

A. Toribio<sup>a</sup>, C. Salom<sup>a</sup>, M.G. Prolongo<sup>a</sup>, A.J. Martínez-Martínez<sup>a</sup>, S.G. Prolongo<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Dpto. Materiales y Producción Aeroespacial, E.T.S.I. Aeronáutica y del Espacio, Universidad Politécnica de Madrid

<sup>b</sup>Dpto. Materiales y Producción Aeroespacial, E.T.S.I. Aeronáutica y del Espacio, Universidad Politécnica de Madrid, España

## Efecto del contenido de entrecruzante y tipo de grafeno en las propiedades termo-mecánicas de nanocompuestos

### RESUMEN

#### Historia del artículo:

Recibido 5 de Mayo 2017

En la versión revisada 5 de Mayo 2017

Aceptado 31 de Mayo 2017

Accesible online 21 de Junio 2017

#### Palabras clave:

Grafeno-epoxi

Entrecruzante

Propiedades termo-mecánicas

En este trabajo se estudia la influencia del tipo de grafeno (GNP) y de las diferentes proporciones agente entrecruzante (XB)-resina epoxi (LY), en las propiedades termo-mecánicas de nanocompuestos epoxi-grafeno (GNP). Se han preparado nanocompuestos epoxi/GNP utilizando dos tipos de grafenos diferentes: uno no funcionalizado (GNP<sub>n</sub>) y un grafeno amino funcionalizado (GNP<sub>NH2</sub>). El contenido de grafeno ha sido 6% y 10% en peso. Se han determinado las propiedades termo-mecánicas del termoestable LY-XB y de los nanocompuestos a través del análisis térmico mecánico dinámico y de ensayos a tracción en máquina universal de ensayos. El módulo de almacenamiento en la zona elastomérica y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del termoestable LY-XB y de los nanocompuestos presentan valores máximos para relaciones ligeramente ricas en amina. La adición de grafeno aumenta notablemente el módulo elástico de los nanocompuestos en comparación con el termoestable LY-XB, tanto en la zona vítrea ( $T < T_g$ ) como en la zona elastomérica ( $T > T_g$ ). El termoestable LY-XB muestra la mejor resistencia y tenacidad para la relación estequiométrica XB/LY. Con la adición de grafeno se obtienen materiales más rígidos pero más frágiles.

## Effect of the cross-linker content and type of graphene on the thermo-mechanical properties of nanocomposites

### ABSTRACT

#### Keywords:

Graphene-epoxy

Cross-linker

Thermo-mechanical properties

In this paper we study the influence of the type of graphene (GNP) and the different ratios of the crosslinking agent (XB)-resin epoxy (LY) on the thermo-mechanical properties of epoxy-graphene nanocomposites (GNP). Epoxy/GNP nanocomposites have been prepared using two different types of graphene: one non-functionalized (GNP<sub>n</sub>) and one amino functionalized graphene (GNP<sub>NH2</sub>). The content of graphene has been 6% and 10% by weight. The thermo-mechanical properties of the LY-XB thermoset and the nanocomposites have been determined through dynamic mechanical thermal analysis and tensile tests in a universal testing machine. The glass transition temperature and the storage modulus in the elastomeric zone ( $T > T_g$ ) of the thermoset LY-XB and the nanocomposites have maximum values for slightly rich amine content. The addition of graphene significantly increases the elastic modulus of the nanocomposites compared to the neat epoxy thermoset (LY-XB), both in the vitreous region ( $T < T_g$ ) and in the elastomeric region ( $T > T_g$ ). The thermoset LY-XB shows the best strength and toughness for the stoichiometric ratio XB/LY. The addition of graphene leads to more rigid but more fragile materials.

## 1 Introducción

Las nanoláminas de grafeno (GNP) por su alto módulo elástico (1TPa) son buenos refuerzos para formar nanocompuestos de matriz polimérica, con buenas propiedades mecánicas y alta estabilidad térmica. La mejora de las propiedades mecánicas se consigue con una alta adhesión interfacial que permita una buena transferencia de tensión matriz-refuerzo. Esto puede lograrse mediante la introducción de enlaces covalentes entre la matriz y las nanoláminas de grafeno.

Por otro lado es bien sabido que la estequiometría, es un factor importante en la determinación de la estructura y propiedades del polímero termoestable, en concreto, para los sistemas epoxídicos con poliaminas como agente de reticulación, la estequiometría se refiere a la relación de grupos epoxídicos respecto a los hidrogenos amino ( $r = \text{moles de H amino} / \text{moles de grupos epoxi}$ ). La composición estequiométrica ( $r=1$ ) es la que presenta mayor densidad de reticulación [1,2].

En este trabajo se han utilizado como modificadores de las matrices epoxídicas nano-láminas de grafeno: sin funcionalizar ( $\text{GNP}_n$ ) y funcionalizado ( $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$ ) este último queda anclado a la matriz por enlaces covalentes. Se han estudiado diferentes relaciones entrecruzante/resina manteniendo el contenido de grafeno en el 6% en peso con el grafeno  $\text{GNP}_n$  y el 6% y 10% con el grafeno  $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$ . Se han determinado las propiedades termo-mecánicas para estudiar la influencia de los tipos de grafeno en la  $T_g$  y en el módulo de almacenamiento en la zona vítrea y elastomérica del nanocompuestos. Los ensayos mecánicos a tracción a temperatura ambiente han permitido comparar la rigidez, resistencia mecánica y fragilidad de los nanocompuestos con las del termoestable LY-XB.

Experimental

### 1.1 Materiales

La resina epoxi utilizada es Araldite LY556 de base diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA). La amina aromática usada como agente de curado es Araldite XB3473. Ambos reactivos han sido suministrados por Huntsman. El grafeno funcionalizado con 0,5% en peso de grupos amino ( $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$ ) ha sido suministrado por Cheap-Tubes y los grafenos sin funcionalizar ( $\text{GNP}_n$ ). Las nano-láminas de  $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$  tienen dimensiones similares al  $\text{GNP}_n$  (longitud lateral de  $\sim 1\text{-}5\mu\text{m}$  y espesor  $\sim 4\text{ nm}$ ). Se han preparado nanocompuestos conteniendo 6% y 10% en peso de grafeno. En ellos se han utilizado diferentes relaciones de entrecruzante y resina epoxi: gramos XB/gramos LY = 18/100, 21/100, 23/100, 25/100 y 28/100, que equivalen a relaciones molares (hidrógenos amino/ grupos epoxi) =  $r = 0.78, 0.91, 1.00, 1.09$  y  $1.22$ .

### 1.2 Técnicas experimentales

El estudio por DMTA se realizó en modo de flexión en doble voladizo con un instrumento DMTAV Rheometric Scientific. Las medidas se efectuaron a 1, 2, 5, 10 y 50Hz, con rampa de temperatura de 30°C a 220°C a 2°C/min. La variación del módulo de almacenamiento ( $E'$ ), del módulo de pérdida ( $E''$ ) y de la tangente de pérdida ( $\tan\delta$ ) con la temperatura se registró para cada frecuencia. Los máximos en las curvas  $\tan\delta$ -

temperatura se asocian a la relajación- $\alpha$  relacionada con la transición vítrea.

Las propiedades mecánicas se han obtenido en una máquina universal de ensayos MTS QTest 2L model MTS de 2 kN con extensómetro (model 63411F-54). Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente (22°C). Las probetas ( $140 \times 10 \times 1.8\text{ mm}^3$ ) se cargaron a una velocidad constante de  $1\text{ mm min}^{-1}$  hasta fractura. Se determinaron las curvas tensión-deformación de al menos 6 probetas de cada composición para obtener un valor promedio de las propiedades mecánicas: módulo de tracción, resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura y tenacidad (área bajo la curva de esfuerzo-deformación).

## 2 Resultados y Discusión

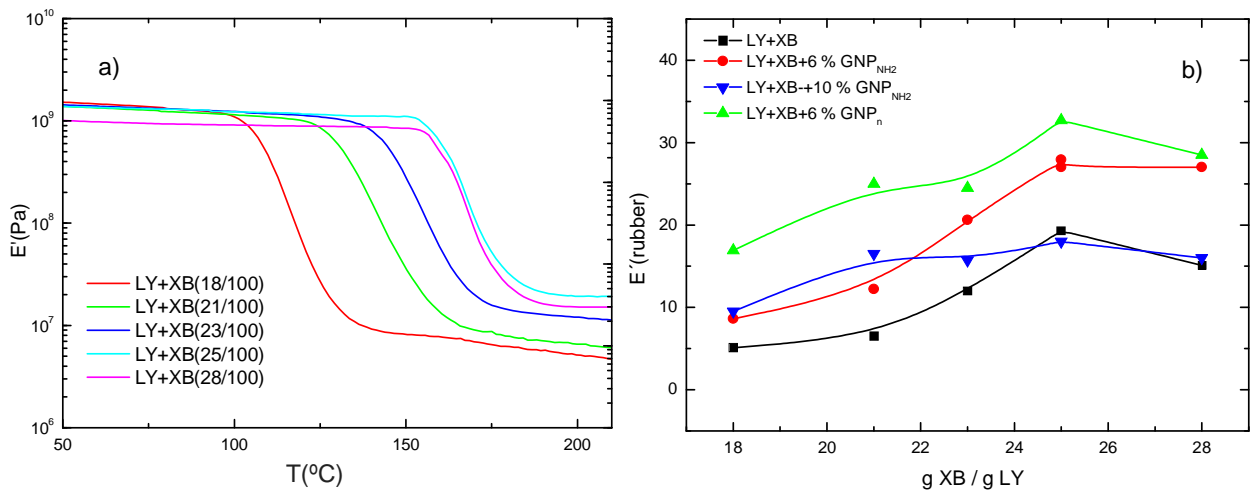
### 2.1 Módulo de almacenamiento de LY-XB y de los nanocompuestos

Los nanocompuestos LY-XB-GNP y el termoestable LY-XB con diferentes estequiometrías, han sido estudiados por DMTA. En la Figura 1a se muestra la variación del módulo de almacenamiento  $E'$  con la temperatura, de LY-XB. Se observa que en la zona vítrea el valor de  $E'$  no cambia sensiblemente con la estequiometría, correspondiendo el menor valor a la relación XB/LY=28/100, es decir la composición más enriquecida en amina ( $r > 1$ ). Sin embargo en la zona elastomérica hay un aumento notorio del módulo hasta el valor máximo correspondiente a la relación XB/LY=25/100 indicando para dicha relación la mayor densidad de entrecruzamiento de la red formada y la mayor  $T_g$ .

La dependencia de  $E'$  con la temperatura según las diferentes estequiometrías, para los nanocompuestos LY-XB-GNP, presenta un comportamiento similar al del termoestable LY-XB. La Figura 1b recoge las curvas de variación de  $E'$  en la zona elastomérica (200°C) con la estequiometría, para los diferentes sistemas estudiados. Se observa que, a excepción de los nanocompuestos con el 10% de  $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$  el módulo  $E'$  alcanza valores máximos para relaciones XB/LY correspondientes a 25/100 y 28/100, análogamente a lo observado para el termoestable LY-XB. Los nanocompuestos con 6% de grafeno presentan elevados incrementos de  $E'$  respecto al termoestable LY-XB para todos las estequiometrías estudiada ( $0.78 < r < 1.22$ ). Curiosamente los aumentos son mayores para  $\text{GNP}_n$  que para  $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$  especialmente para  $r < 1$ . Hay que destacar que si bien los grupos  $-\text{NH}_2$  de los  $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$  establecen enlaces covalentes con la matriz, simultáneamente se produce también un desajuste en la estequiometría que se enfatiza cuando hay exceso de epoxi (LY) es decir, defecto de grupos amino.

En cuanto al comportamiento que muestran los nanocompuestos con el 10% de  $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$  llama la atención que para  $r > 1$  no se encuentran aumentos de  $E'$  (elastomérico), este comportamiento vendría determinado por la gran cantidad de grupos amino presentes (tanto del XB como del  $\text{GNP}_{\text{NH}_2}$ ) como consecuencia, las redes que se generan son más imperfectas con menor grado de entrecruzamiento, traduciéndose en un menor módulo elastomérico de dichos nanocompuestos.



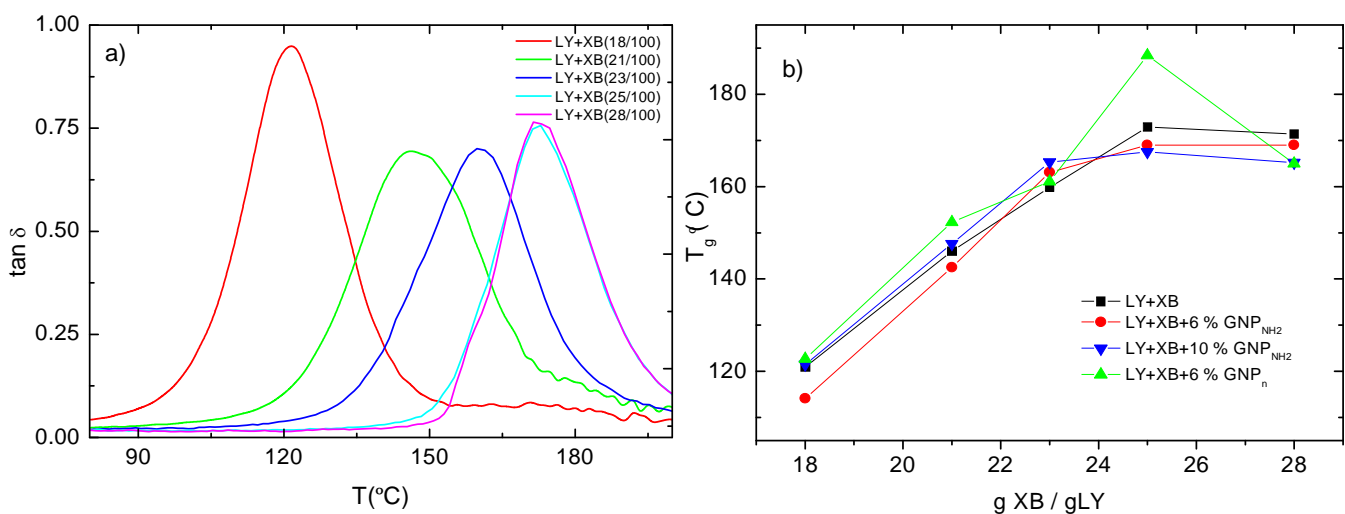


**Figura 1.** a) Variación de  $E'$  con la temperatura para LY-XB. b) Variación de  $E'$  (zona elastomérica) con la estequiometría para LY-XB y nanocompuestos.

## 2.2 Tangente de pérdidas de LY-XB y de los nanocompuestos

La Figura 2a ilustra como ejemplo, para el termoestable LY-XB, la dependencia con la temperatura del máximo de  $\tan \delta$  ( $T_g$ ) para las distintas estequiometrías. Se observa como la mayor temperatura alcanzada para  $\tan \delta$  corresponde a las composiciones 25:100 y 28:100 para LY-XB. La composición 25:100 corresponde a la formación de las redes más entrecruzadas como se comprobó anteriormente, con el estudio calorimétrico. La temperatura de transición vítrea de un termoestable está significativamente afectada por las variaciones en la relación entrecruzante-resina [1-5]. Un comportamiento similar se observa para los nanocompuestos como muestra la Figura 2b.

Cabe comentar que los valores del máximo de  $\tan \delta$  de los nanocompuestos son próximos a los del termoestable LY-XB, para las distintas estequiometrías y que los valores máximos se alcanzan para la relación 25:100. Esta tendencia que muestran los resultados de DMTA es concordante con los resultados calorimétricos encontrados cuando las muestras han sido curadas en horno. Ello conduce a concluir a que ni el tipo de grafeno ni la proporción del mismo en el nanocompuesto, parecen tener significativa influencia en los valores de la temperatura de transición vítrea de los nanocompuestos estudiados en relación al termoestable LY-XB.



**Figura 2.** a) Dependencia de  $\tan \delta$  con la temperatura, para LY-XB según distintas estequiometrías; b) Dependencia con la estequiometría del máximo de  $\tan \delta$  para LY-XB y LY-XB-GNP.



### 2.3 Propiedades mecánicas de LY-XB y de los nanocompuestos

Se han obtenido las curvas tensión-deformación de termoestable epoxi y de los nanocompuestos LY-XB-GNP en función de la estequiometría XB:LY. En la Figura 3 se muestran las correspondientes al termoestable puro LY:XB, observándose una disminución del módulo elástico a medida que el contenido de entrecruzante aumenta. Este comportamiento del módulo vítreo es completamente opuesto al del módulo en la zona elastomérica (Figura 1b) y está bien referenciado en la bibliografía [3,5]. Se atribuye al bajo empaquetamiento molecular para las muestras más entrecruzadas. La muestra más entrecruzada es la de composición estequiométrica, por lo tanto es la menos empaquetada. Por otro lado, de las muestras con composiciones no estequiométricas, las ricas en entrecruzante están menos empaquetadas que las muestras pobres en entrecruzante. Además es conocido que la influencia de la relajación  $\beta$  del termoestable LY-XB se minimiza en sistemas no estequiométricos [6]. Por otra parte con la relación XB:LY, 23:100, el termoestable LY-XB adquiere la mayor resistencia y tenacidad.

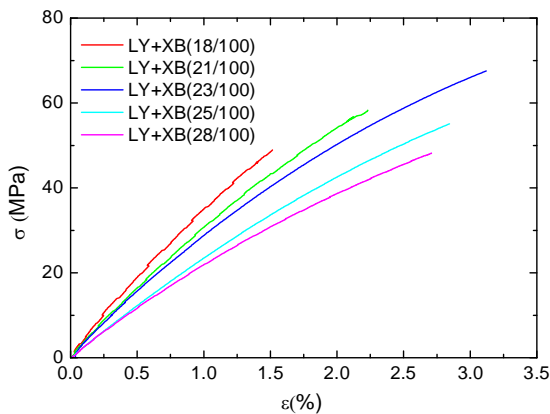


Figura 3. Curvas  $\sigma$ - $\epsilon$ , para LY-XB con distintas estequiometrías

En la Figura 4 se han representado para la composición XB:LY 23:100, las curvas tensión-deformación de LY-XB y de los nanocompuestos: LY-XB-6% GNP<sub>NH2</sub> y LY-XB-6% GNP<sub>n</sub>. De dichas curvas se desprende que los nanocompuestos tienen módulo más alto que el correspondiente a la matriz LY-XB.

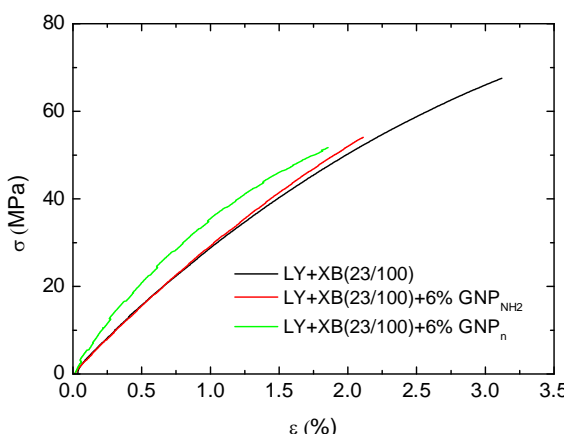


Figura 4. Curvas  $\sigma$ - $\epsilon$ , para LY-XB y nanocompuestos con relación XB:LY= 23/100

En la Tabla 1 se comparan las propiedades mecánicas del termoestable puro y de los nanocompuestos conteniendo 6% en peso de los dos tipos de grafeno utilizados. La mejora en el módulo se puede atribuir al alto módulo de la nanoláminas de grafeno. Otros autores [7] han reportado una variación análoga del módulo elástico de nanocompuestos de epoxi/grafeno no funcionalizado con un grafeno similar a GNP<sub>n</sub>. En nuestro caso el nanocompuesto reforzado con 6% GNP<sub>n</sub> muestra  $\approx 28\%$  de aumento del módulo de elasticidad mientras que el módulo elástico de LY-XB-6% GNP<sub>NH2</sub> sólo supone un 12% de aumento. El desequilibrio estequiométrico originado por la reacción de los grupos amino de GNP<sub>NH2</sub> y la matriz LY-XB daría lugar a redes que corresponderían a relaciones XB:LY, superiores a la original 23:100, lo que explicaría el menor módulo de los nanocompuestos LY-XB-6% GNP<sub>NH2</sub> en relación a los nanocompuestos LY-XB-6% GNP<sub>n</sub>. Sin embargo los nanocompuestos presentan valores de la resistencia y deformaciones a rotura inferiores al termoestable LY-XB puro, lo que se traduce en menor tenacidad.

Tabla 1. Propiedades mecánicas de LY-XB y de LY-XB 6% GNP

Muestra	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{tot}}$ (%)	$E$ (GPa)	Tenacidad (MJ/m <sup>3</sup> )
LY-XB	67±6	3.0±0.3	3.0±0.2	1.10±0.15
LY-XB-6%GNP <sub>NH2</sub>	54±4	2.1±0.2	3.3±0.2	0.68±0.09
LY-XB-6%GNP <sub>n</sub>	45±4	1.7±0.2	4.2±0.3	0.48±0.06

### 3 Conclusiones

- En la zona elastomérica el módulo de almacenamiento  $E'$  del termoestable LY-XB muestra un valor máximo para la relación entrecruzante/resina= 25/100 indicando que esta composición es la de mayor densidad de entrecruzamiento.
- En la zona elastomérica todos los nanocompuestos presentan valores de  $E'$  superiores al del termoestable LY-XB. Todos los nanocompuestos presentan un máximo en  $E'$  para la relación entrecruzante/resina= 25/100.
- Tanto en el termoestable LY-XB como en los nanocompuestos los valores máximos de  $T_g$  (temperatura de  $(\tan\delta)_{\max}$ ) corresponden a las relaciones 25/100 y 28/100.
- El termoestable LY-XB muestra la mejor resistencia y tenacidad para la relación entrecruzante/resina= 23/100.
- La adición de grafeno aumenta notablemente el módulo de Young de los nanocompuestos LY-XB-GNP respecto al termoestable LY-XB.
- Los nanocompuestos de matriz LY-XB con grafeno funcionalizado y sin funcionalizar conducen a materiales más rígidos pero a su vez más frágiles. La presencia de agregados de nanoláminas de grafeno reduce la resistencia



de los nanocompuestos.

## Agradecimientos

Se agradece la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad de España (Proyectos: MAT2013-46695-C3 y MAT2016-78825-C2)

## Referencias

- [1] G.R. Palmese, R.L. McCullough. *J. Applied Polymer Science* **46**, pág.1863-73 (1992)
- [2] C.I. Vallo, P.M. Frontini, R.J.J. Williams. *J. Polymer Science Part B* **29**, pág.1503-1511 (1991).
- [3] F. Meyer, G. Sanz, A. Eceiza, I. Mondragón, J. Mijovic. *Polymer* **36**, pág.1407-1414 (1995).
- [4] Y. F. Li, M. Z. Xiao, Z. Wu, K Peng, C. M. Han, W Xiang, J. Y. Dai. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* **137**, pág.1-8 (2016).
- [5] M.A. García del Cid, M.G. Prolongo, C. Salom, C. Arribas, M. Sánchez-Cabezudo, R. M. Masegosa., J. *Thermal Analysis and Calorimetry* **108**, pág. 741-749 (2012).
- [6] M. Munz, H. Sturm, W. Stark. *Polymer* **46**, pág. 9097-9112 (2005).
- [7] A. Yasmin, I. Daniel. *Polymer* **45**, pág.. 8211–8219 (2004).

