(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 402 511**

(51) Int. CI.:

G01N 27/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2010 E 10163703 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012 EP 2256488**

(54) Título: **Método de medición del contenido de humedad de una matriz de polímero que contiene nanotubos de carbono dispersos**

(30) Prioridad:

26.05.2009 IT TO20090396

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.05.2013

(73) Titular/es:

ALENIA AERMACCHI S.P.A. (100.0%)
Via Ing. Paolo Foresio 1
21040 Venegono Superiore (Varese), IT

(72) Inventor/es:

RUSSO, SALVATORE;
IANNUZZO, GENEROSO;
NEITZERT, HEINRICH CHRISTOPH;
VERTUCCIO, LUIGI;
VITTORIA, VITTORIA;
GUADAGNO, LIBERATA y
SORRENTINO, ANDREA

(74) Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de medición del contenido de humedad de una matriz de polímero que contiene nanotubos de carbono dispersos

La presente invención se refiere a un método de medición y monitorización de la humedad o del contenido de gua de una matriz de polímero, perteneciente a un material compuesto que se utiliza para aplicaciones estructurales en aeronáutica.

Se han realizado numerosos estudios sobre la resistencia a la fatiga de materiales compuestos con matrices de polímero utilizados para aplicaciones estructurales. Sin embargo, la información sobre los mecanismos que conducen al colapso de estos compuestos es todavía confusa y contradictoria en algunos casos. En particular, se sabe poco aún en lo que se refiere a los procesos de degradación química y mecánica que conducen a la ruptura de estos compuestos, especialmente cuando el material está sometido a condiciones operativas muy severas tales como las encontradas en aeronáutica.

Se sabe que un compuesto que se somete a repetidos ciclos de fatiga desarrolla numerosas grietas de dimensiones micrométricas, que crecen con el tiempo y que conducen a la rotura del compuesto. Uno de los efectos de la presencia de estas microgrietas consiste en facilitar la entrada de agua por acción capilar en el material, lo que fomenta una degradación continua de las características mecánicas, debido a fenómenos de plasticización de matriz y también como resultado de la catálisis de reacciones de oxidación. De manera clara, estos fenómenos se agravan en virtud de grandes variaciones continuas de temperatura en intervalos de tiempo muy cortos.

La velocidad de entrada de agua (J) en un material polímero compuesto puede ser descrita teóricamente mediante la ecuación:

$$J = D(C1-C2)/L$$

en la que:

C1 y C2 son las concentraciones en dos posiciones diferentes en el interior del espesor del compuesto,

L es la distancia entre las dos posiciones consideradas, y

D es el coeficiente de difusión del compuesto.

Desafortunadamente, la formación de microgrietas en el compuesto fomenta la formación de microvacíos en la matriz y altera sustancialmente el proceso de difusión en el compuesto, haciendo con ello que la ecuación anterior no sea utilizable a efectos prácticos.

En consecuencia, el contenido real de humedad o de agua en un material compuesto solamente puede ser descubierto mediante medición directa del mismo, y se han llevado a cabo muchos estudios sobre este tópico.

Algunos de estos estudios han sido enfocados sobre materiales cerámicos, en los que se utiliza la variación de las propiedades dieléctricas del sistema para medir la presencia de agua. Los más interesantes de estos últimos se basan en películas de ZnO, TiO_2 y SiO_2, puesto que éstas tienen una alta sensibilidad, reversibilidad, y un buen grado de linealidad en sus respuestas. Desafortunadamente, la construcción de estos sistemas es muy complicada, requiriendo por lo general altas temperaturas y estructuras multi-capa complejas. Aunque el uso del método de sol-gel ha facilitado recientemente la producción de estos sistemas, normalmente requieren todavía la presencia de substratos de vidrio o de cuarzo, lo que limita considerablemente el grado de miniaturización.

Se han desarrollado otros sistemas que incorporan sensores de humedad del polímero basados en las variaciones de las propiedades capacitivas o resistivas de al menos uno de los dieléctricos debido a la presencia de agua en estos materiales.

Los materiales conocidos como polímeros conductores han alcanzado un interés particular en relación con todo esto. Se sabe, por ejemplo, que un incremento de agua provoca un incremento de la conductividad eléctrica de la polianilina (PAn) al estimular el mecanismo de transferencia de electrones entre las cadenas y/o la movilidad de los iones dopantes. En estos sistemas, la presencia de agua provoca que la conductividad eléctrica se incremente de una manera lineal reversible, en varios órdenes de magnitud en algunos casos. El documento de K. Ogura, T. Saillo, M. Nakayama y H. Shiigi, “Dependencia de la humedad de la conductividad eléctrica de una película compuesta de polianilina-poli(vinil alcohol)”, Journal of Material, Química, 7, (1998), pp. 2363 - 2366, mostraba que se pueden usar mezclas de polianilina y alcohol de polivinilo (Pan/PVA) como materiales sensibles a la humedad. La ventaja de las mezclas de este tipo consiste en que pueden ser procesadas en agua y pueden ser depositadas fácilmente como películas delgadas.

S. Jain, S. Cjakane, A. B. Samui, V. N. Krishnamurthy y S. V. Bhoraskar, “Detección de humedad con polianilina dopada con un ácido débil y sus compuestos”, Sensors and Actuators B: Química, 96, (2003), pp. 124-129, mostraron que los copolímeros de PAn-estireno-butil acrilato (SBA) tenían una buena respuesta lineal al contenido de humedad a través de una amplia gama (10-95% HR). Presumiblemente, la respuesta lineal se debe a la presencia de PAn, puesto que la matriz de SBA tiene una baja afinidad por el agua. La resistencia de las películas es del orden de varios MΩ y por lo tanto esto puede ofrecer una alternativa válida a las mezclas de PAn/PVA.

X. Ma, J. Yu y N. Wang, “Ciencia y Tecnología de Compuestos”, 68 (2008), páginas 268-273, describen la influencia del contenido de agua sobre la conductividad eléctrica de los compuestos de almidón de MWCNT/glicerol-plasticizado.

J.-M . Park, S.-J. Kim, J.-G. Jung, G. Hansen y D.-J. Yoon, “Proc. De SPIE” 6174 (2006), páginas 1-9, describieron la resistencia de un compuesto de CNT/epoxi como una función de la humedad del ambiente.

El objeto de la presente invención consiste por lo tanto en proporcionar un método de medición del contenido de humedad que ha sido mejorado en comparación con los métodos de la técnica anterior, y que esté libre de sus inconvenientes.

La presente invención proporciona un método de medición del contenido de humedad de una matriz de polímero de resina epoxi en la que se han dispersado nanotubos de carbono para formar un material compuesto, incluyendo el citado método las etapas de:

- proporcionar un circuito eléctrico que comprenda al menos un generador de tensión, un amperímetro y dos contactos eléctricos asociados al material compuesto, de tal manera que el material compuesto cierra el circuito eléctrico, y

- usar la intensidad de corriente medida por el amperímetro para encontrar el valor de dicho contenido de humedad.

El método según la invención tiene la ventaja de ser altamente sensible a las variaciones en el contenido de agua, así como de ser versátil y aplicable en diferentes contextos sin pérdida significativa alguna de rendimiento. Esto se debe a que el método según la invención hace uso de los beneficios ofrecidos por los materiales polímeros, tal como unas buenas características de procesamiento, un bajo coste y unas buenas propiedades mecánicas, y puede por lo tanto ser usado en contextos en los que las deformaciones y los esfuerzos sean intensos y continuos.

De ese modo, el método según la invención ayuda a cumplir con la creciente demanda de lo que se conoce como “dispositivos inteligentes”, o en otras palabras aquellos que están capacitados para una auto-monitorización y adaptación a condiciones operativas constantemente cambiantes.

El método según la invención puede ser también adaptado para proporcionar información útil sobre la integridad estructural del material compuesto durante su vida de servicio, mientras que se mide también s u contenido de agua, de tal manera que se puede obtener una mejor comprensión de los fenómenos de rotura por fatiga y se puede proporcionar una señal de alarma en caso de operación anómala.

Se debe apreciar que los nanotubos de carbono no afectan negativamente al comportamiento mecánico de las propiedades de barrera de la matriz de polímero dado que pueden ser insertados mediante procedimientos simples y totalmente convencionales que son bien conocidos por los expertos en la materia. En efecto, una matriz tratada de este modo adquiere propiedades mecánicas inesperadas tal como resistencia incrementada a la compresión, la temperatura y la tracción, y capacidad de moldeo mejorada incluso para la configuración de formas complejas.

Más específicamente, los nanotubos de carbono se dispersan de modo que formen una red eléctricamente conductora, lo que limita también el deslizamiento de las cadenas de polímero de tal manera que se incrementan las características mecánicas del material compuesto resultante, y limita la difusión de gases y vapores por el interior del material mientras que incrementa su conductividad térmica.

La matriz de polímero se forma a partir de un polímero termoendurecible. En particular, los nanotubos se dispersan a temperatura ambiente directamente en los precursores de la matriz. Cuando se ha conseguido una dispersión satisfactoria, el compuesto se calienta hasta la temperatura de formación de enlace cruzado y se permite que polimerice hasta que se obtiene un material que tenga las características mecánicas deseadas. En este caso, se puede hacer que la reacción de termoendurecimiento tenga lugar de tal manera que se obtenga un artículo con unas características geométricas específicas.

Por lo tanto, es posible modelar el compuesto en el que han de hacerse las mediciones con la configuración más adecuada para cumplir con los requisitos, y se puede obtener el comportamiento deseado en términos de sensibilidad y de precisión de la medición.

Por ejemplo, el material compuesto puede ser conformado en películas, tubos, paneles, recintos, botellas, cuencos,

artículos manufacturados multi-capa, y artículos manufacturados en general, en forma líquida, sólida o semi-sólida, y otros. Estos artículos manufacturados están también caracterizados por propiedades mecánicas que están optimizadas de acuerdo con su uso final.

En caso necesario, el material compuesto puede formar solamente una fracción de la masa de un artículo dado, siendo por ejemplo un recubrimiento de una sola capa o multi-capa sobre un material diferente.

El material compuesto utilizado en el método conforme a la invención comprende la matriz de polímero mencionada anteriormente en un porcentaje en peso de aproximadamente un 50-99%, con preferencia aproximadamente un 50-80% o un 60-99%, y con mayor preferencia aproximadamente un 90-99% o 95-99% y, por otra parte, los nanotubos de carbono mencionados anteriormente en un porcentaje en peso de 0,01-10%, con preferencia aproximadamente un 0,1-5% o un 0-5-10%, y de manera más preferida aproximadamente un 0,1-3% o un 0,5-5%.

La matriz de polímero puede comprender uno o más polímeros termoendurecibles, los cuales pueden ser sintéticos y/o naturales y total o parcialmente de enlace cruzado. Estos polímeros son resinas epoxi, usadas individualmente o en combinación, funcionalizadas en caso necesario y complementadas si es necesario con aditivos que son convencionales en este sector, tal como antioxidantes, estabilizadores y plasticizadores, estando todos ellos dentro del ámbito de conocimiento de los expertos en la materia.

Se ha mencionado ya que la incorporación de nanotubos de carbono en la matriz de polímero mejora las propiedades mecánicas (tal como el módulo de elasticidad y la resistencia a la rotura) de la matriz, las propiedades térmicas (tal como una temperatura de transición vítrea y una temperatura de degradación térmica del polímero más elevadas) y la permeabilidad a los líquidos, a los gases y al vapor, permitiendo con ello la producción y el procesamiento de productos que tienen un módulo mecánico alto y un buen tacto.

La presencia de nanotubos de carbono en la matriz de polímero constituye por lo tanto un elemento crítico del método conforme a la invención. El término “nanotubo de carbono” significa típicamente un sólido inorgánico formado esencialmente a partir de una o más capas de grafito arrolladas unas en torno a las otras con un diámetro comprendido en la gama de 1 a 50 nm, y una relación de longitud respecto a diámetro de 100 o superior. Si el nanotubo ha sido formado mediante una capa simple de grafito, se denomina nanotubo de carbono de pared simple (SWNT), mientras que si se ha formado mediante una pluralidad de capas de grafito se denomina nanotubo de carbono multi-pared (MWNT). La disposición estructural de los átomos de carbono proporciona al nanotubo de carbono muchas propiedades físicas excelentes, tal como conductividad eléctrica similar a la del cobre o el oro, conductividad eléctrica mayor a lo largo del eje principal que cualquier otro material, y mayor resistencia mecánica que cualquier otro material. Los nanotubos de carbono pueden ser tratados superficialmente, oxidizados, purificados o funcionalizados con moléculas orgánicas para mejorar su dispersión en la matriz de polímero elegida.

Los nanotubos de carbono pueden estar distribuidos uniformemente a través del cuerpo del material polímero o aplicados en determinadas áreas seleccionadas para formar una red conductora en esas áreas.

Los nanotubos pueden ser dispersados en la matriz mediante cualquier método conocido por los expertos en la materia, como por ejemplo:

- mediante colada de disolvente;

- desde el estado fundido, mediante extrusión y/o colada en molde;

- mediante mezcla mecánica o manual o por medio de una amasadora;

- por sonicación, en otras palabras con el uso de ultrasonidos para aplicar energía mecánica al material que va a ser mezclado.

Cuando los nanotubos han sido dispersados en la matriz, el material compuesto puede ser sometido a procesamiento adicional para conformarlo en productos de uso final. Se pueden mencionar los ejemplos siguientes:

- películas y membranas, compactas y porosas, que pueden ser producidas mediante colada en molde o colada de disolvente;

- productos especiales que pueden ser moldeados por inyección con la forma específica, torneados, extruidos o forjados;

- productos multi-capa.

Ahora se van a describir ejemplos de realización de la invención con fines ilustrativos solamente y sin intención de limitarla, con referencia a los dibujos anexos, en los que:

la figura 1 es un esquema de un circuito eléctrico asociado a un material compuesto para la aplicación del método conforme a la invención;

la figura 2 es un gráfico que muestra el porcentaje de agua absorbida en función de la raíz cuadrada del tiempo dividido por el espesor de la muestra (d) para dos muestras diferentes; y

la figura 3 es un gráfico que muestra la resistencia eléctrica normalizada para dos muestras diferentes como una función del contenido de agua.

Ejemplo 1

Este ejemplo se refiere al método para la preparación del material compuesto.

Se utilizó diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) suministrado por Sigma-Aldrich como material de partida para formar la matriz de polímero. El DGEBA se forma mediante una reacción de condensación entre epiclorhidrina y bisfenol A, catalizada por medio de una base (NaOH). La reacción se hace avanzar con un exceso de epiclorhidrina con el fin de limitar la producción de productos de alto peso molecular.

De esta manera, se produjo una resina con un peso molecular medio de aproximadamente 370 g/mol, y un peso equivalente de epóxido (EEW) de 180-200, una viscosidad de 1000-1800 Pa*s a 25 ºC, y una densidad de 969 kg/m^3.

La resina fue calentada en primer lugar entre 50 ºC y 80 ºC y a continuación desgasificada durante 45 minutos a 70 ºC en un horno de vacío. A continuación se incorporó un 0,5% de nanotubos de carbono en la resina mediante sonicación durante un período de 20 minutos. Los nanotubos eran de tipo no funcionalizado, multi-pared (Nanocyl® 3100), fabricados mediante “deposición de vapor de carbono catalítico” (ccvd) por NANOCYL S.A., Rue de l’Essor, 4, B-5060 Sambreville, Bélgica. Estos nanotubos habían sido previamente purificados hasta que se obtuvo un porcentaje de carbono de más de un 95%.

La mezcla resultante fue colocada en un baño de aceite a 125 ºC, y se añadió di(4-aminofenil) sulfona (DDS) en una cantidad estequiométrica, calculada sobre el peso equivalente de epóxido, para que actuara como agente de curado. Esto fue mezclado a continuación magnéticamente (a 400 rpm) durante alrededor de una hora, para producir una solución homogénea que fue endurecida a continuación manteniéndola en un horno a 180 ºC durante tres horas.

Dos contactos eléctricos 12 de oro fueron aplicados a continuación mediante deposición sobre los extremos más distanciados de una muestra de resina curada conformada a modo de paralelepípedo con dimensiones de 35 x 10 x 3 mm (véase la referencia numérica 10 de la figura 1). Esta muestra se menciona en lo que sigue como “muestra A”.

Ejemplo 2

Se preparó otra muestra de DGENA+DDS mediante procedimientos totalmente similares a los que se han descrito en el Ejemplo 1, salvo por el hecho de que no contenía ningún nanotubo de carbono (muestra B). Las muestras A y B fueron sometidas a pruebas de absorción en agua a una temperatura constante de 25 ºC. El contenido de agua se ha mostrado en la figura 2 como una función de la raíz cuadrada del tiempo de inmersión dividido por el espesor de la muestra (d).

Los resultados del experimento muestran que la presencia de nanotubos de carbono en la matriz de polímero no cambia sustancialmente la velocidad de difusión ni el porcentaje de agua absorbida. Este resultado demuestra, por lo tanto, que es posible añadir nanotubos de carbono solamente a una porción de un artículo fabricado con material polímero, con el fin de realizar mediciones del contenido de humedad que sean válidas para el producto completo.

Ejemplo 3

Dos ejemplos de muestra A, preparados según se ha explicado en el Ejemplo 1, fueron sometidos a pruebas de absorción de agua exponiéndolos a entornos mantenidos a una actividad acuosa constante.

En particular, una muestra A1 fue mantenida en agua líquida a una temperatura constante de 25 ºC. Una muestra A2 fue mantenida en un entorno con una actividad de 0,68 creada usando una solución saturada de $CuCl_2$ (en otras palabras, disolviendo 720 gramos de esta sal en 1 litro de agua destilada). El ambiente del contenedor hermetizado, en el que se había dispuesto la muestra y la solución saturada, fue desgasificado con el fin de establecer una tensión de vapor del gua de la solución saturada correspondiente a una actividad acuosa de 0,68.

Las dos muestras A1 y A2 fueron usadas a continuación para cerrar un circuito eléctrico que comprende (figura 1) un generador 14 que proporciona una tensión de 10 voltios, y un amperímetro 16 de tipo Keithley 2400. La figura 3 muestra la variación de la resistencia eléctrica normalizada en las muestras A1 y A2 como una función del contenido de humedad absorbida.

Se puede apreciar que la resistencia eléctrica normalizada varía de una forma completamente lineal con la variación del contenido de humedad y puede por lo tanto ser usada para hacer mediciones de esta última. Este comportamiento es también completamente reproducible incluso después de muchos ciclos de absorción/desorción del agua.

De forma clara, siempre que se mantengan los principios de la invención, los detalles de construcción y las realizaciones pueden ser ampliamente modificados a partir de lo que se ha descrito únicamente a título de ejemplo, sin apartarse del ámbito de protección que se reivindica. En particular, de acuerdo con el tipo de aplicación que se requiera, es posible seleccionar de una manera óptima parámetros tales como el tipo y la funcionalización de los nanotubos de carbono, la porosidad del material, la presencia de otros componentes tales como aditivos y fibras de refuerzo, etc.

REIVINDICACIONES

1.- Método de medición del contenido de humedad de una matriz de polímero de resina epoxi en la que se han dispersado nanotubos de carbono para formar un material compuesto usado en aplicaciones estructurales en aeronáutica y que comprende a dichos nanotubos de carbono en un porcentaje en peso de 0,1 - 10%, incluyendo dicho método las etapas de:

- proporcionar un circuito eléctrico que comprende al menos un generador (14) de tensión, un amperímetro (16) y dos contactos eléctricos (12) asociados al material compuesto, de tal modo que el material compuesto cierra el circuito eléctrico, y

- usar la intensidad de corriente medida por el amperímetro para hallar los valores de dicho contenido de humedad.

2.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido de humedad está relacionado con la intensidad de corriente por medio de una relación de proporcionalidad lineal.

3.- Método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que el material compuesto comprende dicha matriz de polímero en un porcentaje en peso de aproximadamente el 50-99%, con preferencia aproximadamente el 50-80% o 60-99%, y de forma más preferente aproximadamente el 90-99% o 95-99%.

4.- Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material compuesto comprende dichos nanotubos de carbono en un porcentaje en peso de 0,1-5% o 0,5-10%, y con preferencia de 0,1-3% o 0,5-5%.

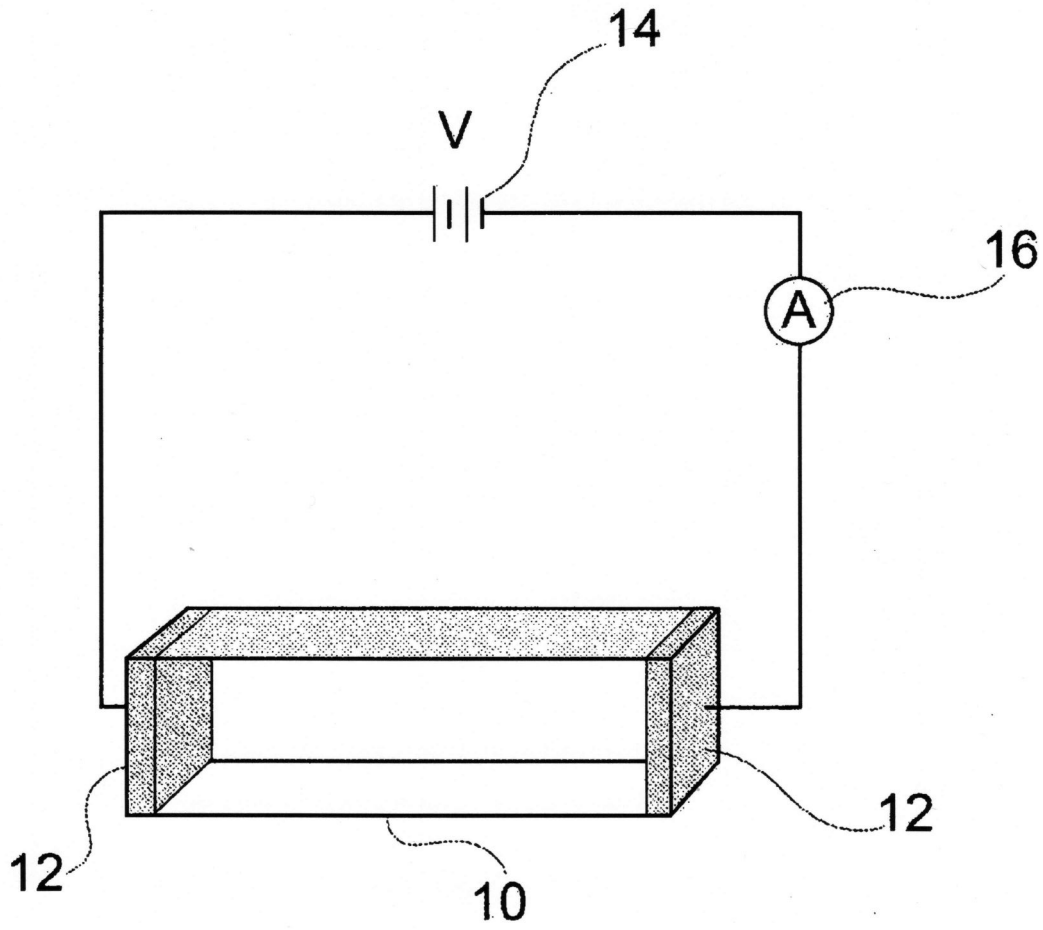
5.- Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho material compuesto comprende adicionalmente uno o más aditivos tales como antioxidantes, estabilizadores y plasticizadores y/o materiales de refuerzo tales como fibras de vidrio y fibras de carbono.

6.- Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichos nanotubos de carbono se eligen entre tipos de pared simple, multi-pared, quirales, zigzag, butaca, oxidizados, purificados y funcionalizados.

7.- Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichos nanotubos de carbono están dotados de un recubrimiento orgánico que mejora su dispersión en, y/o su adhesión a, la matriz de polímero.

8.- Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, el cual se lleva a cabo sobre un artículo formado completa o parcialmente por dicho material compuesto.

Fig.1



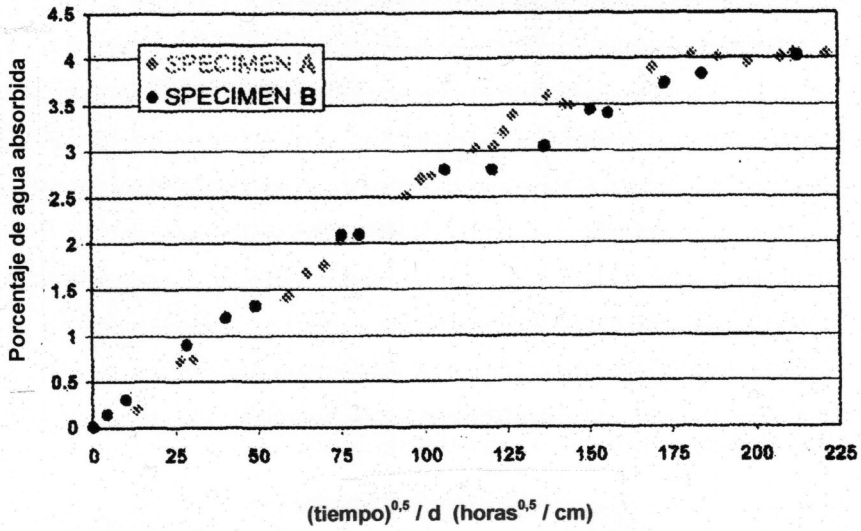

SPECIMEN A
SPECIMEN B
Porcentaje de agua absorbida
4.5
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0
25
50
75
100
125
150
175
200
225
(tiempo)0,5 / d (horas0,5 / cm)

Fig.2

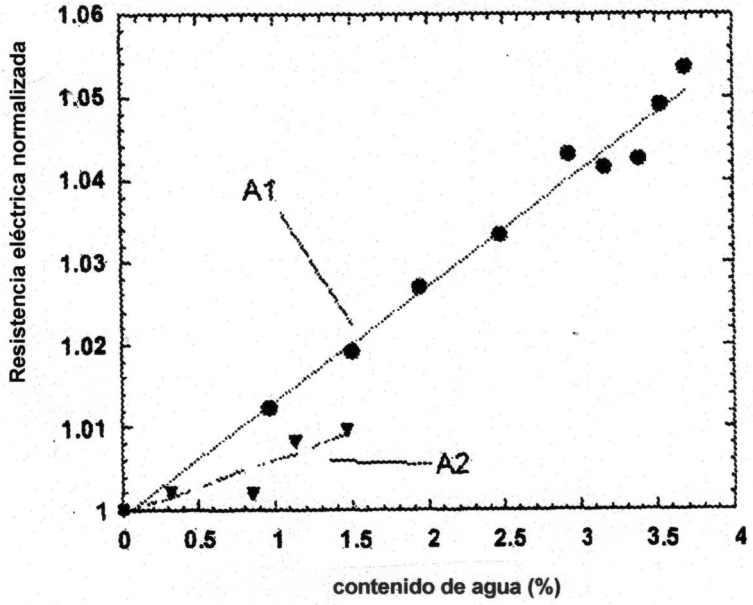

Resistencia eléctrica normalizada
1.06
1.05
1.04
1.03
1.02
1.01
1
A1
A2
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
contenido de agua (%)

Fig.3