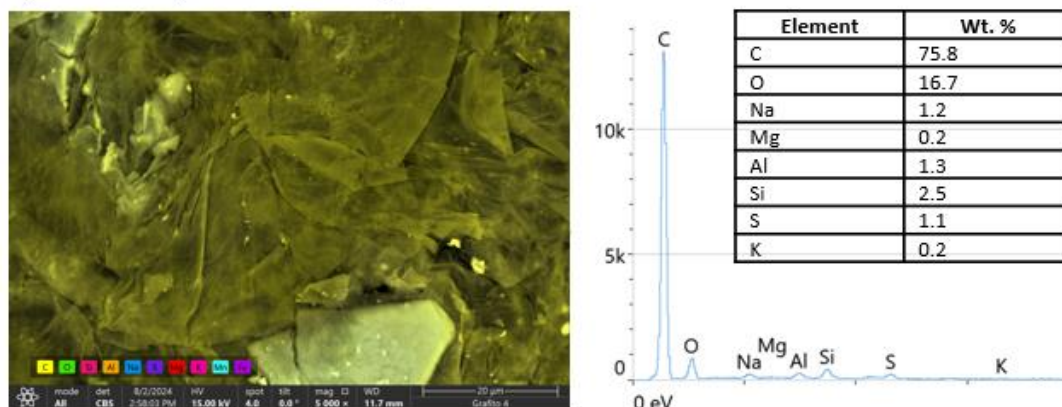
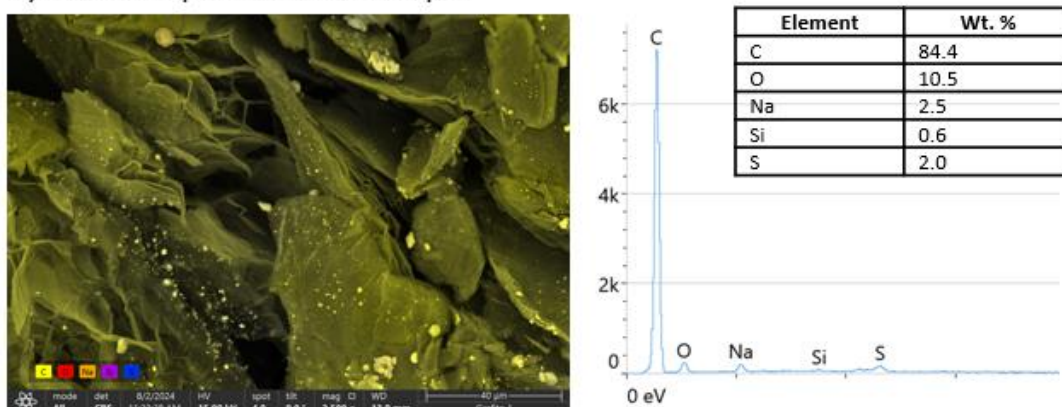
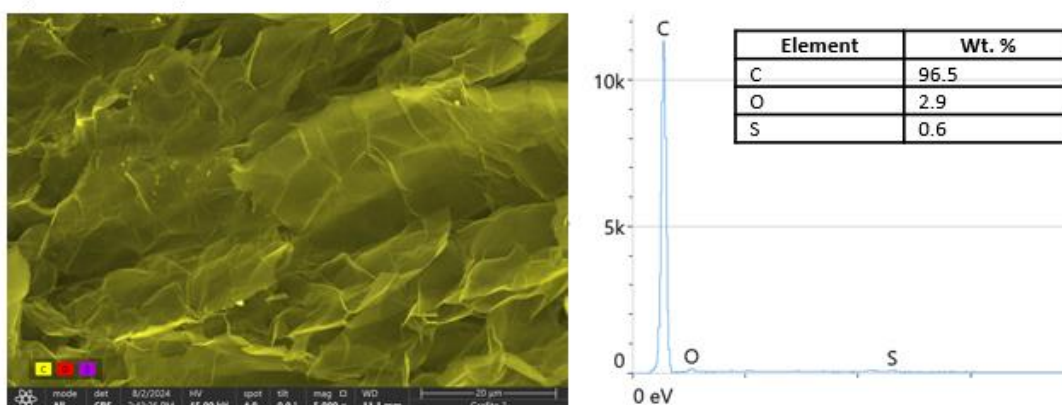
a) Grafito expandido < 200 μm b) Grafito expandido 200-300 μm c) Grafito expandido > 200 μm 

Figura 4.4 Comparación de análisis composicional del grafito expandido a diferentes tamaños de partícula

4.2 Optimización del curado de la resina epóxica

En esta sección se busca optimizar el curado de la resina 635 Thin Epoxy Resin junto con el agente curante Epikure 3233. A pesar de ser empleada en la industria, esta resina ha sido poco estudiada desde el punto de vista científico, lo que limita la comprensión sobre sus condiciones de curado de tiempo y temperatura, lo cual es fundamental para obtener las elevadas propiedades

mecánicas del compuesto final. En estudios previos (Santana-Villamar et al., 2024), se ha utilizado la resina 635 Thin Epoxy para compuestos epoxi-grafito expandido, aplicando un tiempo de 10 minutos de curado y 10 minutos de postcurado; su resultado de resistencia de flexión fue inferior a 15 MPa, al utilizar un 60 % de grafito expandido, no cumpliendo con la normativa de la DOE para compuestos destinados a placas bipolares.

4.2.1 Análisis preliminar FTIR de probetas de resina pura

Como punto de partida se sintetizaron probetas de resina 635 con su respectivo curante Epikure 3233 siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.2.2. El primer incremento en el tiempo de curado y postcurado fue de 10 minutos a 20 minutos, posteriormente se realizó un ensayo FTIR para evaluar la formación y consumo de los grupos funcionales de la resina epóxica. El espectro FTIR resultante se muestra en la Figura 4.5, en el cual se evidencia una disminución en la banda característica de los grupos epóxidos, específicamente en la banda 920 cm^{-1} , lo que indica la progresión del curado. Sin embargo, esto a su vez indica que aún quedan grupos epoxi sin reaccionar, evidenciando un curado incompleto para los tiempos de curado empleados. Por otro lado, no se observó la formación esperada de grupos hidroxilo ($3200\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$), e incluso la transmitancia en esta región disminuyó, lo que podría estar asociado a la presencia de agua residual o a la interacción con otros grupos funcionales. Estos resultados sugieren que, aunque el curado avanza, no es completamente eficiente en los tiempos analizados, lo que podría influir en las propiedades mecánicas del compuesto final.

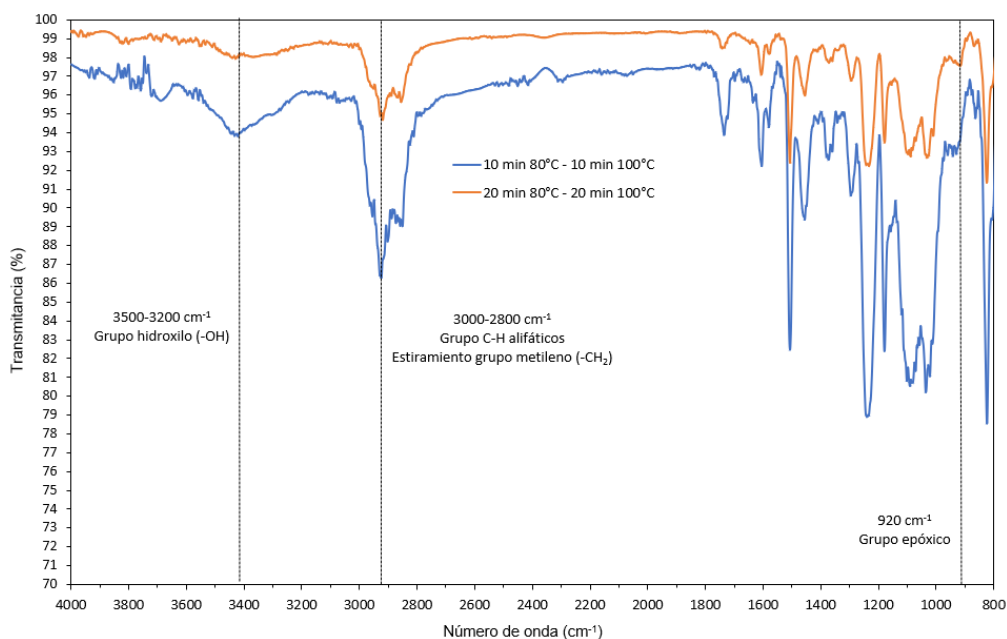


Figura 4.5 Espectro FTIR de la comparación de probetas de resina pura a diferentes tiempos de curado

4.2.2 Análisis DSC y evaluación de la temperatura de transición vítrea

Con el objetivo de realizar un análisis más exhaustivo, se amplió el rango de temperaturas de curado en probetas de resina 635 Thin Epoxy. Se consideraron tiempos de curado de 10, 20, 30 minutos y 2 horas, mientras que los tiempos de postcurado fueron de 10, 20, 30 minutos y 1 hora, respectivamente. Posteriormente, se realizaron ensayos de DSC, cuyos resultados se presentan en la Figura 4.6. A partir de estas curvas, fue posible monitorear la evolución de la temperatura de transición vítrea (T_g) y la entalpía de la reacción de curado en los diferentes tiempos analizados.

Las curvas DSC permiten identificar la zona de transición vítrea mediante un punto de inflexión a una temperatura cercana a 50°C. Los valores de T_g y las entalpías asociadas a cada condición de curado se recopilaron en la Tabla 4.1. En las muestras con tiempos de curado de 10, 20 y 30 minutos, se observa una tendencia creciente en la T_g (45.69°C, 46.23°C y 46.74°C, respectivamente), lo que indica un mayor grado de reticulación, promoviendo el fortalecimiento y la rigidez de la matriz polimérica.

Por otro lado, en la muestra curada por 2 horas, la T_g se aproxima a un valor de 50 °C, y la entalpía asociada a la transición vítrea es significativamente menor (0.097 J/g, en comparación con ~5 J/g en las muestras anteriores). Esta baja entalpía sugiere que el material ha alcanzado un estado de curado prácticamente completo, reduciendo la movilidad molecular de la red polimérica y dificultando la detección precisa de la T_g mediante DSC, ya que la transición vítrea se vuelve prácticamente imperceptible.

Estos resultados indican que, para lograr una matriz polimérica completamente curada, es necesario un tiempo de 2 horas de curado a 80 °C, seguido de 1 hora a 100 °C. Esta tendencia concuerda con la información técnica reportada por (Sandia National Laboratories, 2025), donde se señala que una resina químicamente similar (EPON 828) alcanza aproximadamente 85 % de curado en 2 horas a 110°C y hasta 95 % con una hora adicional a 130°C. Por lo tanto, se puede concluir que con estas nuevas condiciones de curado se garantiza una conversión completa, fortaleciendo la red polimérica.

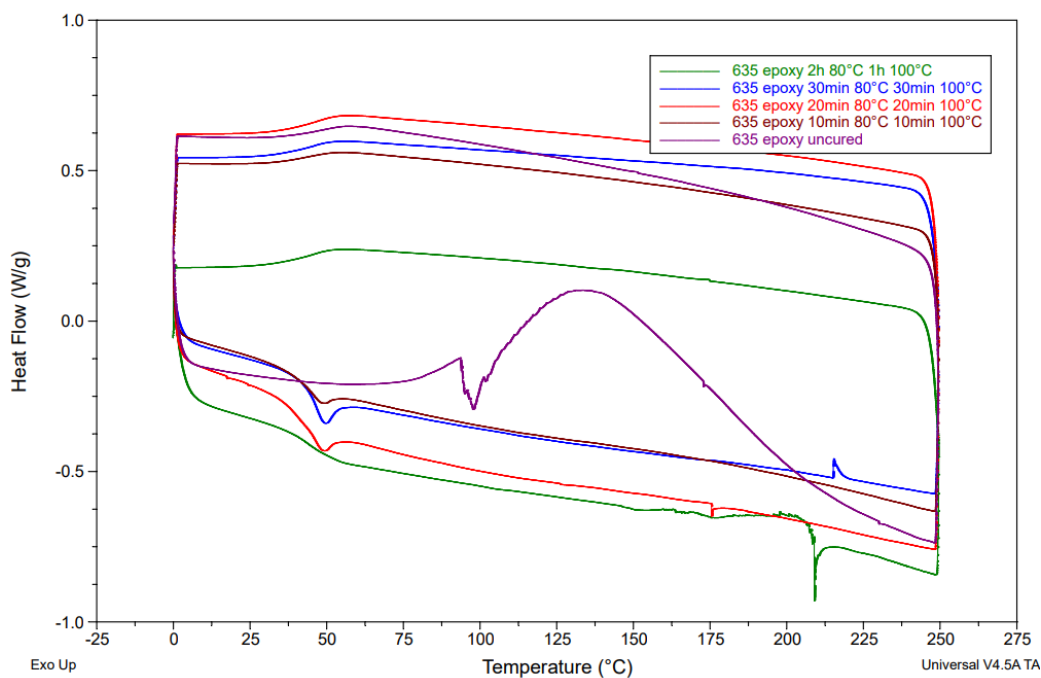


Figura 4.6 Curvas DSC para la resina 635 epoxi a diferentes tiempos de curado y postcurado

Tabla 4.1 Resumen de temperaturas de transición vítrea para resina pura

Condiciones de curado/postcurado	Tg (°C) Punto medio	Entalpía (J/g)
10min 80°C - 10min 100°C	45.69	4.031
20min 80°C - 20min 100°C	46.23	5.428
30min 80°C - 30min 100°C	46.74	5.778
2H 80°C - 1H 100°C	50.01	0.097

4.2.3 Análisis comparativo entre la resina 635 Thin epoxy y EPON 828

La resina 635 thin epoxy contiene un 80-90% de la resina tradicional EPON 828, con la adición de un derivado de oxirano, Mono[(C12-14-alkyloxy) methyl], en un 20-25 %, de acuerdo a su hoja de seguridad (U.S. Composites, 2012). Por lo tanto, se procedió a comparar la temperatura de transición vítrea (Tg) de ambas resinas via ensayos DSC para evaluar el efecto del derivado de oxirano sobre sus propiedades térmicas. Los resultados se pueden observar en la Figura 4.7 y evidencian que la Tg de la EPON 828 es de 69.74 °C, mientras que la 635 Thin Epoxy presenta una Tg considerablemente menor, 46.90 °C. Esta reducción en

la T_g indica que la presencia del derivado de oxirano disminuye la densidad de entrecruzamiento, permitiendo una mayor movilidad molecular dentro de la matriz polimérica. Aunque este aditivo mejora la procesabilidad de la resina al reducir la viscosidad, también impacta en sus propiedades mecánicas y térmicas, haciendo que la resina 635 sea más flexible a más bajas temperaturas más baja.

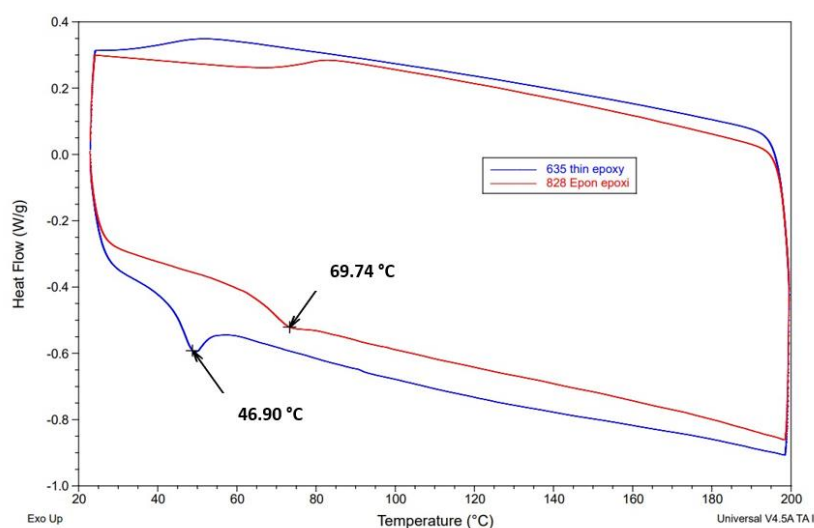


Figura 4.7 Análisis DSC comparativo entre la resina 635 thin epoxy y la tradicional EPON 828

Por otro lado, se realizó ensayos TGA para comparar la estabilidad térmica de la resina 635 Thin Epoxy con la resina Epon 828. Los resultados se presentan en la Figura 4.8 para la resina Epon 828 y en la Figura 4.9 para la resina 635 Thin Epoxy. Las curvas TGA muestran que la temperatura de degradación máxima (T_{max}), obtenida a partir de la curva Derivative Weight (%/°C), es de 374.52°C para la resina 635 Thin Epoxy, mientras que 371.80°C para la EPON 828. La ligera diferencia sugiere que la adición del derivado de oxirano no afecta significativamente la estabilidad térmica de la resina base, e incluso podría estar contribuyendo a una leve mejora en la resistencia a la degradación térmica.

Se observa, además, que la 635 Thin Epoxy presenta una pérdida de masa del 3.61 % a 244°C, lo que no ocurre en la Epon 828. Esto sugiere que el derivado de oxirano introduce componentes más volátiles que se eliminan a temperaturas relativamente bajas, antes del inicio de la degradación principal de la matriz epoxi. En cuanto al residuo final, la Epon 828 deja un 7% de carbono residual, mientras que la 635 Thin Epoxy solo un 4%, lo que indica que la versión modificada de la resina, es decir la 635 Thin Epoxy, experimenta una descomposición más completa dejando menos residuos en su degradación.

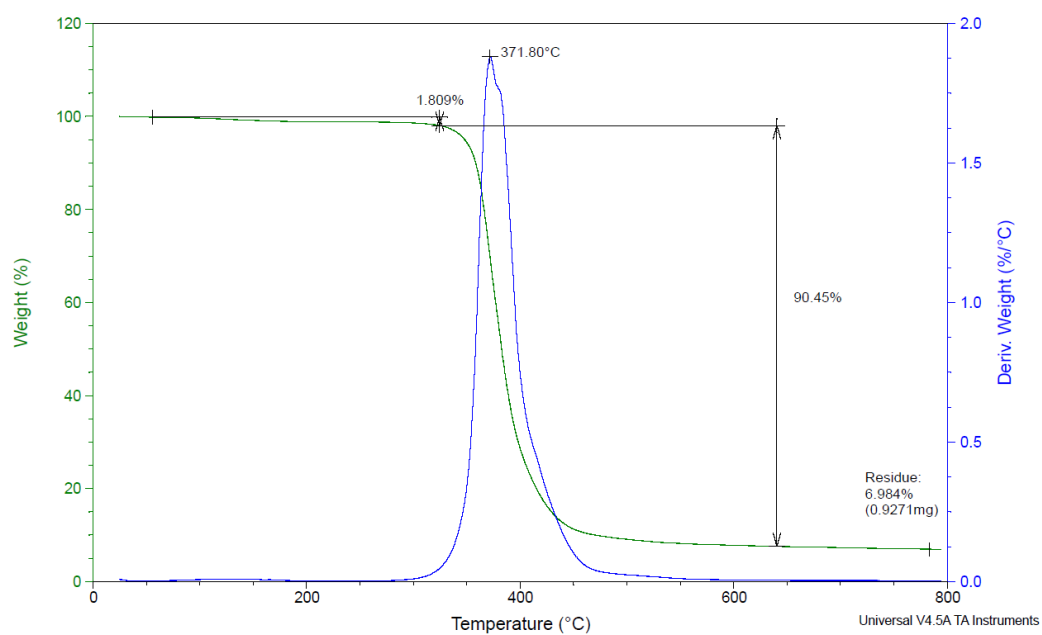


Figura 4.8 Curva TGA para la resina EPON 828

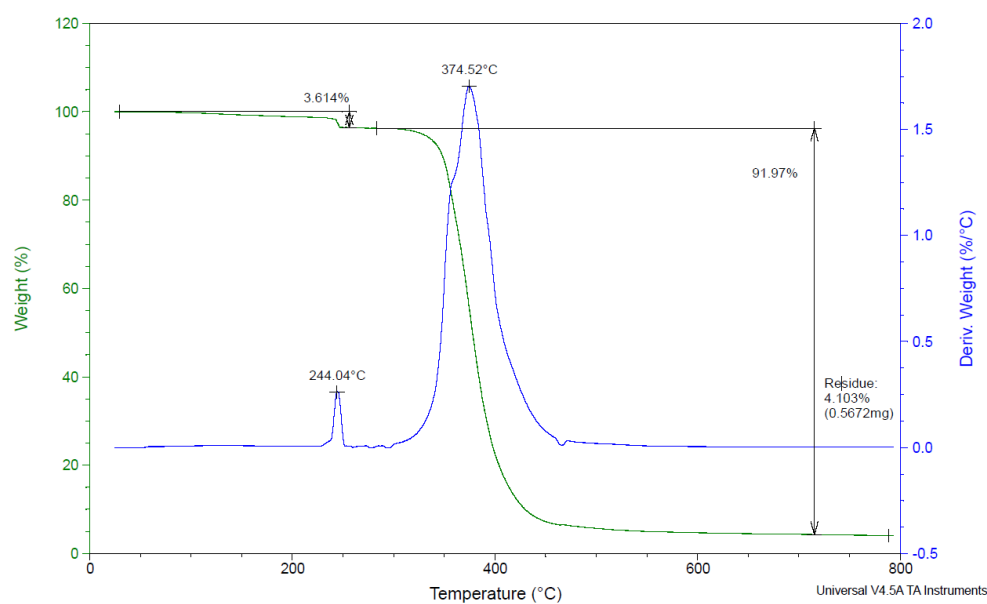


Figura 4.9 Curva TGA para la resina 635 thin epoxy

4.3 Caracterización de compuestos epoxi-grafito expandido

4.3.1 Análisis de conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica obtenida en las probetas presentó un incremento a medida que aumentó el porcentaje de grafito expandido; sin embargo, los valores

alcanzados no fueron significativamente altos. Los resultados de conductividad se presentan en la Figura 4.10, donde se observa una conductividad de 0.5 S/cm para 40 wt. % de grafito expandido, un aumento a 2.5 S/cm con 50 wt. %, y un valor máximo de 3.1 S/cm con 60 wt. %. Estos valores pueden clasificarse en el rango de semiconductores, según el estudio de (Le et al., 2017). Los bajos valores de conductividad sugieren que no se logró formar una red percolativa óptima que facilite la formación de caminos eléctricos continuos. Esta deficiencia puede atribuirse a diversos factores:

- Distribución y red percolativa incompleta: La distribución no homogénea de las partículas de 200-300 μm dentro de la matriz de resina pudo haber impedido una conexión adecuada entre ellas, resultando en una red conductora deficiente.
- Aglomeración de partículas: Es posible que partículas de grafito expandido de mayor tamaño se hayan aglomerado, creando zonas aisladas de resina que obstaculizan la conducción de corriente.
- Interfaz epoxi-grafito expandido: El alta área superficial de las partículas, especialmente las de tamaño mediano (200-300 μm), pudo haber resultado en una cobertura extensa por parte de la resina epóxica, limitando el contacto entre las partículas conductoras.
- Geometría de las partículas: La forma casi esférica de las partículas de 200-300 μm y su baja relación de aspecto (relación largo/ancho) pudieron haber disminuido su capacidad para formar caminos eléctricos continuos.
- Presencia de oxígeno: El contenido de oxígeno del 10% en el grafito expandido de 200-300 μm pudo haber introducido grupos funcionales oxigenados en su estructura, actuando como barreras aislantes que dificultan el flujo de electrones.

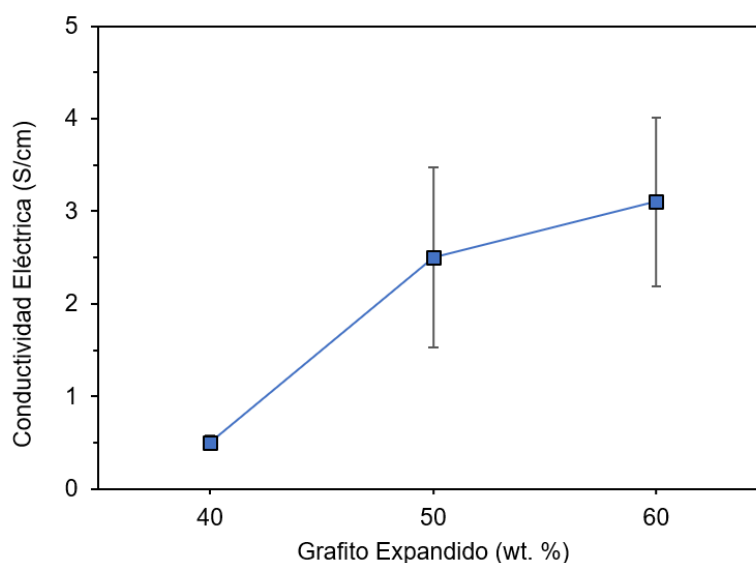


Figura 4.10. Conductividad eléctrica vs contenido de grafito expandido

Dado que la conductividad no alcanzó los niveles deseados, se proponen las siguientes recomendaciones para futuras investigaciones:

1. Optimización del tamaño de partícula: Se sugiere explorar el uso de partículas de grafito expandido con un tamaño superior a 100 μm . La justificación radica en que la formación de una red percolativa eficiente requiere una combinación de partículas de gran tamaño (tipo "gusano") y partículas pequeñas, pero libres de oxígeno residual.
2. Reducción del contenido de oxígeno: Se recomienda emplear grafito expandido con el menor contenido de oxígeno posible. Para ello, se sugiere aplicar un tratamiento térmico en atmósfera inerte, explorando un aumento de la temperatura de 350°C a 600°C. La reducción del oxígeno puede verificarse mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS).
3. Selección de grafito expandido de alta pureza: Se sugiere utilizar un grafito expandido con un mayor porcentaje de carbono. En el presente estudio, se empleó el grafito 1395 (85% de carbono) del fabricante Asbury Carbons. Se recomienda considerar el grafito expandible 3558 del mismo fabricante, que posee un 99% de carbono, lo cual facilitaría la preparación del grafito expandido y aumentaría su aprovechamiento útil.
4. Mejora en la dispersión y homogeneidad del material: Para evitar la formación de zonas aisladas y mejorar la conectividad entre las partículas conductoras, se recomienda realizar varios mezclados hasta obtener una mezcla homogénea libre de aglomeraciones.
5. Incorporación de rellenos conductores secundarios: Se recomienda explorar la adición de rellenos conductores secundarios, como negro de carbono, nanotubos de carbono o grafeno, para incrementar la conductividad a niveles más altos.

4.3.2 Análisis de resistencia de flexión

La resistencia a la flexión de los compuestos epoxi-grafito expandido exhibió una tendencia decreciente a medida que aumentaba el contenido de grafito expandido, como se observa en la Figura 4.11. Este comportamiento es típico en compuestos poliméricos reforzados con cargas conductoras, ya que un mayor contenido de grafito tiende a disminuir la cohesión dentro de la matriz epoxi (Brigandi, 2017).

Con una concentración de 40 wt.% de grafito, se obtuvo la mayor resistencia a la flexión (25.3 MPa). Al incrementar el contenido de grafito a 50 wt.% y 60 wt.%, la resistencia disminuyó a 23 MPa y 22 MPa, respectivamente. No obstante, la resistencia a la flexión obtenida en el presente estudio para una concentración de 60 wt.% (22 MPa) superó los valores reportados en investigaciones previas

(15 MPa) para la misma concentración de grafito expandido (Santana-Villamar et al., 2024). Este resultado sugiere que la optimización del curado (2 horas de curado + 1 hora de postcurado) contribuyó a mejorar la reticulación de la matriz y la adhesión con las partículas de grafito.

A pesar de esta mejora, los valores de resistencia a la flexión para contenidos de grafito expandido superiores a 50 wt.% aún se encuentran por debajo del límite de 25 MPa establecido por el Departamento de Energía (DOE) para aplicaciones en placas bipolares. Esta limitación puede atribuirse a diversos factores:

- **Interfase resina-grafito:** El aumento en la concentración de grafito expandido incrementa la cantidad de interfaces dentro de la matriz, lo que reduce la cohesión interna entre las cadenas poliméricas. Esto puede generar más puntos de concentración de esfuerzos que promueven la iniciación y propagación de grietas, afectando la resistencia mecánica del compuesto.
- **Proporción resina-agente curante:** Aunque la proporción 100:43 es común en muchas resinas epóxicas, no necesariamente maximiza la Tg de la resina 635 Thin Epoxy. Un exceso de agente curante puede reducir la densidad de entrecruzamiento de la red polimérica, disminuyendo la rigidez y la resistencia térmica del material. Por el contrario, una cantidad insuficiente de curante puede dejar grupos epoxi sin reaccionar, lo que resulta en una cura incompleta y afecta negativamente las propiedades mecánicas y químicas del compuesto.

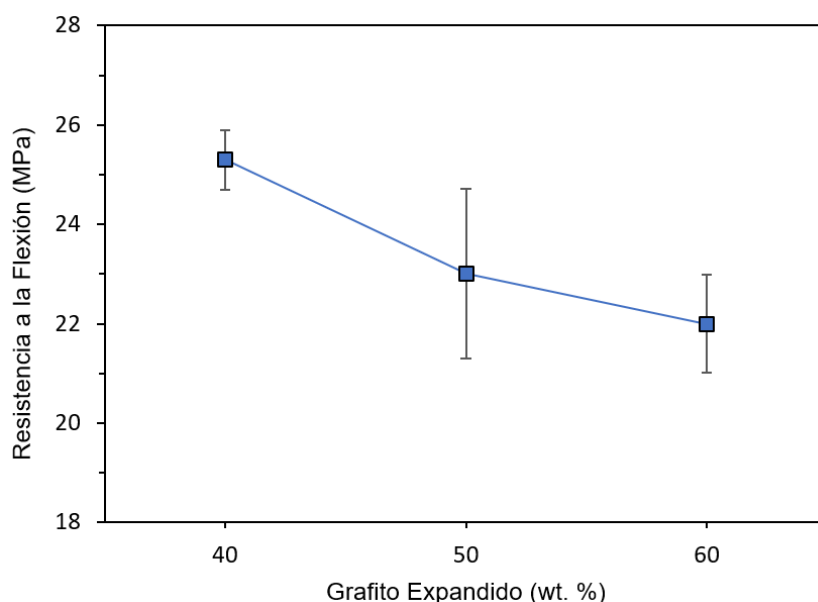


Figura 4.11 Resistencia a la flexión vs contenido de grafito expandido

Con base en los resultados obtenidos, se proponen las siguientes recomendaciones para futuras investigaciones:

1. Optimización de la proporción resina/agente curante: Si bien la proporción 100:43 es adecuada para muchas resinas epóxicas, es posible que exista una proporción diferente que maximice la T_g y, en consecuencia, mejore las propiedades mecánicas.
2. Aumentar la temperatura de curado y postcurado (130°C para el curado y 150° para el postcurado) puede favorecer la formación de una red polimérica más reticulada, promoviendo un mayor entrecruzamiento entre las cadenas. Esto mejoraría la rigidez y las propiedades mecánicas del compuesto final.
3. Incorporación de rellenos secundarios como refuerzo: Se recomienda explorar la adición de rellenos secundarios, como fibras tratadas con sizing, para fortalecer la red tridimensional formada por la matriz y el grafito. Estos rellenos podrían incrementar la adhesión grafito-resina y mejorar las propiedades mecánicas del compuesto.

4.3.3 Análisis térmico

Se analizaron probetas de distintas composiciones epoxi-grafito expandido vía DSC para evaluar su comportamiento térmico al agregar el relleno conductor. Los resultados o curvas DSC se muestran en la Figura 4.12, mientras que el compendio de resultados del análisis como la T_g y la entalpía se detallan en la Tabla 4.2. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

- Composición 40% GE – 60% RE: La temperatura de transición vítrea (T_g) es de 51.30°C , con una entalpía de 4.018 J/g .
- Composición 50% GE – 50% RE: La T_g aumenta a 52.01°C , con una entalpía de 4.09 J/g .
- Composición 60% GE – 40% RE: La T_g alcanza 52.08°C , con una entalpía de 2.87 J/g .

Estos resultados indican que, al incrementar el contenido de grafito expandido en la mezcla, la T_g de la resina epóxica se mantiene casi constante, con un incremento muy ligero. Sin embargo, se observa una disminución en la entalpía de curado con el aumento del contenido de GE. Esto sugiere que, aunque la T_g aumenta, el grado de reticulación de la resina epóxica disminuye, lo que puede afectar negativamente las propiedades mecánicas del material. Una menor entalpía de curado indica una menor densidad de enlaces cruzados, lo que puede resultar en una matriz menos rígida y con menor resistencia mecánica.

La incorporación de grafito expandido a la matriz polimérica no afectó negativamente la estabilidad térmica del material compuesto. De hecho, se

observó un ligero incremento en la temperatura de transición vítrea (T_g). Este aumento podría atribuirse a la restricción de la movilidad de las cadenas poliméricas por parte de las partículas de grafito, especialmente en la interfase resina-grafito.

Con base en estos resultados, se puede inferir que el material compuesto conserva su estado vítreo hasta los 50°C, lo que sugiere un buen desempeño en aplicaciones que operan a temperaturas por debajo de este límite. A temperaturas superiores a 50°C, el material entrará en un estado gomoso, lo que podría influir en sus propiedades mecánicas y dimensionales.

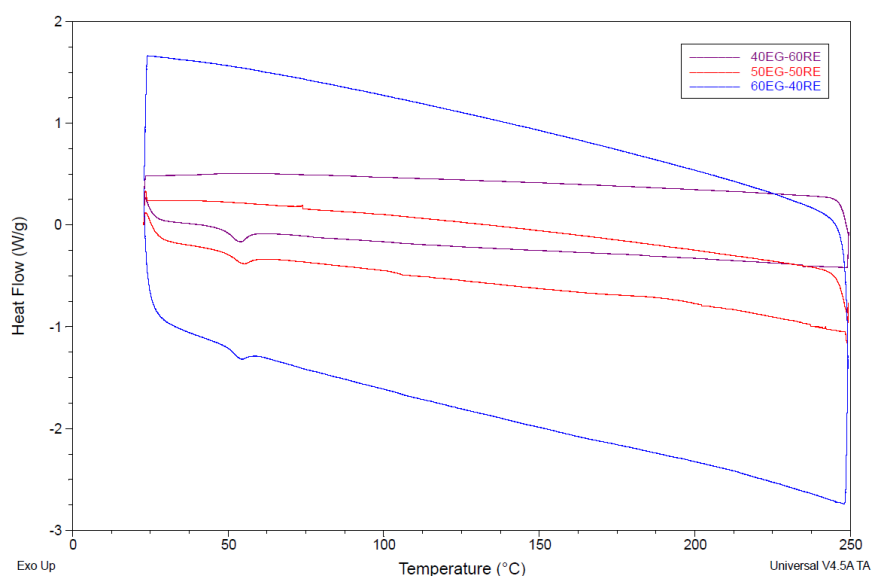


Figura 4.12 Curvas DSC para compuestos Epoxy-Grafito Expandido

Tabla 4.2 Resumen de temperaturas de transición vítrea para compuestos

Composición	T _g (°C)	Entalpia (J/g)
	Punto medio	
40 GE – 60 RE	51.30	4.02
50 GE – 50 RE	52.01	4.09
60 GE – 40 RE	52.00	2.87

4.4 Caracterización de compuesto epoxi-grafito expandido-sizing

4.4.1 Análisis del recubrimiento sizing via SEM-EDS

Se verificó el recubrimiento de sizing al 1% de epoxi en las fibras de carbono molidas por medio de ensayos SEM-EDS, los cuales se muestran en la Figura 4.13. La imagen SEM en la Figura 4.13b muestra que el recubrimiento de resina epóxica fue efectivo, ya que las fibras de carbono presentan una apariencia de envolvimiento, indicando que el recubrimiento cubre adecuadamente las fibras. Por otro lado, los resultados de los espectros EDS revelan un aumento en la proporción de oxígeno, de 8.8% a 11.6%, lo que refleja la presencia de la resina epóxica que contiene oxígeno en su estructura. Además, el carbono incrementó de 82.2% a 88.4%, lo que puede atribuirse a la mayor cantidad de carbono presente en la resina epóxica en comparación con la superficie de las fibras. Además, la desaparición del nitrógeno en las fibras de carbono recubiertas sugiere que este componente no forma parte del recubrimiento epóxico utilizado o que no se ha detectado debido al recubrimiento. Los cambios tanto en su superficie morfológica como el cambio en la composición química respaldan la efectividad del tratamiento de recubrimiento sizing.

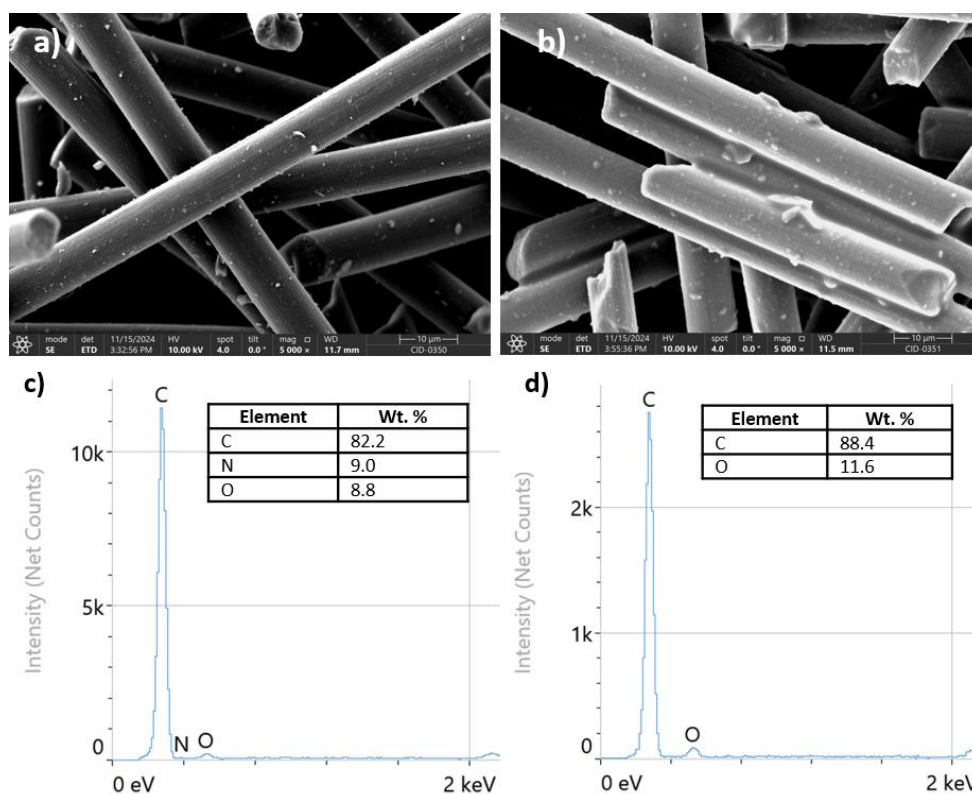


Figura 4.13 a) Micrografía de fibras de carbono b) Micrografía de fibra de carbono-sizing c) Espectro EDS de fibras de carbono pura d) Espectro EDS de fibras de carbono-sizing

4.4.2 Análisis del recubrimiento sizing via TGA

Se realizó un análisis térmico TGA para confirmar la presencia del recubrimiento sizing y comparar la estabilidad térmica de las fibras de carbono con y sin recubrimiento. Las curvas TGA resultantes se evidencia en la Figura 4.14 para las fibras de carbono puras y Figura 4.15 para las fibras de carbono recubiertas. Las fibras de carbono sin recubrimiento presentan una notable estabilidad térmica, con una degradación prácticamente imperceptible hasta los 600°C y una pérdida de masa de apenas 5.81% hasta los 1000°C. La presencia de un pico en la curva de pérdida de peso derivada a 791.19°C indica un evento de oxidación y gasificación de fibras de carbono.

Por otro lado, la muestra de fibra de carbono-sizing muestra una pérdida inicial de 1.4% entre 200 y 400°C, lo que sugiere la degradación térmica del recubrimiento polimérico. Verificando la existencia del recubrimiento de epóxico ya que los cuales experimentan descomposición en este rango de temperatura debido a la ruptura de enlaces en la matriz polimérica. A partir de los 600°C, la degradación sigue un patrón similar al de las fibras sin recubrimiento, pero con una mayor pérdida total de masa, alcanzando un residuo final del 92.05% a los 1000°C. También se puede observar que la temperatura de pico máximo de degradación aumento a 809.63 °C, lo cual sugiere que el recubrimiento epóxico ha protegido a las fibras de carbono, lo cual ha retrasado la oxidación y gasificación de estas.

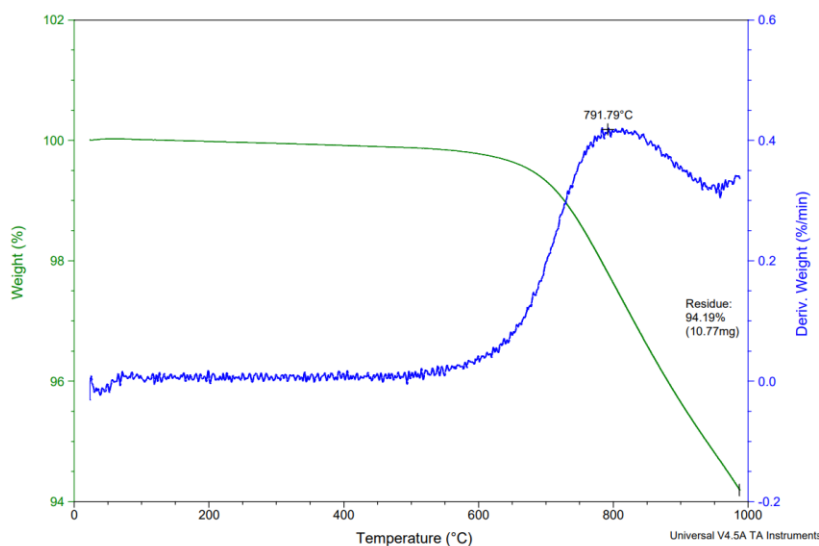


Figura 4.14 Curva TGA para las fibras de carbono pura

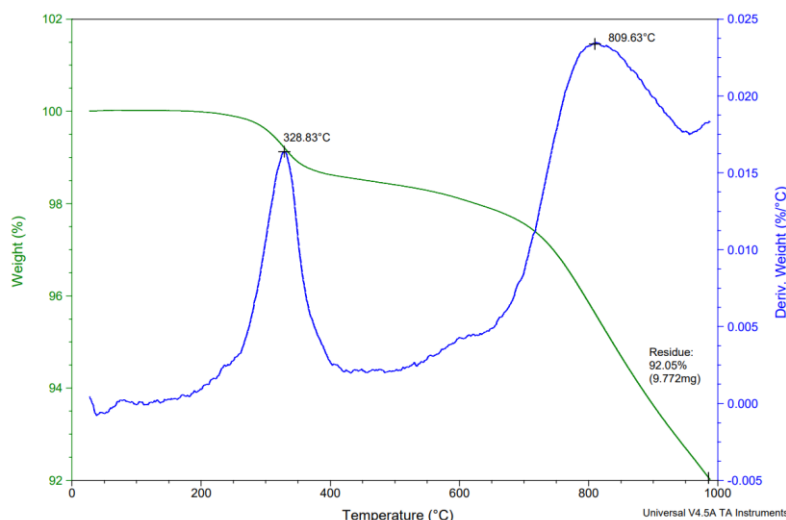


Figura 4.15 Curva TGA para las fibras de carbono-sizing

4.4.3 Análisis de la resistencia a la flexión con fibras de carbono-sizing

Se realizó una prueba de resistencia a la flexión para evaluar el impacto de la incorporación de las fibras de carbono-sizing como refuerzo en compuestos epoxi-grafito expandido. El objetivo principal era demostrar si la adición de un 7% de fibras de carbono recubiertas con sizing epóxico mejora las propiedades mecánicas en una composición de 60% grafito expandido (EG) y 40% resina epóxica (R). Se eligió esta composición porque es el caso en el cual se obtuvo la más baja resistencia de flexión en el análisis previo (Figura 4.11). Como se puede evidenciar en la Figura 4.16, este ensayo reveló que la resistencia a la flexión aumentó en un 36.4%, pasando de 22.2 MPa a 30 MPa. Lo cual cumple con el requerimiento de la DOE para la resistencia mecánica en aplicaciones de placas bipolares.

Este incremento se debe a la contribución sinérgica de las fibras de carbono recubiertas con sizing epóxico, que refuerzan la matriz compuesta. El recubrimiento mejora la adherencia entre las fibras y la matriz epóxica, lo que resulta en una mejor transferencia de carga y, por ende, en una mayor rigidez del material. Además, las fibras de carbono, al estar recubiertas, favorecen una distribución más uniforme de las tensiones aplicadas, lo que minimiza puntos de concentración de esfuerzo que podrían generar fracturas. No obstante, es importante reconocer que el alcance de este estudio se limita a la evaluación de una composición específica (60% en peso de relleno conductivo). Se recomienda realizar experimentos adicionales que exploren un rango más amplio de composiciones de compuestos epoxi-grafito expandido con diferentes contenidos de refuerzo de fibras de carbono con sizing. Estos estudios permitirán establecer tendencias claras en la mejora de las propiedades mecánicas y optimizar el desempeño de estos compuestos.

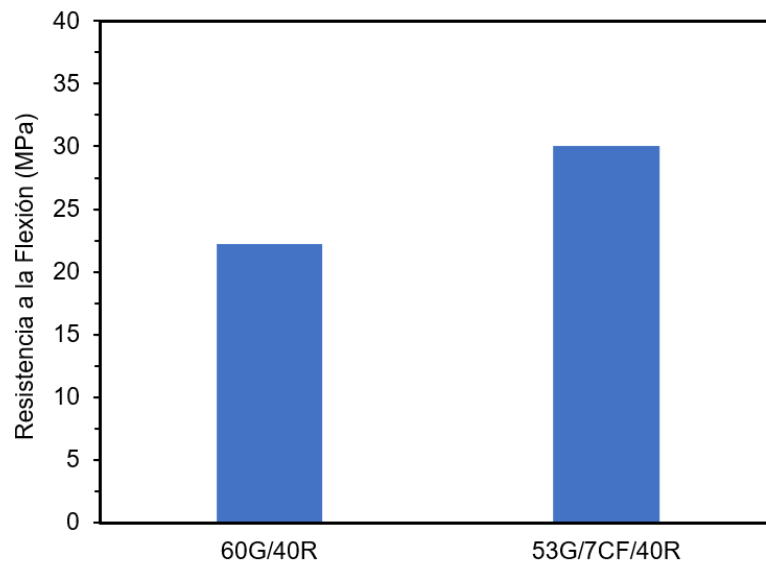


Figura 4.16 Gráfico de resistencia a la flexión empleando refuerzo de fibras de carbono-sizing

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

- El proceso de preparación de grafito expandido influye significativamente en sus propiedades morfológicas y composicionales. Las partículas de 200-300 μm y $> 200 \mu\text{m}$ presentaron una estructura porosa que favorece a la impregnación de la resina epóxica, y a su vez poseen la mayor cantidad de contenido de carbono y menor presencia de oxígeno, lo que potencialmente promueve la conductividad eléctrica al ser utilizado como relleno conductivo en una matriz polimérica.
- Se optimizó el curado de la resina 635 Thin Epoxy al ser sometido a 80 °C por 2 horas y un postcurado de 100 °C por 1 hora adicional, demostrando via análisis DSC, donde se obtuvo la mayor temperatura de transición vítrea, alcanzando un estado de reticulación completo.
- La adición del derivado de oxirano en un 20-25% a la EPON 828, lo que es la composición química la resina 635 Thin Epoxy, reduce su Tg y la densidad de entrecruzamiento, mejorando la procesabilidad al disminuir su viscosidad, pero a costa de la rigidez mecánica. No obstante, ambas resinas mostraron una estabilidad térmica general en el estudio de pérdida de masa via ensayo TGA.
- El uso de partículas de grafito expandido del tamaño 200-300 μm no favoreció la formación de una red percolativa en la matriz epóxica, su forma no alargada y similitud de tamaños de las partículas no lograron formar caminos conductivos, lo que resultó en conductividades eléctricas inferiores a las establecidas por la normativa del Departamento de Energía de EE. UU.
- La optimización del curado de la resina 635 Thin Epoxy influyó en la mejora de la resistencia a la flexión de los compuestos epoxi-grafito expandido con contenido de relleno conductivo de 60%. Logrando una notable mejora al pasar de 15MPa en estudios previos a 22MPa.
- La adición de fibras de carbono molidas en un 7%, recubiertas con sizing epóxico al 1%, mejoró la compatibilidad entre la resina y el grafito expandido, aumentando la resistencia a la flexión en un 36%, de 22 MPa a 30 MPa, para un contenido de relleno conductivo del 60%.

5.2 Recomendaciones

- Se sugiere utilizar grafito expandido con tamaños de partículas superiores a 100 μm , combinando partículas tipo "gusano" debido a que en este rango se

incluyen tanto partículas largas tipo "gusano" como partículas pequeñas, además de asegurar una limpieza de oxígeno residual, para mejorar la red percolativa.

- Se recomienda aplicar un tratamiento térmico al grafito expandido en atmósfera inerte, explorando la elevación de la temperatura a 600°C, para minimizar el oxígeno residual en el grafito expandido y verificar la reducción vía EDS.
- Se sugiere emplear un grafito intercalado de mayor pureza de carbono, tal como lo es el grafito 3558 del fabricante Asbury Carbons con un contenido de carbono del 99%, para mejorar la conductividad del compuesto al no contener casi impurezas y maximizar el rendimiento.
- Se recomienda realizar mezclados sucesivos hasta obtener la mejor distribución uniforme de las partículas en la matriz polimérica, evitando zonas aglomeradas lo cual fomentará una mejor conectividad de las partículas conductoras.
- Se sugiera la incorporación de rellenos conductores secundarios tales como negro de carbono, nanotubos de carbono o grafeno para potenciar la conductividad eléctrica del material.
- Se sugiere optimizar la proporción entre resina y agente curante, ya que, aunque la relación 100:43 es adecuada para muchas resinas epóxicas, podría existir una formulación más eficiente que maximice la temperatura de transición vítrea (T_g) y, por ende, mejore las propiedades mecánicas del material.
- Se sugiere realizar nuevos experimentos que abarquen una mayor variedad de composiciones en los compuestos epoxi-grafito expandido, evaluando distintos porcentajes de refuerzo con fibras de carbono tratadas con sizing (5%, 10%, 20% y 30%).

6 BIBLIOGRAFIA

- Abdellaoui, H., Raji, M., Bouhfid, R., & Qaiss, A. el kacem. (2018). Investigation of the deformation behavior of epoxy-based composite materials. In *Failure Analysis in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites* (pp. 29–49). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102293-1.00002-4>
- Adloo, A., Sadeghi, M., Masoomi, M., & Pazhooh, H. N. (2016). High performance polymeric bipolar plate based on polypropylene/graphite/graphene/nano-carbon black composites for PEM fuel cells. *Renewable Energy*, 99, 867–874. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2016.07.062>
- Asbury Carbons. (2025a). *Carbon Fiber Products*. <https://www.asbury.com/shop-now/products/carbon-fiber/milled-fibers/agm94mf0150-pan-fiber/>
- Asbury Carbons. (2025b). *Expandable Graphite Heat Aging Study*. <https://www.asbury.com/resources/education/science-of-graphite/expandable-graphite-heat-aging-study/>
- Aziz, T., Haq, F., Farid, A., Cheng, L., Chuah, L. F., Bokhari, A., Mubashir, M., Tang, D. Y. Y., & Show, P. L. (2024). The epoxy resin system: function and role of curing agents. In *Carbon Letters* (Vol. 34, Issue 1, pp. 477–494). Springer. <https://doi.org/10.1007/s42823-023-00547-7>
- Blunk, R., Abd Elhamid, M. H., Lisi, D., & Mikhail, Y. (2006). Polymeric composite bipolar plates for vehicle applications. *Journal of Power Sources*, 156(2), 151–157. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.04.041>
- Brigandi, P. J. (2017). *Electrically Conductive Multiphase Polymer Blend Carbon-Based Composites*.
- Chen, J., Fan, R., Qin, N., Jin, L., Zheng, J., Ming, P., Zhang, C., & Zheng, J. P. (2024). Recent advances on materials and technologies of composite bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell. In *Journal of Power Sources* (Vol. 594). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.234009>
- Dai, Z., Shi, F., Zhang, B., Li, M., & Zhang, Z. (2011). Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion. *Applied Surface Science*, 257(15), 6980–6985. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2011.03.047>
- Darıçık, F., Topcu, A., Aydın, K., & Çelik, S. (2023). Carbon nanotube (CNT) modified carbon fiber/epoxy composite plates for the PEM fuel cell bipolar plate application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(3), 1090–1106. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.297>
- de Sousa, D. E. S., Scuracchio, C. H., de Oliveira Barra, G. M., & de Almeida Lucas, A. (2015). Expanded graphite as a multifunctional filler for polymer nanocomposites. In *Multifunctionality of Polymer Composites: Challenges and New Solutions* (pp. 245–261). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-26434-1.00007-6>
- Dhakate, S. R., Mathur, R. B., Sharma, S., Borah, M., & Dhami, T. L. (2009). Influence of expanded graphite particle size on the properties of composite bipolar plates for fuel cell application. *Energy and Fuels*, 23(2), 934–941. <https://doi.org/10.1021/ef800744m>

- Downey, M. A., & Drzal, L. T. (2016). Toughening of carbon fiber-reinforced epoxy polymer composites utilizing fiber surface treatment and sizing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 90, 687–698. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESA.2016.09.005>
- Environmental Resources Management (ERM). (2022). *The Fuel Cell Industry Review 2022*. <https://www.erm.com/contentassets/55c43361e857413387f28fbacea6e91a/the-fuel-cell-industry-review-2022.pdf>
- Espinoza-Andaluz, M., Santana, J., & Andersson, M. (2020). Empirical correlations for the performance of a PEFC considering relative humidity of fuel and oxidant gases. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(54), 29763–29773. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.098>
- Hu, B., He, G., Chang, F., Yang, H., Cao, X., & Yin, X. (2022). Low filler and highly conductive composite bipolar plates with synergistic segregated structure for enhanced proton exchange membrane fuel cell performance. *Energy*, 251. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123982>
- Intergovernmental Panel on Climate Change. (2018). Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C. In *IPCC*.
- Jeong, K. Il, Oh, J., Song, S. A., Lee, D., Lee, D. G., & Kim, S. S. (2021). A review of composite bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells: Electrical properties and gas permeability. *Composite Structures*, 262. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113617>
- Jiang, F., Liao, W., Ayukawa, T., Yoon, S. H., Nakabayashi, K., & Miyawaki, J. (2021). Enhanced performance and durability of composite bipolar plate with surface modification of cactus-like carbon nanofibers. *Journal of Power Sources*, 482, 228903. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2020.228903>
- Jin, F. L., Li, X., & Park, S. J. (2015). Synthesis and application of epoxy resins: A review. In *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (Vol. 29, pp. 1–11). Korean Society of Industrial Engineering Chemistry. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026>
- Kim, M., Lim, J. W., Kim, K. H., & Lee, D. G. (2013). Bipolar plates made of carbon fabric/phenolic composite reinforced with carbon black for PEMFC. *Composite Structures*, 96, 569–575. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2012.09.017>
- Le, T. H., Kim, Y., & Yoon, H. (2017). Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. In *Polymers* (Vol. 9, Issue 4). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/polym9040150>
- Lee, H. E., Chung, Y. S., & Kim, S. S. (2017). Feasibility study on carbon-felt-reinforced thermoplastic composite materials for PEMFC bipolar plates. *Composite Structures*, 180, 378–385. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSTRUCT.2017.08.037>
- Madadi, F., Rezaeian, A., Edris, H., & Zhiani, M. (2019). Improving performance in PEMFC by applying different coatings to metallic bipolar plates. *Materials Chemistry and Physics*, 238, 121911. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2019.121911>

- Michels, J., Widmann, R., Czaderski, C., Allahvirdizadeh, R., & Motavalli, M. (2015). Glass transition evaluation of commercially available epoxy resins used for civil engineering applications. *Composites Part B: Engineering*, 77, 484–493. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.03.053>
- Miller-Stephenson. (2025). *Curing agents Aliphatic amines*. <https://miller-stephenson.com/product/epikure-3223/>
- Motaghi, A., Hrymak, A., & Motlagh, G. H. (2015). Electrical conductivity and percolation threshold of hybrid carbon/polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(13). <https://doi.org/10.1002/app.41744>
- Ning, F., Cong, W., Qiu, J., Wei, J., & Wang, S. (2015). Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling. *Composites Part B: Engineering*, 80, 369–378. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.06.013>
- Office of Energy Efficiency and Renewable Energy. (2021). *Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office*. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cells#:~:text=DOE%20has%20set%20ultimate%20targets,hours%20for%20distributed%20power%20systems>
- Orellana Valarezo, M. A., & Villacis Balbuca, M. J. (2019). *Optimización de compuestos a partir de resinas epóxicas y grafito expandido para la elaboración de placas bipolares para celdas de combustibles*. . <http://www.dspace.espol.edu.ec/handle/123456789/48823>
- Reyna Raúl, Espinoza-Andaluz Mayken, & Rigail Andrés. (2020). Size oriented morphological properties of expanded graphite. *Andescon* . <https://ieeexplore.ieee.org/document/9272164>
- Rigail-Cedeño, A. F., Espinoza-Andaluz, M., Medina-Andrade, J., & Leal-Zavala, K. (2019). Expanded graphite/epoxy/aliphatic amine composites for bipolar plates applications in polymer electrolyte fuel cells. *Key Engineering Materials*, 821 KEM, 426–432. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.821.426>
- Rigail-Cedeño, A. F., Espinoza-Andaluz, M., Vera, J., Orellana-Valarezo, M., & Villacis-Balbuca, M. (2020a). Influence of different carbon materials on electrical properties of epoxy-based composite for bipolar plate applications. *Materials Today: Proceedings*, 33, 2003–2007. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.455>
- Rigail-Cedeño, A. F., Espinoza-Andaluz, M., Vera, J., Orellana-Valarezo, M., & Villacis-Balbuca, M. (2020b). Influence of different carbon materials on electrical properties of epoxy-based composite for bipolar plate applications. *Materials Today: Proceedings*, 33, 2003–2007. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.455>
- Ruland, W. (1990). Carbon Fibers. In *Advanced Materials*. <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/adma.19900021104>
- Salvatore, M., Carotenuto, G., De Nicola, S., Camerlingo, C., Ambrogio, V., & Carfagna, C. (2017). Synthesis and Characterization of Highly Intercalated Graphite Bisulfate. *Nanoscale Research Letters*, 12(1). <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1930-2>

- Sandia National Laboratories. (2025). 828/T403: Gelation Reaction Kinetics. <https://www.sandia.gov/polymer-properties/828-t403-gelation-reaction-kinetics/>
- Santana, J., Espinoza-Andaluz, M., Li, T., & Andersson, M. (2020). A Detailed Analysis of Internal Resistance of a PEFC Comparing High and Low Humidification of the Reactant Gases. *Frontiers in Energy Research*, 8. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00217>
- Santana-Villamar, J., Carrasco-Cordero, M., Suarez-Loor, J., Espinoza-Andaluz, M., & Rigail-Cedeño, A. F. (2024). Low-energy and solventless manufacturing of epoxy/expanded graphite bipolar plates. *Materials Advances*, 5(17), 7028–7034. <https://doi.org/10.1039/d4ma00327f>
- Santana-Villamar, J., Reyna, R., Rigail-Cedeño, A. F., & Espinoza-Andaluz, M. (2021). Processing Methods of Epoxy/Graphite-Based Compounds for PEFC Bipolar Plates Using Different Secondary Fillers. *Journal of The Electrochemical Society*, 168(6), 064508. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac085e>
- Santana-Villamar, J., Torres, M. J., & Espinoza-Andaluz, M. (2023). Latest Advancements in Carbon Nanotube (CNT) Applications for Enhancing the Mechanical and Electrical Properties in PEMFC Components. *1st IEEE Colombian Caribbean Conference, C3 2023*. <https://doi.org/10.1109/C358072.2023.10436323>
- Sauermoser, M., Kizilova, N., Pollet, B. G., & Kjelstrup, S. (2020). Flow Field Patterns for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. In *Frontiers in Energy Research* (Vol. 8). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00013>
- Singh, R. S., Gautam, A., & Rai, V. (2019). Graphene-based bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells. In *Frontiers of Materials Science* (Vol. 13, Issue 3, pp. 217–241). Higher Education Press. <https://doi.org/10.1007/s11706-019-0465-0>
- Song, Y., Zhang, C., Ling, C. Y., Han, M., Yong, R. Y., Sun, D., & Chen, J. (2020). Review on current research of materials, fabrication and application for bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(54), 29832–29847. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.231>
- Suherman, H., Dweiri, R., Sulong, A. B., Zakaria, M. Y., & Mahyoedin, Y. (2022). Improvement of the Electrical-Mechanical Performance of Epoxy/Graphite Composites Based on the Effects of Particle Size and Curing Conditions. *Polymers*, 14(3). <https://doi.org/10.3390/polym14030502>
- Sykam, N., Gautam, R. K., & Kar, K. K. (2015). Electrical, mechanical, and thermal properties of exfoliated graphite/phenolic resin composite bipolar plate for polymer electrolyte membrane fuel cell. *Polymer Engineering and Science*, 55(4), 917–923. <https://doi.org/10.1002/pen.23959>
- Taherian, R. (2014). Development of an Equation to Model Electrical Conductivity of Polymer-Based Carbon Nanocomposites. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 3(6), M26–M38. <https://doi.org/10.1149/2.023406jss>
- U.S. Composites. (2012). *Safety Data Sheet 635 Thin Epoxy Resin*. https://confluence.cornell.edu/download/attachments/395447033/635%20Thin%20Epoxy%20Resin_SDS.pdf?version=1&modificationDate=1611378104057&api=v2

- US Composites. (2025). *Epoxy resin and hardener systems*.
<https://www.uscomposites.com/epoxy.html>
- Yuan, X., Zhu, B., Cai, X., Qiao, K., Zhao, S., & Yu, J. (2018a). Influence of different surface treatments on the interfacial adhesion of graphene oxide/carbon fiber/epoxy composites. *Applied Surface Science*, 458, 996–1005.
<https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2018.06.161>
- Yuan, X., Zhu, B., Cai, X., Qiao, K., Zhao, S., & Yu, J. (2018b). Influence of different surface treatments on the interfacial adhesion of graphene oxide/carbon fiber/epoxy composites. *Applied Surface Science*, 458, 996–1005.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.161>
- Yuan, X., Zhu, B., Cai, X., Qiao, K., Zhao, S., & Yu, J. (2018c). Influence of different surface treatments on the interfacial adhesion of graphene oxide/carbon fiber/epoxy composites. *Applied Surface Science*, 458, 996–1005.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.161>
- Zakaria, M. Y., Sulong, A. B., Sahari, J., & Suherman, H. (2015). Effect of the addition of milled carbon fiber as a secondary filler on the electrical conductivity of graphite/epoxy composites for electrical conductive material. *Composites Part B: Engineering*, 83, 75–80. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.08.034>